

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 483**

51 Int. Cl.:

H01M 2/10 (2006.01)

H01M 10/653 (2014.01)

H01M 2/02 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2011 E 11169991 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2403050**

54 Título: **Batería de generadores electroquímicos que comprenden una espuma como material de llenado entre los generadores**

30 Prioridad:

02.07.2010 FR 1055366

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.11.2018

73 Titular/es:

**SAFT (100.0%)
12, rue Sadi Carnot
93170 Bagnolet, FR**

72 Inventor/es:

**RABAUD, OLIVIER;
NARBONNE, ALEXANDRE y
TURBE, BENOÏT**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 688 483 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Batería de generadores electroquímicos que comprenden una espuma como material de llenado entre los generadores

5

CAMPO TÉCNICO

[0001] El campo técnico al que se refiere la intervención es el de las baterías de generadores electroquímicos de tipo de iones de litio. La invención también se refiere a la protección de generadores electroquímicos de litio contra el embalamiento térmico.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

[0002] Un generador electroquímico es un dispositivo para generar electricidad en el que la energía química se convierte en energía eléctrica. La energía química consiste en compuestos electroquímicamente activos depositados en al menos una cara del electrodo dispuesta en el generador electroquímico. La energía eléctrica se produce por reacciones electroquímicas durante la descarga del generador electroquímico. Los electrodos, dispuestos en un recipiente, están conectados eléctricamente a terminales de salida de corriente que proporcionan continuidad eléctrica entre los electrodos y un consumidor eléctrico al que está asociado el generador electroquímico. Los terminales de salida de corriente positiva y negativa se pueden unir a las paredes de los lados opuestos del recipiente del generador electroquímico o en la pared de la misma cara del recipiente.

15

20

[0003] Varios generadores electroquímicos pueden conectarse entre sí en serie o en paralelo en función de la tensión nominal de funcionamiento de la carga eléctrica y la cantidad de energía que está destinada a proporcionar al consumidor. Los generadores electroquímicos se colocan luego en una carcasa común y generalmente denotan la totalidad de la carcasa y la pluralidad de generadores electroquímicos que contiene mediante el término batería. En aras de la conveniencia de la conexión eléctrica entre generadores electroquímicos colocados en una batería, los terminales de salida de corriente positiva y negativa a menudo se fijan en la pared de la misma cara del recipiente.

25

[0004] Una anomalía en el funcionamiento de la batería puede ser causada por el mal funcionamiento de una de las células electroquímicas (cortocircuito, sobrecarga...) o por una perturbación externa (shock, elevación de temperatura, etc.) o por una falla del sistema electrónico que controla el estado de carga u otros parámetros de los generadores de batería.

30

[0005] Por ejemplo, cuando un generador electroquímico de litio está sobrecargado, su temperatura aumenta. El aumento de la temperatura provoca un aumento en la corriente de carga, lo que aumenta aún más la temperatura. Si el generador no tiene un sistema de enfriamiento suficiente para evacuar el calor emitido, se encuentra en una situación de embalamiento térmico: el aumento de la temperatura es suministrado por el propio generador. El aumento descontrolado de la temperatura del generador provoca la generación de gases y su expansión dentro del recipiente del generador. Esta expansión puede conducir a un aumento de la presión interna en el generador, que abrirá el sistema de seguridad de evacuación de gases. En el caso de la liberación de gases calientes, cuya temperatura puede alcanzar los 650°C, estos gases entran en contacto con los otros generadores de la batería. Existe el riesgo de que el fenómeno de fuga térmica se extienda a todos los generadores de la batería, lo que lleva a la destrucción total de la batería. Este riesgo es particularmente importante en el caso de los generadores de iones de litio.

35

40

45

[0006] GB 938359 da a conocer una batería electroquímica que comprende una carcasa en la que está dispuesta una pluralidad de generadores electroquímicos. El mantenimiento de los generadores se garantiza mediante el uso de una espuma de poliuretano que hace posible el espacio entre los generadores electroquímicos.

50

[0007] El documento CN 101106185 describe una batería de generadores de iones de litio electroquímicos en los que el espacio entre los generadores electroquímicos se llena con un material ignífugo. Este documento no revela la forma en que se utiliza este material. En particular, no revela el uso del material en forma de espuma.

55

[0008] El documento JP 04-002043 describe un generador electroquímico alojado en una carcasa. Este generador está rodeado por una espuma de poliuretano. La espuma de poliuretano se usa para evitar que la humedad ingrese al generador. También es un material de relleno ligero.

[0009] El documento JP 07-296786 describe una carcasa que encierra una pluralidad de generadores electroquímicos. En esta carcasa hay una placa de circuito impresa con terminales de corriente, un portafusibles y un soporte de termistor. La carcasa está cubierta con espuma de poliuretano, lo que le da a la carcasa una mayor resistencia a los impactos.

60

[0010] El documento JP 11-210982 divulga un generador electroquímico cubierto con un material de aislamiento térmico. Este material comprende una capa de un material de refuerzo tal como una lámina de polivinilo y una espuma de poliuretano retardada por la llama. Esto evita una disminución en el rendimiento eléctrico del generador

65

electroquímico cuando se expone a temperaturas de hasta -30°C.

5 **[0011]** El documento JP 62-211854 divulga un generador de litio de tamaño de botón dispuesto en una carcasa. El poliuretano se utiliza como un material de relleno entre el generador y la carcasa para evitar la entrada de humedad en el generador y así aumentar la vida útil del generador.

10 **[0012]** El documento JP 2006-324014 describe un sellante de poliuretano para un generador de tamaño de paralelepípedo. Este sellador tiene una buena adhesión a la bandeja del generador, buena resistencia a los electrolitos y buena resistencia térmica.

15 **[0013]** Los documentos US 3.269.865 y CA 767.207 describen un generador un ácido de plomo, en el que una espuma de poliuretano se utiliza para llenar el espacio que queda entre la parte inferior del tanque de generador y el haz electroquímico. La espuma de poliuretano hace que el generador sea resistente a la vibración.

20 **[0014]** El documento JP 09-120812 describe una batería de generadores electroquímicos en los que las partes superior, inferior y periférica de los generadores están cubiertas con una espuma de resina acrílica. Esta espuma absorbe las vibraciones y/o impactos que vienen del exterior.

25 **[0015]** El documento JP 2006-339017 describe una batería de generador de litio en la que el espacio entre los generadores se llena con un material plástico que tiene una conductividad térmica de entre 0,05 W/mK y 3 W/mK. El material plástico permite evitar la propagación de la fuga térmica de un generador al generador cercano. No se describe el uso de un material plástico en forma de espuma.

30 **[0016]** En el documento KR 2004-0105338 da a conocer un generador de litio que comprende un suministro de agente de extinción para la prevención de la combustión del generador cuando la presión dentro del mismo excede de un valor nominal.

35 **[0017]** El documento US 2007/0259258 da a conocer una batería de generadores de litio en el que los generadores están apilados uno sobre el otro y el mantenimiento de esta pila es proporcionado por un revestimiento con una espuma de poliuretano. También se describe una realización en la que se insertan aletas de refrigeración entre dos generadores.

40 **[0018]** El documento DE 202005010708 describe un generador electroquímico de inicio por ácido de plomo y una célula electroquímica para su uso industrial en donde la bandeja contiene una espuma de plástico, tal como el polipropileno o policloruro de polivinilo, que tienen poros cerrados.

45 **[0019]** El documento JP 2002-231297 divulga una batería de generadores de litio conectados en paralelo. Los electrodos positivos de cada uno de los generadores están conectados entre sí a un colector de corriente positivo. De manera similar, los electrodos negativos de cada uno de los generadores están conectados entre sí a un colector de corriente negativo. Una espuma de plástico está dispuesta en la parte inferior de la bandeja de la batería y en la pared interna de la tapa. Esta disposición de la espuma permite evitar la rotura de los electrodos.

50 **[0020]** El documento EP-A-0676818 da a conocer un envase protector para una célula electroquímica contra variaciones de temperatura. Esta bandeja contiene un segundo tanque hecho de material aislante hecho de espuma de poliuretano. Este segundo tanque rodea el generador electroquímico.

55 **[0021]** El documento US 5.352.454 da a conocer un generador de ácido de plomo en el que la porción del material activo de electrodo sin recubrir y los colectores de corriente están incrustados en una espuma de poliuretano cuyos poros están abiertos. Esta espuma llena el espacio entre la parte superior del paquete electroquímico y la cubierta del generador. Los poros de la espuma constituyen un conjunto de pequeños volúmenes que se comunican entre sí y pueden contener los gases emitidos en caso de una sobrecarga del generador electroquímico, como el hidrógeno. Esto reduce el volumen de gas que puede incendiarse y provocar la explosión del generador.

60 **[0022]** El documento US 4.418.127 da a conocer una batería que comprende una carcasa, generadores electroquímicos alojados en la carcasa. Una espuma sintáctica está dispuesta alrededor del recipiente de los generadores. La carcasa de la batería incluye respiraderos ubicados encima de los generadores y destinados a conducir a un purificador químico a cualquier gas emitido por los generadores.

65 **[0023]** El documento WO 2010/040363 describe una batería para un vehículo eléctrico o híbrido, que comprende un tronco que aloja varios generadores electroquímicos de tecnología de iones de litio. Una espuma conductora de calor está dispuesta entre generadores electroquímicos adyacentes. Permite una disipación del calor. La espuma puede ser porosidad abierta o cerrada. Los poros cerrados de la espuma pueden contener un gas inerte. En caso de elevación de la temperatura de uno de los generadores electroquímicos y riesgo de incendio, este gas inerte es liberado por los poros de la espuma y tiene un efecto de extinción de incendios.

[0024] El documento DE 10 2007 063 174 A1 da a conocer una carcasa que aloja una pluralidad de generadores

electroquímicos. Estos están separados por una espuma. Los generadores descansan en un plato conductor de calor. En caso de aumento de temperatura, los gases se evacúan a través de canales dispuestos a través del espesor de la placa conductora de calor.

5 **[0025]** El documento CA 1064575 describe un método para unir las dos hojas de un separador de tipo envolvente para un generador electroquímico. Se aplica una espuma de una resina polimérica, tal como una poliolefina, al borde de las dos hojas mantenidas una contra la otra en una mordaza.

10 **[0026]** Se está buscando un medio para combatir la propagación de un fenómeno de fuga térmica desde un generador a los otros generadores de la batería, en particular en el caso de generadores del tipo de ion de litio.

RESUMEN DE LA INVENCION

15 **[0027]** La invención se refiere a una batería (1) para generadores electroquímicos de litio que comprende:

- una carcasa (2);
- una pluralidad de generadores electroquímicos de litio (3, 3', 3'') alojados en el tronco, comprendiendo cada generador un recipiente (4); al menos un generador electroquímico que comprende un recipiente que tiene un extremo cerrado por una pared adelgazada (14) (13, 13', 13'') adaptado para ser desgarrado por una sobrepresión dentro del recipiente, siendo el recipiente de forma cilíndrica y teniendo el adelgazamiento una forma circular
- una espuma rígida ignífuga (10) con porosidad cerrada hecha de un material eléctrico aislante que llena el espacio entre la pared interna de la carcasa (11) y la superficie libre de la pared lateral (12) del recipiente de cada generador electroquímico, cubriendo dicha espuma la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada generador electroquímico en una longitud de al menos el 25% de la altura del recipiente, cubriendo dicha espuma el extremo cerrado en una superficie situada fuera de la forma circular, no estando enmascarado el adelgazamiento por la espuma, dicha espuma retiene su porosidad cerrada y su estructura rígida y sellada, incluso en el caso de un aumento brusco de la temperatura debido a un incendio y/o gases calientes, gases calientes que escapan en un volumen delimitado por el fondo del recipiente, el fondo de la carcasa y la espuma.

[0028] De acuerdo con una realización, la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada célula electroquímica es toda la superficie de la pared lateral del recipiente.

35 **[0029]** De acuerdo con una realización, la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada célula electroquímica es de 25% a 75%, preferiblemente de 40% a 60%, más preferiblemente de 45% a 55% de la superficie de la pared lateral del recipiente.

40 **[0030]** Según una realización, la carcasa comprende una pared interna que se ajusta a la forma de la pared lateral de al menos un recipiente, estando la pared interior de la carcasa en contacto con dicha pared lateral de dicho recipiente.

45 **[0031]** Según una realización, la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral (12) del recipiente de cada generador a una longitud que representa al menos el 50% de la altura del recipiente, más preferiblemente al menos 75% de la altura del recipiente y particularmente preferiblemente toda la altura del recipiente.

50 **[0032]** Según una realización, el recipiente es de forma cilíndrica y la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral del recipiente solamente sobre una parte entre la mitad de la altura del recipiente y el extremo del recipiente que se sitúa en la carcasa.

[0033] Según una realización, el recipiente es de forma cilíndrica y la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral del recipiente sólo en una porción entre la mitad de la altura del recipiente y el extremo del recipiente no basado en la carcasa.

55 **[0034]** De acuerdo con una realización, los generadores electroquímicos tienen una capacidad mayor que 5 Ah.

[0035] Según una realización, al menos un generador es del tipo de iones de litio.

[0036] Según una realización, el material aislante eléctrico es un plástico.

60 **[0037]** Según una realización, la espuma se hace de un material seleccionado de entre el grupo que comprende el poliuretano, epoxi, polietileno, melamina, poliéster, formofenol, poliestireno, silicona o una mezcla de los mismos.

65 **[0038]** Según una realización, la conductividad térmica de la espuma varía entre 0,02 y 1 W/mK, preferentemente entre 0,02 y 0,2 W/mK.

[0039] De acuerdo con una realización, la espuma comprende un compuesto retardante de llama seleccionado de entre el grupo que consiste en fosfato de tricloropropilo (TCPP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de etilo de dietilo (DEPP), un poliéter polioli bromado, anhídrido ftálico bromado, polifosfato de amonio, fósforo rojo encapsulado o una mezcla de los mismos.

5 **[0040]** Según una realización, la espuma comprende cargas seleccionadas del grupo que comprenden trihidrato de aluminio, carbonato de calcio, sulfato de bario, fibras de vidrio, fibras de carbono, melamina, negro de humo, óxido de silicio o una mezcla de éstos.

10 **[0041]** De acuerdo con una realización, la densidad de la espuma varía de 5 a 800 kg/m³.

[0042] De acuerdo con una realización, están dispuestos en la carcasa (2) de la batería:

- 15
- al menos una pestaña (16) que comprende una pluralidad de rebajes (76) capaces de ajustarse con una porción del recipiente de cada uno de los generadores y/o con una tapa (6) que cierra el recipiente de cada uno de los generadores ,
 - al menos una junta elastomérica (15) dispuesta en dicha pestaña, comprendiendo dicha junta una pluralidad de aberturas (75) que coinciden con los rebajes de la pestaña.

20 **[0043]** Preferiblemente, una primera brida se encaja con una porción del recipiente de cada uno de los generadores y una segunda brida se encaja con la tapa de cada uno de los generadores.

25 **[0044]** La invención está destinada más particularmente a ser aplicada a las baterías recargables de generadores electroquímicos de litio de los que algunos componentes son inflamables. La mejora de la seguridad del usuario es un imperativo en las áreas de vehículos eléctricos, telecomunicaciones y energías renovables.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0045]

30 La Figura 1 es una representación esquemática de una sección longitudinal de una batería (1) de acuerdo con la invención en la que el espacio entre la pared interna de la carcasa (11) y la pared lateral (12) del recipiente de cada generador electroquímico se llena con espuma plástica rígida ignífuga (10).

35 La Figura 2 es una representación esquemática de una vista de la cara superior de la batería que se muestra en la Figura 1.

La Figura 3 es una representación esquemática de la realización en la que la espuma (10) cubre la pared lateral (12) del recipiente solo en la parte inferior del recipiente.

La Figura 4 es una representación esquemática de la realización en la que la espuma (10) cubre la pared lateral (12) del recipiente solo en la parte superior del recipiente.

40 La Figura 5 representa un generador electroquímico (3) cuyo recipiente (4) tiene en su parte inferior un fondo que comprende un adelgazamiento (13, 13', 13'') que sirve como dispositivo de seguridad en caso de sobrepresión interna. La espuma (10) cubre una parte del fondo sobre una superficie fuera de la forma circular.

La Figura 6 muestra una vista superior de una batería de acuerdo con una realización de la invención.

45 La Figura 7 muestra una vista en despiece ordenado del paquete de acuerdo con una realización de la invención. El elemento 71 es un elemento resistente al fuego, por ejemplo una carcasa de cartón, el elemento 72 es una placa aislante eléctrica, el elemento 73 es un separador, el elemento 74 es un sistema de distribución eléctrica ("barra colectora"), el elemento 15 es una junta elastomérica que comprende una pluralidad de aberturas 75 y el elemento 16 es una pestaña que comprende una pluralidad de rebajes 76.

50 La Figura 8 muestra una vista superior de una junta de elastómero 15 fijada, por ejemplo, por medio de un adhesivo sobre una brida 16.

La Figura 9 muestra una esquematización del acoplamiento en lugar de los diversos elementos del paquete 91 en el tronco 2, antes de la inyección de la espuma.

55 La Figura 10 muestra una fotografía de una sección transversal, a lo largo de la longitud de los generadores, de una porción de batería en la que se muestran las áreas de sellado dentro de la batería. La zona 101 representa el sello entre la carcasa y el paquete. La zona 102 representa el sello circular (o anular) entre la brida y el recipiente del generador electroquímico.

DECLARACIÓN DE MODALIDAD DE REALIZACIÓN

60 **[0046]** La invención reside en el descubrimiento de que es posible luchar contra la propagación de fuego a otros generadores de la batería mediante el recubrimiento de la pared lateral del recipiente de cada generador de una espuma ignífuga de porosidad cerrada que consiste en un material aislante eléctrico. La espuma utilizada en la invención es rígida e ignífuga: conserva su porosidad cerrada así como su estructura rígida y estanca, incluso en caso de un aumento brusco de su temperatura debido a un incendio y/o gases calientes. Cuando se emite un gas por la apertura del recipiente de uno de los generadores, luego de una anomalía en el funcionamiento de la batería, la espuma plástica juega por un lado el papel del aislamiento térmico evitando que el calor emitido por el generador

defectuoso se propague a los generadores vecinos. Por otro lado, la porosidad cerrada de la espuma obliga a los gases calientes emitidos por el generador defectuoso a escapar de la batería mediante una apertura total o parcial de la carcasa debajo de los generadores. La porosidad cerrada de la espuma es una estructura porosa sellada para evitar que gases calientes o llamas circulen entre los generadores electroquímicos. Este efecto de "barrera" contra los gases calientes es inesperado con la espuma a medida que fluye desde la estructura sólida de un material de resina, como el utilizado en JP 2006-339017. La selección y la implementación de una espuma de porosidad cerrada permiten obtener este efecto de barrera. La espuma ayuda a combatir la propagación del calor fuera de control a otros generadores en la batería. La producción de una espuma de un material aislante eléctrico, por ejemplo un material plástico, hace posible obtener un material que tiene una conductividad térmica baja, que no es posible para un material plástico sólido. Además, la espuma generalmente tiene una densidad de menos de 800 kg/m³, lo que hace posible obtener un material aislante ligero. Según la invención, la espuma rígida ignífuga con porosidad cerrada hecha de un material eléctricamente aislante cubre la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada generador electroquímico. Por superficie libre se entiende la superficie de la pared lateral que no está en contacto con una pared de la carcasa. De acuerdo con la invención, la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada generador electroquímico en una longitud que representa al menos el 25% de la altura del recipiente.

[0047] No se describirá ahora con referencia a las Figuras 1 y 2, una batería de acuerdo con una realización de la invención. La Figura 1 muestra una batería (1) que comprende una carcasa (2) para recibir al menos dos generadores electroquímicos (3, 3', 3''). La carcasa puede comprender una cubierta (no mostrada).

[0048] Cada generador comprende un recipiente (4) que contiene:

- a) un paquete electroquímico, es decir, que consiste en la alternancia de electrodos positivos y negativos separados por un separador;
- b) un electrolito líquido.

[0049] El recipiente (4) es preferiblemente de forma cilíndrica, pero otros formatos se pueden contemplar como el formato paralelepípedo (prismático). El contenedor tiene una pared en uno de sus extremos que descansa en la parte inferior de la carcasa (5). El contenedor está cerrado en el extremo opuesto por una cubierta (6) que soporta el terminal actual (7, 8). Uno de los dos terminales (7) puede fijarse en la pared exterior de la cubierta y conectarse eléctricamente a la pared cilíndrica del contenedor. El otro terminal (8) puede fijarse a través de la cubierta y aislarse eléctricamente de la cubierta mediante un sello de plástico. La Figura 2 muestra que el generador (3') está conectado a los generadores vecinos (3 y 3'') a través de barras de metal (9, 9') que conectan cada terminal de salida del generador a la terminal salida de corriente de polaridad opuesta del generador vecino.

[0050] Según la invención, el contenedor de cada generador comprende una pared lateral (12) cuya superficie libre, es decir, sin contacto con la pared interior de la carcasa está cubierta con espuma de plástico retardante de la llama rígida (10) con porosidad cerrada. La espuma cubre la pared por una longitud de al menos el 25% de la altura del contenedor. En una realización preferida, la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral del recipiente en una longitud de al menos el 50% de la altura del recipiente, más preferiblemente al menos el 75% de la altura del recipiente, más preferiblemente al menos el 90% de la superficie del contenedor. En una realización aún más preferida, mostrada en la Figura 1, la espuma plástica cubre la pared lateral del recipiente de cada generador electroquímico a lo largo de la altura del recipiente. En este caso, se evita cualquier cortocircuito por contacto entre dos generadores. Esta realización ofrece un excelente aislamiento térmico así como un mejor efecto de barrera contra la propagación de gases calientes a los generadores cercanos. La espuma de plástico retardante de llama también llena el espacio entre la pared interna de la carcasa (11) y la pared lateral (12) del recipiente (4) de cada generador electroquímico.

[0051] Según una realización preferida ilustrada en la Figura 3, la espuma (10) se solapa con la pared lateral (12) del recipiente (4) sólo en su parte inferior, es decir, la parte del recipiente compuesto entre la altura media del recipiente y el extremo del recipiente descansando en la parte inferior (5) de la carcasa. Esta disposición de la espuma evita la propagación de gases cuando escapan por el fondo del recipiente. Se prefiere que los gases escapen por el fondo del recipiente. Con el fin de forzar la evacuación de los gases del fondo del recipiente, durante la fabricación del generador, la aminización se lleva a cabo en la pared del fondo del recipiente. Un generador que comprende tal adelgazamiento se muestra en la Figura 5. Este adelgazamiento (13, 13', 13'') constituye una zona de debilitamiento de la pared inferior del recipiente (14) que se rompe en caso de sobrepresión dentro del recipiente (4) y causa la liberación de los gases presentes en el recipiente. Este adelgazamiento es un dispositivo de seguridad para evitar que la presión interna del recipiente exceda un valor de umbral predeterminado. Tal generador también se describe en FR-B-2,873,495.

[0052] El recipiente es de forma cilíndrica en cuyo caso el adelgazamiento tiene una forma circular cuyo diámetro es menor que el diámetro del recipiente. La espuma cubre la parte inferior del recipiente situado en el exterior del círculo formado por adelgazamiento.

[0053] Sin embargo, hay que asegurarse de que el adelgazamiento no está blindado por la espuma, lo que podría

prevenir que el adelgazamiento se desgarre en caso de exceso de presión dentro del generador.

[0054] También es concebible, como se ilustra en la Figura 4, aplicar la espuma (10) en la parte superior del recipiente (4), es decir, la parte entre la mitad de la altura del recipiente y el final de los contenidos que no están en contacto con la carcasa. En general se trata del extremo (6) que soporta los terminales de salida (7, 8) de la corriente. También es concebible disponer la espuma tanto en la parte superior como en la parte inferior del recipiente. También es posible cubrir la pared lateral del recipiente de espuma sin que la espuma llegue a los extremos superior e inferior del recipiente.

[0055] En otra realización de la invención mostrada en la Figura 6, una porción de la pared lateral (12) de los recipientes se cubre con retardante de llama de la espuma rígida (10) a porosidad cerrada que consiste en un material aislante eléctrico, mientras que la parte que no está cubierta de espuma está en contacto con la pared interna de la carcasa (11). En este ejemplo, el área libre del recipiente de cada uno de los generadores es aproximadamente el 50% del área total de la pared lateral del recipiente. La pared interior de la carcasa coincide con la forma de los contenedores. La carcasa está hecha preferiblemente de plástico. Se puede fabricar mediante moldeo, lo que permite modificar la forma de la pared interna según el formato de los contenedores. Por ejemplo, los recipientes (4) ilustrados en la Figura 6 son de forma cilíndrica y la pared interna de la carcasa tiene rebajes en forma de medios tubos destinados a coincidir con la pared lateral cilíndrica del recipiente de cada uno de los generadores. Por un lado, la presencia de espuma entre dos generadores vecinos permite aislar uno de los generadores con respecto al otro. En caso de falla de uno de los generadores, los gases no se propagan al generador vecino. Por otro lado, la pared interna de la carcasa conforme a la forma de los contenedores permite fijar la posición de cada generador e inmovilizarlo en la carcasa. En el ejemplo de la Figura 6, la espuma cubre aproximadamente el 50% de la cara libre de la pared lateral del recipiente, pero son posibles otros porcentajes de solapamiento, tales como del 25% al 75%, del 40% al 60%, o de 45% a 55% del área total de la pared lateral del recipiente.

[0056] Análisis de sobrecarga de los generadores han demostrado que cuando se llena el espacio entre los generadores de espuma, la temperatura de los generadores limítrofes con el generador defectuoso no alcanza un valor crítico para la propagación de la fuga térmica cuando la temperatura del generador defectuoso cuyo sistema de seguridad se ha abierto bajo el efecto de la presión del gas, alcanza aproximadamente 650°C. Los generadores de iones de litio adyacentes al generador averiado no han sido dañados por un aumento en la temperatura. Esta falta de propagación del fenómeno de empaquetamiento térmico se ha logrado manteniendo características de la espuma, es decir, el mantenimiento de la porosidad cerrada, la rigidez y la estanqueidad.

[0057] Una carcasa de batería convencional contiene volúmenes de aire (vacíos) que varían de acuerdo con la presión externa. Para aplicaciones aeronáuticas, las variaciones de presión hacen que la carcasa se hinche y se desinflen. En la invención, el hecho de llenar volúmenes de aire con espuma rígida que no está sujeta a variaciones de presión, cancela estos fenómenos de inflación/deflación, limita la fatiga de la carcasa y evita la integración de los respiraderos.

[0058] Para llenar la espuma de espacios libres, se puede:

- a) utilizar una espuma que se expanda para llenar los huecos,
- b) utilizar un bloque de espuma o molde pre moldeado que simplemente se inserta en la carcasa en el momento del ensamblaje.

[0059] El uso de una espuma expandible en la batería hace que el llenado sea fácil a partir de una resina, que fluye únicamente por gravedad, lo que crea burbujas y causa problemas de llenado. El uso de una espuma expansible facilita su llenado porque la presión de hinchamiento empuja la espuma en todas las cavidades y grietas de la geometría que se va a llenar. Además, este método permite llenar todas las geometrías, lo que no permite el método de bloques prefabricados.

[0060] Se puede utilizar como material de espuma el poliuretano, epoxi, polietileno, siliconas, melamina, poliéster, formofenol y poliestireno, o una mezcla de los mismos, poliuretano, y la mezcla de poliuretano y se prefiere epoxi. Preferiblemente, la conductividad térmica de la espuma varía entre 0,02 y 1 W/mK.

[0061] Se describirá ahora la formación de una espuma plástica rígida de poliuretano. El poliuretano se produce haciendo reaccionar un diisocianato con un compuesto donador de hidrógeno. Los compuestos donantes de hidrógeno incluyen agua, alcoholes, aminas y ureas. Se puede hacer referencia a las páginas 113-122 de la edición de 2002 del libro The Polyurethanes Book, publicado por John Wiley and Sons.

[0062] La expansión de la resina de poliuretano para formar una espuma requiere el uso de un agente espumante. Diferentes formas de obtener la espuma:

- a) químicamente, es decir, reacción de agua sobre el isocianato que produce CO₂, que formará espuma en el poliuretano;

- b) físicamente, es decir, vaporización de un líquido de bajo punto de ebullición, por la acción del calor producido por la reacción exotérmica entre el isocianato y el compuesto donante de hidrógeno;
- c) por inyección de aire.

5 **[0063]** El canal físico se prefiere para la preparación de espumas rígidas. Los hidroclorofluorocarburos (HCFC), hidrofluorocarbonos (HFC) y los hidrocarburos (HC) se pueden utilizar como agentes espumantes. Son considerados como alternativas a los clorofluorocarburos (CFC) sospechosos de contribuir a la reducción de la capa de ozono estratosférico. Se puede hacer mención en el grupo hidrocarburo de clorofluorocarbonos (HCFC) de los siguientes compuestos: CHClF_2 (HCFC-22), CH_3CClF_2 (HCFC-142b), $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (HCFC-141b) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ClCH}_3$ (2-cloropropano). Puede hacerse mención en el Grupo de hidrofluorocarburos (HFC) de los siguientes compuestos: CH_2FCF_3 (HFC-134a), CHF_2CH_3 (HFC-152a), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC-245fa) y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-365 mfc). Puede hacerse mención en el grupo de hidrocarburos (HC) de los siguientes compuestos: iso-butano C_4H_{10} , iso-pentano C_5H_{12} , n-pentano $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ y ciclo-pentano $(\text{CH}_2)_5$. El uso de hidrocarburos requiere precauciones especiales debido a su alta inflamabilidad. Se puede hacer referencia a las páginas 131-134 de la edición de 2002 del libro "The polyurethanes book", publicado por John Wiley and Sons.

10 **[0064]** La espuma de poliuretano rígida se puede pre Pared mezclando metileno difenil nate diisocya- (MDI) o diisocyanato tolueno (TDI) con un polioli, agente espumante de los mencionados anteriormente, opcionalmente un retardante de llama catalizador y agua. Se puede usar un agente de reticulación tal como trietanolamina o glicerina para mejorar la rigidez de la espuma.

15 **[0065]** Espumas de poliuretano más rígidas se caracterizan por el tipo de células cerradas (porosidad cerrada). El porcentaje de células cerradas generalmente está entre 90 y 95%. Se pueden obtener células cerradas cuando la pared celular permanece intacta durante la etapa de formación de espuma. La pared no es destruida por la presión de los gases que se expanden en la célula. El aumento de temperatura en la mezcla de reacción juega un papel decisivo en el aumento de la presión interna de la célula. La expansión física de la resina como se describió anteriormente permite que la mezcla de reacción se enfríe por evaporación del líquido de bajo punto de ebullición. Por lo tanto, el aumento de la presión se produce en un momento en que la pared de las células se ha vuelto rígida. El uso de la ruta química da como resultado una temperatura más alta de la mezcla de reacción. Un aumento rápido de temperatura y presión que puede conducir a la destrucción de la pared celular. La formación de espuma rígida de poliuretano se describe con más detalle en las páginas 248-251 de la segunda edición del "Polyurethane Handbook" de Hanser Gardner.

20 **[0066]** El retardante de la llama incorporado a la espuma tiene el papel de reducir la cantidad de llamas y productos de combustión. Tiene un calor latente de alta transformación. Se puede elegir en el grupo que comprende el fosfato de tricloropropilo (TCPP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de etilo dietílico (DEPP), el fosfonato de dietilo bis (2-hidroxi-etilo) amino metilo, anhídrido ftálico bromado, dibromoneopentilglicol, poliéter polioli bromado, melamina, trihidrato de aluminio, polifosfato de amonio y fósforo rojo encapsulado. Un pirorretardante preferido es el fosfato de tricloropropilo (TCPP) porque contiene una cantidad significativa de fósforo y cloro. Está en forma de un líquido de baja viscosidad. Por lo tanto, es fácil de usar. El poliéter polioli bromado y el anhídrido ftálico cristalino contienen una gran cantidad de bromo. Se prefiere el fosfato de trietilo (PET) y el dietilfosfato de dietilo (DEEP) cuando está prohibido el uso de halógenos. El retardante de llama es típicamente del 3 al 10 por ciento de la espuma plástica.

25 **[0067]** La espuma rígida también puede contener materiales de relleno retardantes de llama tales como trihidrato de aluminio, carbonatos de sodio y potasio de calcio, sulfato de bario, fibras de vidrio, fibras de carbono, melamina, negro de carbón, óxido de silicio.

30 **[0068]** Se puede hacer referencia a las páginas 160-162 de la edición de 2002 del libro "The polyurethanes book", publicado por John Wiley and Sons, Ltd., así como las páginas 111-113 de la segunda edición de la libro titulado "Polyurethane Handbook" publicado por Hanser Gardner Publications para más detalles sobre retardantes de llama y rellenos.

35 **[0069]** La invención también se puede implementar utilizando una espuma de epoxi a partir de una resina epoxi. La resina epoxi puede obtenerse mezclando epiclorohidrina con bisfenol A. El agente espumante puede ser aire o un compuesto de bajo punto de ebullición, por ejemplo pentano. El agente espumante se agrega en una cantidad de entre 5 y 30% en peso de la resina epoxi. También es posible usar compuestos tales como bicarbonato de sodio y carbonato de calcio que en presencia de ácido liberan dióxido de carbono.

40 **[0070]** La invención también se puede implementar utilizando una espuma de poliestireno. Se puede usar butano, pentano, hexano y heptano como agente espumante. También es posible usar dióxido de carbono, nitrógeno, helio, metanol, argón y neón como agente de aire. El poliestireno se disuelve por determinados hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, y por determinados hidrocarburos alifáticos clorados, tales como cloruro de metileno, cloroformo y tetracloruro de carbono. Por lo tanto, estos compuestos no pueden usarse como agentes espumantes.

45 **[0071]** De acuerdo con una realización de la invención, está dispuesto en la carcasa al menos una junta de

elastómero 15 retenida, por ejemplo por medio de un adhesivo contra la superficie de una brida 16, que está en contacto con la parte inferior del recipiente del generador o con la tapa de los generadores.

5 **[0072]** La brida es una plantilla que ayuda a mantener en su lugar la pluralidad de células electroquímicas por la presencia de rebajes 76. Estos rebajes se encajan con (o están adaptados para recibir) una porción de la superficie del recipiente de tal modo que el fondo del recipiente o una tapa se utilizan para sellar el recipiente. Los rebajes se hicieron para adaptarse a la forma de la tapa del recipiente o a la forma del fondo del recipiente.

10 **[0073]** La junta elastomérica tiene una pluralidad de aberturas 75 cuyo borde coincide con el límite de un rebaje (Figura 8). Preferiblemente, la superficie de la abertura es más pequeña que el área definida por el límite del rebaje para permitir un buen sellado entre el recipiente y la junta elastomérica. Debido a su alta capacidad de deformación, la junta elastomérica permite llenar cualquier espacio dentro de un conjunto mecánico. El conjunto que comprende los diversos elementos constituye un volumen cerrado en el que se inyecta la espuma.

15 **[0074]** El espaciador 73 es un miembro para llenar el espacio vacío entre los generadores electroquímicos. Ayuda a fortalecer la rigidez de la batería.

[0075] Un paquete (Figura 7) está constituido por el conjunto de:

- 20
- la pluralidad de generadores electroquímicos,
 - los elementos de retención de la pluralidad de generadores electroquímicos en la carcasa (bridas, juntas elastoméricas, espaciadores),
 - los elementos de aislamiento eléctrico y térmico (cartón incombustible, placa aislante),
 - elementos de conexión eléctrica (conexiones de alimentación y conexiones para gestionar los parámetros
- 25 de funcionamiento de la batería).

[0076] Los generadores electroquímicos de contacto de inserción en las bridas a través de juntas elastoméricas permiten tener un contacto anular sobre toda la superficie de los generadores electroquímicos. Por lo tanto, los espacios libres posibles entre el generador y la brida son limitados, como se ilustra por las zonas de sellado 102 de la Figura 10. Se obtiene un conjunto hermético en virtud de la introducción de una junta elastomérica y una brida al final de cada generador electroquímico.

30

[0077] Además, la junta elastomérica fijada a una brida genera un labio que sobresale de la brida que entra en contacto con la carcasa y garantiza la ausencia de juego, como se ilustra por la zona de sellado 101 de la Figura 10, entre el paquete y la carcasa, este juego es capaz de generar fugas de espuma (las dimensiones (largo y ancho) del sello son unos milímetros más grandes que las de la brida).

35

[0078] Esta realización permite, entre otras cosas, el ensamblaje hermético de los generadores electroquímicos de formato de paralelepípedo. La Figura 9 es un diagrama que muestra la introducción del paquete 91 en la carcasa 2.

40

[0079] El uso combinado de una brida y un sello de elastómero reduce el riesgo de fugas de espuma. De hecho, los métodos actualmente conocidos para introducir espuma causan fugas de espuma durante la inyección y el ensamblaje de la batería de generadores. La variabilidad relacionada con la cantidad de espuma inyectada y la temperatura a la que se inyecta afecta la tasa de fuga. Por lo tanto, hay fugas más o menos importantes. Estas fugas causan un efecto en las conexiones de potencia, que degrada las resistencias de contacto entre los elementos electroquímicos y las conexiones de potencia, o incluso degrada los componentes electrónicos de las tarjetas dispuestas en el volumen del conector. Estas fugas también causan la obstrucción de los dispositivos de seguridad para controlar el aumento de la presión interna del generador electroquímico. Estos dispositivos pueden estar constituidos, por ejemplo, por una válvula, una zona de debilitamiento o de fragilidad de la pared del recipiente del generador electroquímico. El rendimiento de la batería se degrada después de estos fenómenos de fuga. Además, estas fugas de espuma reducen la cantidad de espuma que debería estar presente en el volumen dedicado. Por lo tanto, una vez que la espuma expandida, tiene un volumen reducido en comparación con el volumen esperado, que requiere espuma de reinyección después de montar la batería.

45

50

[0080] Los generadores utilizados son del tipo de litio, preferiblemente de tipo de iones de litio. Generadores de tipo de litio polimérico o generadores de litio cátodo líquido, tal como Li/SO_2 , Li/SOCl_2 , Li/MnO_2 Li/CF_x , $\text{Li}/\text{MnO}_2+\text{CF}_x$ o LiSO_2Cl_2 también pueden ser usados.

55

[0081] Además de su capacidad de limitar el riesgo de propagación de embalamiento térmico en el caso de los términos de referencia de iones de litio generalizados de alta potencia, la batería de la invención tiene las siguientes ventajas:

60

- permite un excelente mantenimiento mecánico, incluso a alta temperatura, generadores debido a la rigidez de la espuma; la espuma de relleno se adhiere fuertemente a todos los componentes de la batería y la rigidez. Los desplazamientos relativos de los generadores son, por lo tanto, limitados. Esta ventaja es decisiva para la calificación de la batería de acuerdo con los estándares de vibración, colisión e impacto.
- 65

- evita el contacto entre los contenedores de dos generadores vecinos en caso de deformación del recipiente de uno de los generadores. Por lo tanto, se reducen los riesgos de cortocircuito. Por ejemplo, en el campo de las telecomunicaciones, una batería de 80Ah tiene una buena resistencia al impacto. Los generadores han sido equipados con espuma de poliuretano para hacer una batería de 30 kg. La batería ha caído desde una altura de 5 m. Los generadores protegidos por la espuma permanecieron intactos y se evitó cualquier contacto entre los generadores.

- tiene una mejor resistencia a las variaciones de presión externas a la batería. La batería de acuerdo con la invención hace posible, durante los vuelos a gran altura, limitar la fatiga de las carcasas ciclando hinchazón-deflación. El relleno de los cuerpos huecos de la batería con una espuma elimina esta restricción.

- permite el aumento de la frecuencia de resonancia y así limitar los fuertes desplazamientos en los rangos de baja frecuencia, por ejemplo, el funcionamiento de una batería de 50Ah en el campo de la aeronáutica se perturba poco por las frecuencias de resonancia situadas en el rango de 0 a 100 Hz. Estudios sobre la frecuencia de resonancia ha mostrado que la batería sin espuma tenía una frecuencia de resonancia relativamente baja (70 Hz), mientras que la batería que tenía una espuma tenía una frecuencia mucho más alta (120Hz). Este aumento en la frecuencia de resonancia coloca la batería en un rango de frecuencia más alto y elimina así muchos espectros de vibración para los cuales la porción [0Hz-100Hz] incluye una alta aceleración y un alto desplazamiento.

- permite una hermeticidad suficiente para garantizar el mantenimiento de la espuma en su volumen dedicado. No es necesario agregar espuma adicional durante el paso de montaje. Las fugas ya no tienen más lugar, asegurando la preservación de rendimiento de la batería y la seguridad durante el funcionamiento de la batería.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

REIVINDICACIONES

1. Batería (1) de células electroquímicas de litio que comprende:

- 5
- una carcasa (2);
 - una pluralidad de células electroquímicas de litio (3, 3', 3'') alojadas en la carcasa, comprendiendo cada célula un recipiente (4) y al menos una célula electroquímica que comprende un recipiente que tiene un extremo cerrado por una pared (14) que tiene un adelgazamiento (13, 13', 13'') adaptado para romperse por una sobrepresión dentro del recipiente, siendo el recipiente de forma cilíndrica y teniendo el adelgazamiento una forma circular;
- 10
- una espuma rígida ignífuga (10) con porosidad cerrada formada por un material eléctricamente aislante que llena el espacio entre la pared interna de la carcasa (11) y la superficie libre de la pared lateral (12) del recipiente de cada célula electroquímica, cubriendo dicha espuma la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada célula electroquímica en una longitud que representa al menos el 25% de la altura del recipiente, cubriendo dicha espuma el extremo cerrado en una superficie situada fuera de la forma circular, el adelgazamiento no está enmascarado por la espuma, dicha espuma retiene su porosidad cerrada, así como su estructura rígida y estanca, incluso en caso de un aumento brusco de su temperatura debido a un incendio y/o gases calientes, los gases calientes escapan en un volumen delimitado por el recipiente inferior, la parte inferior de la carcasa y la espuma.
- 15
- 20

2. Batería según la reivindicación 1, en la que la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada célula electroquímica representa la totalidad de la superficie de la pared lateral del recipiente.

25

3. Batería según la reivindicación 1, en la que la superficie libre de la pared lateral del recipiente de cada célula electroquímica representa de 25% a 75%, preferiblemente 40% a 60%, más preferiblemente 45% a 55%. de la superficie de la pared lateral del recipiente.

30

4. La batería según la reivindicación 1, en la que la carcasa comprende una pared interna que sigue el contorno de la pared lateral de al menos un recipiente, estando la pared interna de la carcasa en contacto con dicha pared lateral de dicho recipiente.

35

5. Batería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral (12) del recipiente de cada célula en una longitud que representa al menos 50% de la altura del recipiente, más preferiblemente al menos el 75% de la altura del recipiente y aún más preferiblemente toda la altura del recipiente.

40

6. Batería según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el recipiente es de forma cilíndrica y la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral del recipiente únicamente en una parte situada entre la altura media del recipiente y el final del recipiente descansando sobre la carcasa.

7. Batería según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el recipiente es de forma cilíndrica y la espuma cubre la superficie libre de la pared lateral del recipiente únicamente en una parte situada entre la altura media del recipiente y el extremo del recipiente no se apoya en la carcasa.

45

8. Batería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las células electroquímicas tienen una capacidad de más de 5 Ah.

50

9. Batería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos una célula es del tipo de iones de litio.

10. Batería según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material aislante eléctrico es un material plástico.

55

11. La batería según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la espuma está formada de un material elegido del grupo que comprende poliuretano, epoxi, polietileno, melamina, poliéster, formofenol, poliestireno, silicona o una mezcla de los mismos.

60

12. La batería según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la conductividad térmica de la espuma varía entre 0,02 y 0,2 W/mK.

65

13. La batería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la espuma comprende un compuesto piroretardante elegido del grupo que comprende fosfato de tricloro propilo (TCPP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de dietilo etílico (DEEP), poliol poliéster bromado, ácido ftálico bromado. anhídrido, polifosfato de amonio, fósforo rojo encapsulado, o una mezcla de los mismos.

14. La batería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la espuma comprende cargas

elegidas del grupo que comprende aluminio trihidratado, carbonato de calcio, sulfato de bario, fibras de vidrio, fibras de carbono, melamina, negro de humo, óxido de silicio o una mezcla de los mismos.

5 **15.** La batería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la densidad de la espuma varía entre 5 y 800 kg/m³.

16. La batería de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los siguientes están dispuestos en la carcasa (2):

- 10
- al menos una pestaña (16) que comprende una pluralidad de recortes (76) capaces de enclavarse con una parte del recipiente de cada una de las células y/o con una tapa (6) que cierra el recipiente de cada una de las células,
 - al menos una junta elastomérica (15) dispuesta en dicha pestaña, comprendiendo dicha junta una pluralidad de aberturas (75).
- 15

17. La batería de acuerdo con la reivindicación 16, en la que una primera brida se entrelaza con una porción del recipiente de cada una de las células y una segunda brida se entrelaza con la tapa de cada una de las células.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

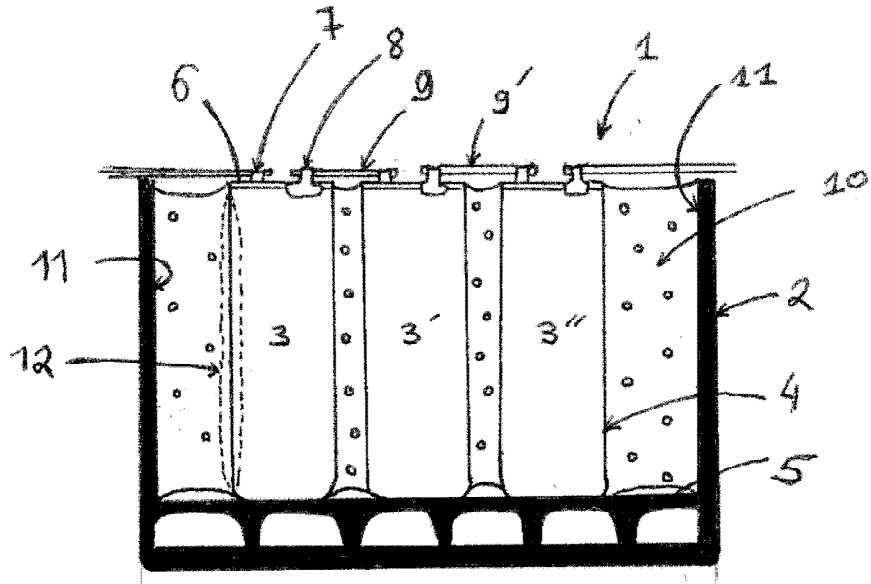


Figura 2

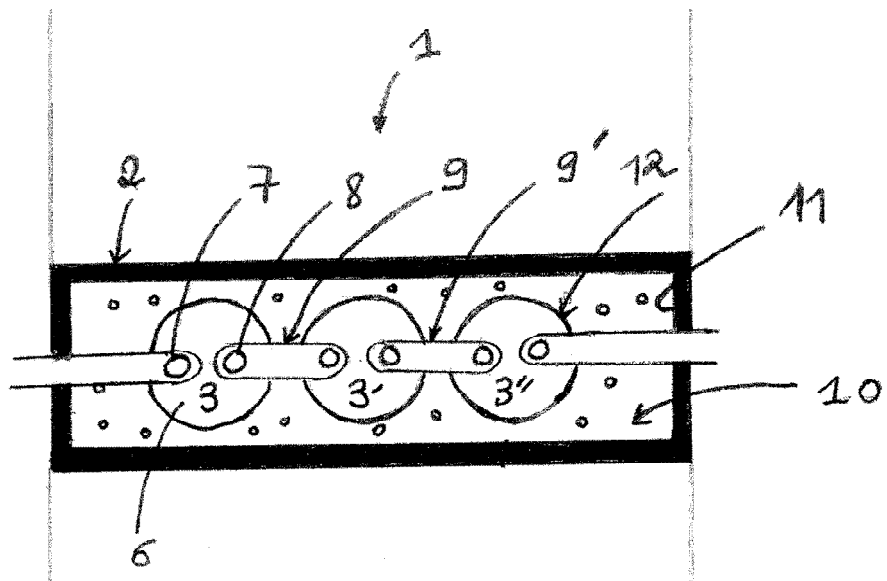


Figura 3

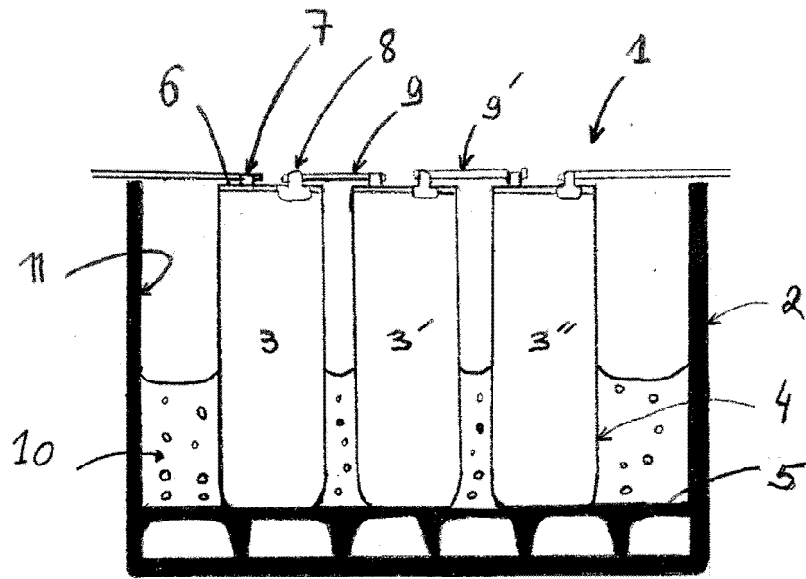


Figura 4

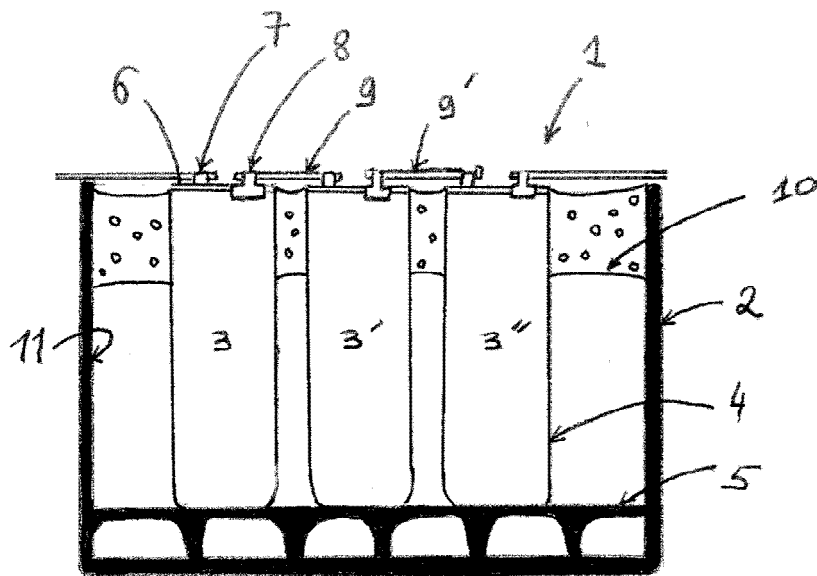


Figura 5

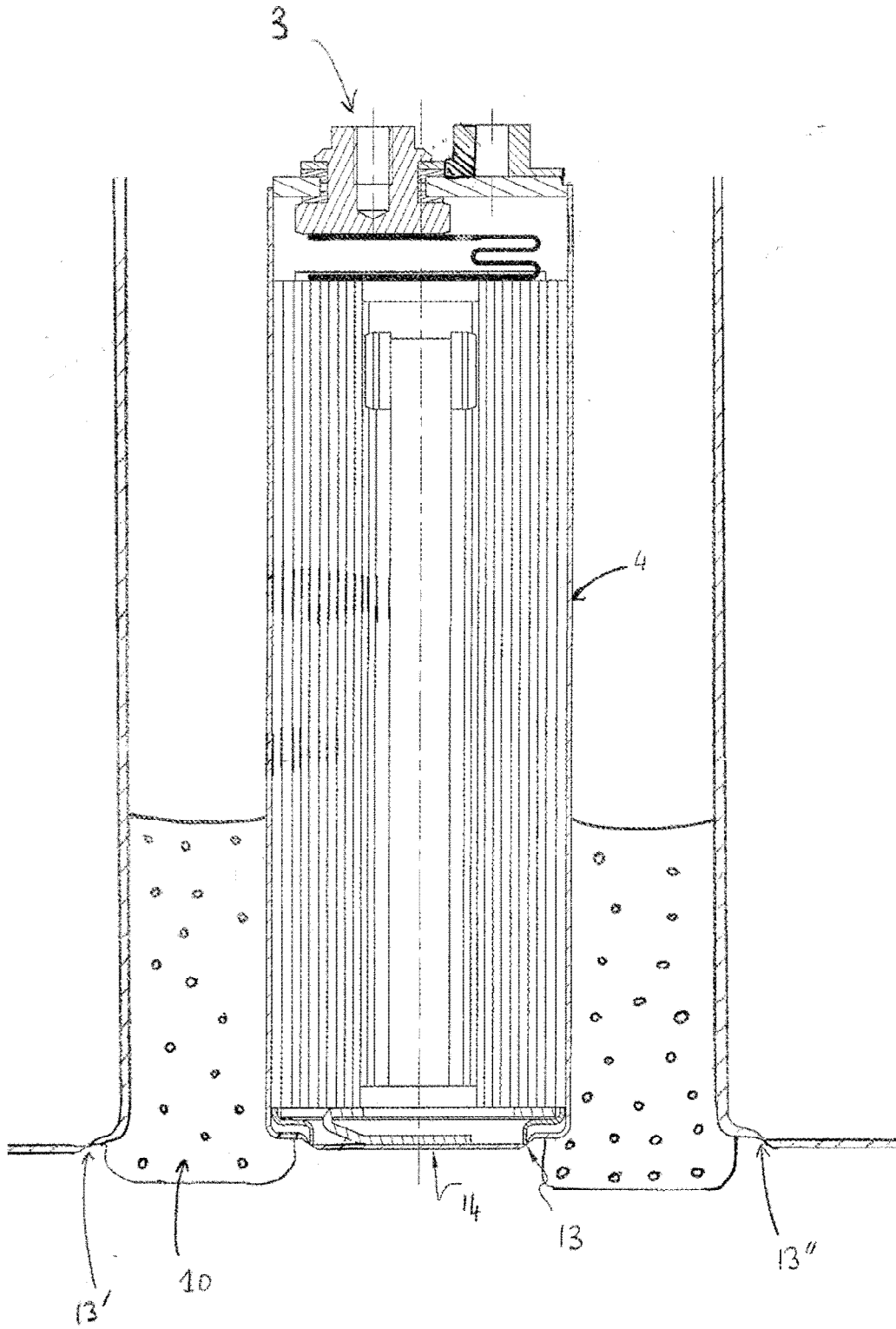


Figura 6

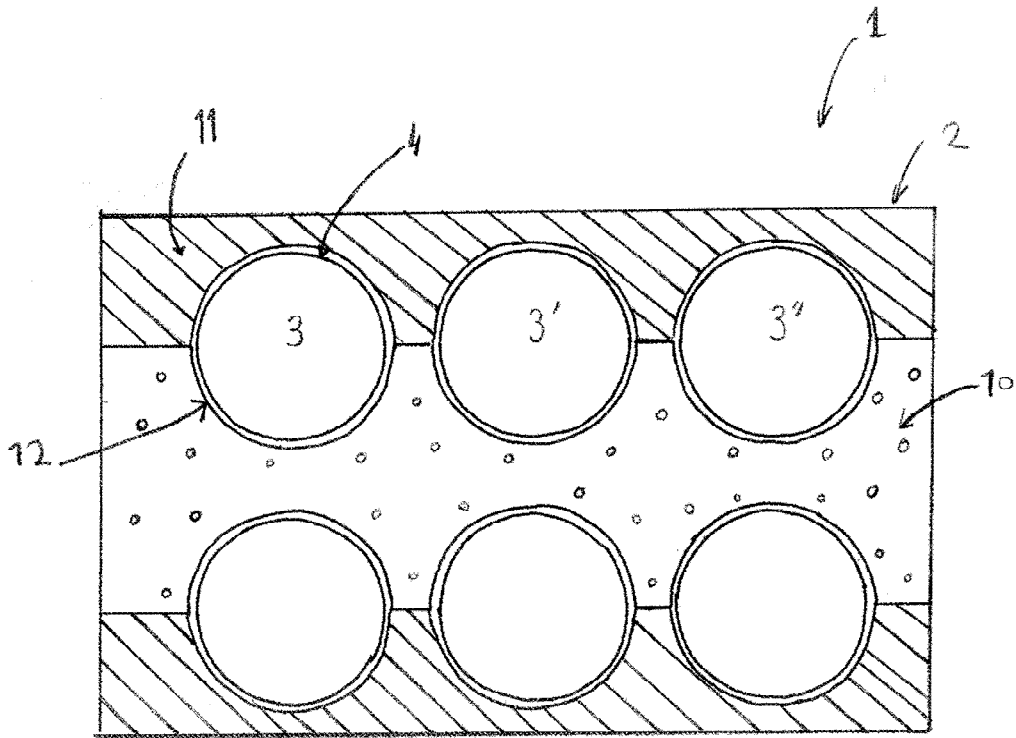


Figura 7

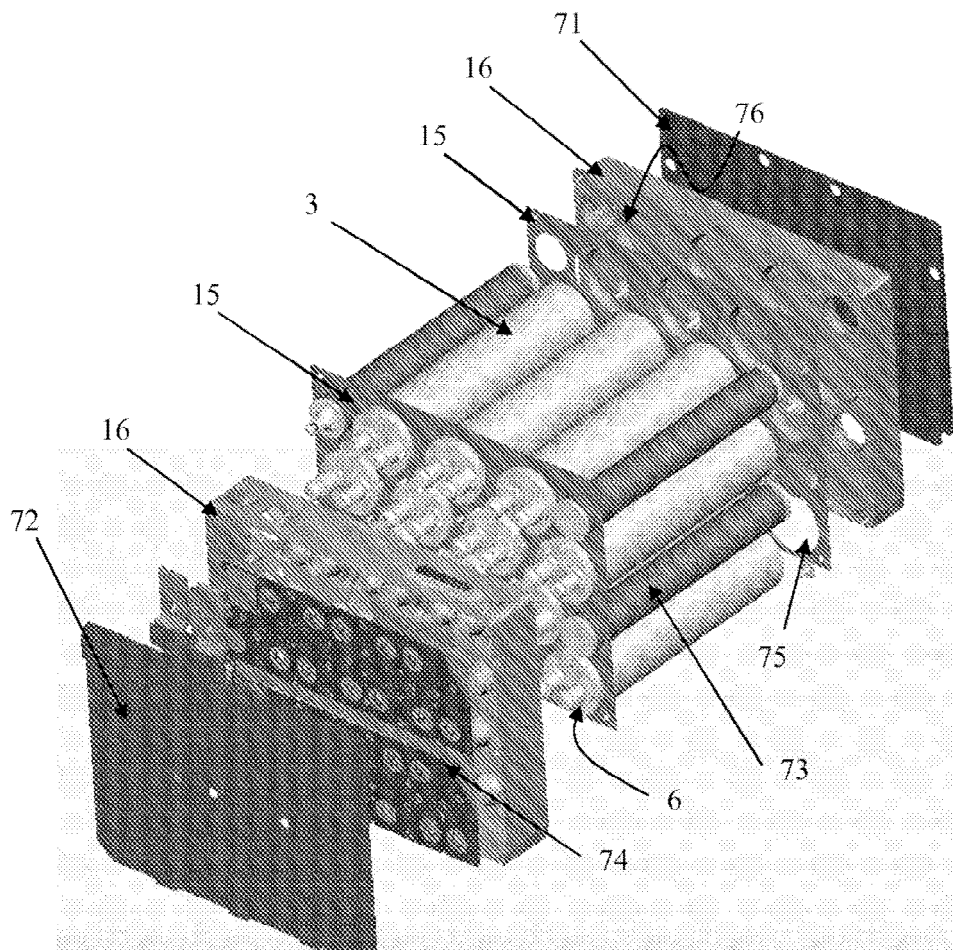


Figura 8

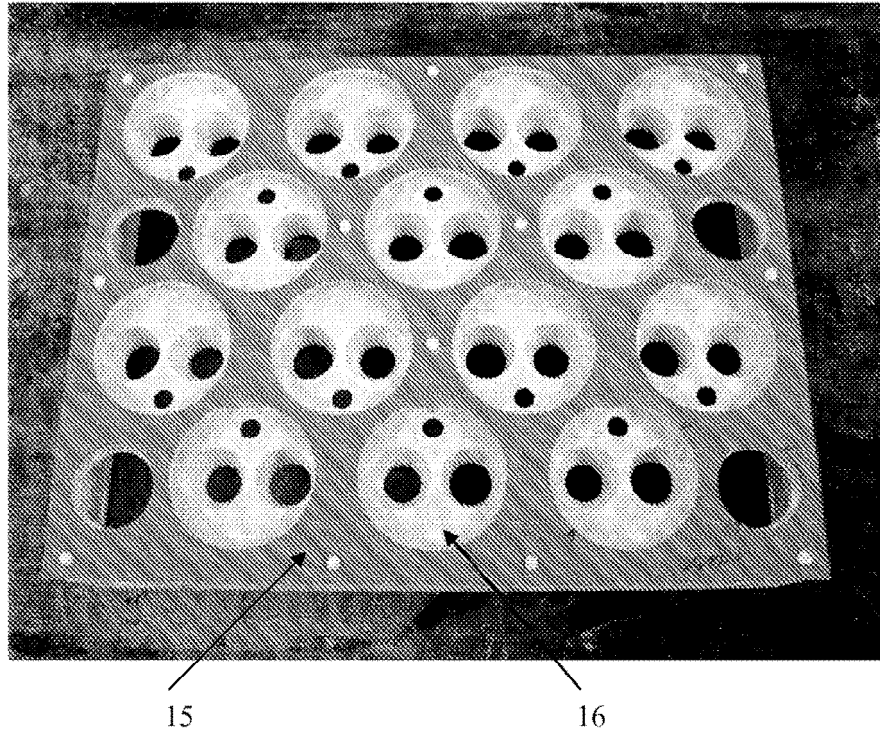


Figura 9

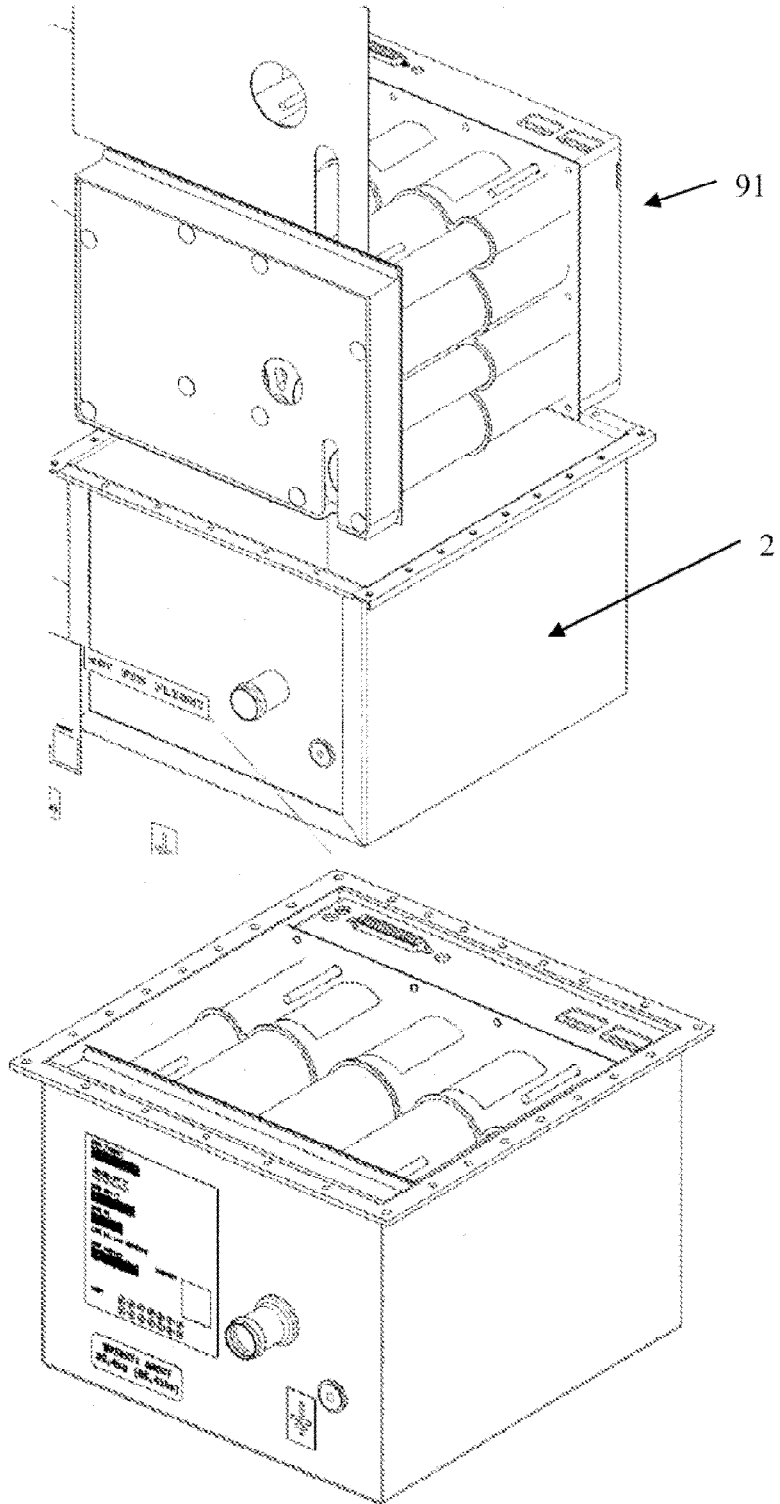


Figura 10

