

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 252**

51 Int. Cl.:

H01M 4/133	(2010.01) H01M 4/1397	(2010.01)
H01M 4/136	(2010.01) H01M 10/0525	(2010.01)
H01M 4/58	(2010.01) H01M 10/0563	(2010.01)
H01M 4/587	(2010.01) H01M 10/054	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 4/66	(2006.01)	
H01M 4/80	(2006.01)	
H01M 4/04	(2006.01)	
H01M 4/02	(2006.01)	
H01M 4/1393	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2014** **E 18192385 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 3435448**

54 Título: **Pila electroquímica recargable**

30 Prioridad:

27.09.2013 DE 102013016560

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

20.07.2020

73 Titular/es:

**INNOLITH ASSETS AG (100.0%)
Hirzbodenweg 95
4042 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**PSZOLLA, CHRISTIAN;
ZINCK, LAURENT;
BORCK, MARKUS;
WOLLFARTH, CLAUDIA;
THÜMMEL, JULIA y
BIOLLAZ, HEIDE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 252 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

Pila electroquímica recargable

La invención se refiere a una batería electroquímica recargable con un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, que contiene una sal conductora.

5 Las baterías recargables son de gran importancia en muchos campos técnicos. Éstas se utilizan frecuentemente para aplicaciones en las que se requieren solo intensidades de corriente relativamente reducidas, como por ejemplo teléfonos móviles, herramientas eléctricas u otras aplicaciones móviles. Además, existe una gran demanda de baterías para aplicaciones de alta corriente, siendo de importancia especial el accionamiento eléctrico de vehículos, la aplicación como acumulador intermedio para la generación de energía descentralizada y la utilización como gran acumulador para la estabilización de red (grid storage / grid tie application / smart grid).

En especial son objetivos de desarrollo de baterías recargables una densidad de energía elevada (contenido en energía según unidad ponderal y volumétrica), una corriente máxima elevada (resistencia interna reducida), una vida útil elevada durante muchos ciclos de carga y descarga, una seguridad de funcionamiento muy buena y costes lo menores posible.

15 En la práctica, las pilas recargables son pilas de iones de litio en gran parte. Su electrodo negativo está constituido por carbono laminado sobre cobre, en el que se almacenan iones litio en la carga. También el electrodo positivo está constituido por material de inserción, que es apropiado para el alojamiento de iones del metal activo. Por regla general, el electrodo positivo se basa en óxido de litio y cobalto, que está laminado sobre un elemento de derivación de aluminio. Ambos electrodos son muy delgados (grosor generalmente menor que 100 µm). Para estabilizar mecánicamente los electrodos se utilizan aglutinantes adicionalmente al material activo. En la carga, los iones del metal activo se descargan del electrodo positivo y se almacenan en el electrodo negativo. En la descarga transcurre el proceso contrario. El transporte de iones entre los electrodos se efectúa por medio del electrolito, que garantiza la movilidad iónica necesaria. Las pilas de iones litio contienen un electrolito que está constituido por una sal de litio (por ejemplo LiPF₆) disuelta en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes (por ejemplo a base de carbonato de etileno). En lo que sigue, éstas se denominan también "pilas de iones litio orgánicas".

20 Las pilas de iones litio orgánicas son problemáticas respecto a la seguridad. Se provocan riesgos de seguridad en especial a través del electrolito orgánico. En el caso de fallos de funcionamiento, la combustibilidad del electrolito puede conducir a un incendio – en el peor de los casos a una explosión – de una pila de iones litio. Para evitar tales riesgos se deben adoptar medidas adicionales, en especial respecto a una regulación muy exacta de los procesos de carga y descarga y respecto a medidas de seguridad adicionales en la construcción de baterías. Por ejemplo, la pila contiene componentes que se funden en caso de fallo e impiden de este modo el flujo de corriente en la pila. No obstante, estas medidas conducen a costes elevados y a volumen y peso elevado, es decir, reducen la densidad de energía. Además, estas medidas no son siempre suficientes, y se pueden producir fallos de funcionamiento con el efecto descrito anteriormente.

35 Los problemas son especialmente graves si se deben desarrollar baterías para grandes acumuladores de energía, como se requieren especialmente para los nuevos mercados. En este caso, los requisitos en estabilidad y seguridad de funcionamiento a largo plazo son especialmente elevados.

Existe una gran necesidad de baterías recargables mejoradas, que cumplan en especial los siguientes requisitos:

- 40 - Muy buenos datos de rendimiento eléctricos, en especial densidad de energía elevada con corrientes extraíbles simultáneamente elevadas (densidad de potencia).
- Seguridad, también bajo las condiciones de funcionamiento dificultadas, como por ejemplo en aplicaciones en el campo de electrotracción, como acumulador intermedio para la generación de energía descentralizada y utilización, o como gran acumulador para la estabilización de red (grid storage / grid tie application / smart grid).
- 45 - Vida útil elevada, en especial número elevado de ciclos de carga y descarga utilizables.
- El empleo de materiales económicos.
- Procedimientos de producción rentables y estables.
- Otros requisitos importantes para la práctica, como capacidad de sobrecarga y capacidad de descarga profunda.

50 En el documento WO 2011/098233 A2 (=D1) se describe una batería que cumple estos requisitos, parcialmente contradictorios, sensiblemente mejor que hasta el momento. Ésta se distingue por las siguientes particularidades, que también se realizan preferentemente en la batería de la presente invención:

- 5 a) El electrolito contiene SO₂. Preferentemente se trata de un electrolito basado en SO₂ (SO₂ based electrolyte). En el ámbito de la invención, con este concepto se designa un electrolito que contiene SO₂ no solo como adición en baja concentración, pero en el que la concentración de SO₂ es tan elevada que se garantiza la movilidad de iones de la sal conductora, que está contenida en el electrolito y ocasiona el transporte de carga, al menos parcialmente a través del SO₂. De modo preferente, el electrolito está sensiblemente exento de materiales orgánicos, debiéndose entender "sensiblemente" en el sentido de que la cantidad de materiales orgánicos presentes eventualmente es tan reducida que éstos no representan un riesgo en la seguridad.
- 10 b) El electrodo positivo contiene un material activo de composición $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{XO}_4)_a\text{F}_b$, siendo
M' al menos un metal seleccionado a partir del grupo constituido por los elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn,
M'' al menos un metal seleccionado a partir del grupo constituido por los metales de los grupos 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16 del sistema periódico, seleccionándose
X a partir del grupo constituido por los elementos P, Si y S, siendo
x mayor que 0,
15 y mayor que 0,
z mayor o igual a 0,
a mayor que 0, y
b mayor o igual a 0.
- 20 En ésta, X es preferentemente el elemento P. De modo especialmente preferente, M' es el metal Fe, y de modo especialmente preferente b es igual a 0. Los fosfatos de litio y hierro son materiales activos del electrodo positivo especialmente preferentes. A éstos pertenecen, por ejemplo, compuestos de la siguiente composición: LiFePO_4 , $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$, $\text{Li}_x\text{Fe}_y(\text{SO}_4)_a$ o LiFeSO_4F , teniendo los subíndices x, y, z y a los valores citados anteriormente.
- El material activo puede contener una impurificación adicional que no es componente de su estructura reticular.
- El agente aglutinante preferente en D1 es THV, que se disuelve en acetona.
- 25 En el artículo D2
- W. Porcher et al., "Design of Aqueous Processed Thick LiFePO_4 Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery, J. Electrochem. Soc., 2009, A133-A144
- se describe la producción acuosa de electrodos de LiFePO_4 . En este caso se da a conocer el uso de alcohol polivinílico (PVA) y PEG como agente aglutinante.
- 30 La solicitud WO 2008/058685 A1 (=D3) da a conocer una batería de litio recargable que contiene LiAlCl_4 y SO₂. El agente aglutinante preferente es PTFE, que se disuelve en isopropanol.
- La solicitud US 2003/157409 A1 (=D4) describe una batería de iones litio polimérica. El sistema separador polimérico-electrolito contiene $\text{LiAlCl}_4 \cdot 6 \text{SO}_2$ en polidimetilsiloxanos. Además del agente aglutinante, el electrodo está constituido por grafito (ánodo) o $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,17}\text{Al}_{0,03}\text{O}_2$ (cátodo) sobre un retículo de níquel.
- 35 En base a este estado de la técnica, la invención pretende poner a disposición una batería con una función y seguridad de funcionamiento mejorada ulteriormente.
- Este problema técnico se soluciona mediante una batería electroquímica recargable con una carcasa, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, que contiene SO₂ y una sal conductora del metal activo de la célula, que está caracterizada por que al menos uno de los electrodos contiene un aglutinante B, donde el aglutinante B está constituido por un polímero, basado en unidades estructurales monoméricas de estireno y butadieno.
- 40 Un primer perfeccionamiento de la batería según la invención, prevé que al menos unos de los electrodos contenga un aglutinante A, estando constituido el aglutinante A por un polímero, que está constituido por unidades estructurales monoméricas de un ácido carboxílico conjugado o por la sal alcalina, alcalinotérrica o amónica de este ácido carboxílico conjugado, o por una combinación de los mismos;
- 45 Los documentos D1, D3 y D4 describen asimismo baterías cuyo electrolito contiene SO₂. D4 describe una producción acuosa de electrodos de fosfato de litio y hierro. D1-D3 utilizan para los electrodos agentes aglutinantes que no son polímeros de unidades estructurales monoméricas de un ácido carboxílico conjugado. D4 describe poliacrilato como matriz polimérica para los electrolitos, pero no como aglutinante para un electrodo.

La solución del problema técnico descrito anteriormente no se puede extraer de los documentos D1-D4, considerados por separado o en combinación.

5 Son ejemplos de aglutinante A poliacrilato de litio (LiPAA) o ácido poliacrílico. Son ejemplos de aglutinante B, que se basa en unidades estructurales de estireno y butadieno monoméricas, por ejemplo los productos TRD102A y TRD2001 de la firma JSR Micro. Se entiende por una mezcla de aglutinante A y B una mezcla de los polímeros descritos, o una mezcla de las unidades estructurales monoméricas de los respectivos aglutinantes. Una mezcla de las unidades estructurales monoméricas separadas es, por ejemplo, un polímero que está constituido por las unidades estructurales monoméricas estireno, butadieno y ácido acrílico.

10 Mediante la combinación de características según la invención se consigue una mejora considerable de la función de las pilas. En el ámbito de la invención se determinó en especial que la cantidad de iones litio que se consume de manera irreversible durante el primer ciclo de carga para la formación de la capa cubriente sobre el electrodo negativo se reduce sensiblemente. De este modo, la batería dispone de mayor capacidad de utilización en ciclos para los ciclos sucesivos.

15 Mediante la mayor capacidad inicial se prolonga la vida útil de la pila. Adicionalmente se mejora la estabilidad mecánica y química del electrodo negativo y positivo mediante el uso del aglutinante A o B, o de una mezcla de A y B. También esto conduce a una vida útil prolongada de la batería.

20 El procedimiento de producción de los electrodos y la elaboración de los mismos en el proceso de producción ulterior de fabricación de pilas se simplifican esencialmente. Ya que los aglutinantes A y B son hidrosolubles, o bien son dispersables en agua, todos los pasos de producción se pueden llevar a cabo sin el empleo de disolventes orgánicos nocivos para la salud, contaminantes, fácilmente inflamables. Por consiguiente, se puede prescindir de medidas de seguridad especiales (ventilación, control por sensores, protección frente a explosiones), instalaciones de producción cerradas o recuperación de disolventes costosa.

25 Respectivamente es componente de los electrodos un material activo cuyo estado de carga se modifica si en la carga o descarga de la pila los iones del metal activo de la pila, en especial iones litio, se absorben o se emiten en el material activo. Los electrones liberados o consumidos pasan a un elemento de derivación conductor de electrones, que es igualmente componente del electrodo.

30 Como ya se ha mencionado, la presente invención se utiliza preferentemente en una batería de iones litio recargable según el documento WO 2011/098233 A2. Se hace referencia a este documento en su totalidad. Por ejemplo, en la presente invención se realizan las siguientes particularidades, que se describen esencialmente en el citado documento, del que se pueden extraer también información más detallada:

- El electrodo positivo es inusualmente grueso, siendo especialmente preferentes valores mínimos de grosor de 0,25 mm, 0,3 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm, 0,8 mm y 1,0 mm en este orden. Preferentemente, el grosor del electrodo positivo asciende como máximo a 2 mm, de modo especialmente preferente como máximo a 1,5 mm.
- 35 - El electrodo negativo contiene preferentemente carbono como material activo para la absorción de iones litio. De modo preferente, también éste es inusualmente grueso, siendo especialmente preferentes valores mínimos de grosor de 0,2 mm, 0,3 mm, 0,4 mm, 0,5 mm, 0,6 mm y 0,8 mm en este orden. Preferentemente, el grosor del electrodo negativo asciende como máximo a 1,5 mm, de modo especialmente preferente como máximo a 1 mm.
- 40 - Los electrodos presentan un elemento de derivación con una estructura metálica porosa tridimensional, en especial en forma de una espuma metálica. En este caso es especialmente preferente que la estructura metálica porosa se extienda esencialmente a través del grosor total del electrodo. Según otra forma de realización preferente, el material activo del electrodo está distribuido de manera sensiblemente uniforme en la estructura metálica porosa tridimensional, que forma su elemento de derivación.
- 45 - El electrolito contiene una concentración de SO_2 relativamente elevada en comparación con la cantidad de sal conductora, siendo especialmente preferentes valores mínimos de 1,5 moles, 2,0 moles de SO_2 , 2,5 moles de SO_2 , 3,0 moles de SO_2 , 4,0 moles de SO_2 , 4,5 moles de SO_2 , 5,0 moles de SO_2 y 6,0 moles de SO_2 por mol de sal conductora en este orden. Preferentemente, la concentración asciende como máximo a 22 moles de SO_2 por mol de sal conductora.
- 50 - El electrolito contiene como sal conductora un halogenuro, oxalato, borato, fosfato, arseniato o galato del metal ativo, preferentemente un tetrahalogenoaluminato de litio, de modo especialmente preferente un tetracloroaluminato de litio.

55 A la solución del problema según la invención se oponían una serie de problemas complejos, que se refieren al uso de un electrolito inorgánico, preferentemente basado en SO_2 , y a la utilización de electrodos muy gruesos con la estructura metálica tridimensional como elemento de derivación, y que no se dan con pilas convencionales con un electrolito orgánico y electrodos estratificados delgados.

- 5 - Los electrodos presentan un elemento de derivación con una estructura metálica porosa tridimensional, en especial en forma de una espuma metálica. Para distribuir el material activo junto con el aglutinante lo más uniformemente posible en la estructura metálica porosa tridimensional, junto con un disolvente se debe poder producir una mezcla homogénea de componentes. Esta mezcla se debe poder incorporar fácilmente en la estructura metálica. Si no se dan estas condiciones se producen problemas considerables en la producción de un electrodo grueso.
 - 10 - Los aglutinantes, como por ejemplo agentes aglutinantes fluorados, se disuelven frecuentemente solo en disolventes fácilmente inflamables, contaminantes, orgánicos. Para la producción de electrodos que contienen aglutinantes se deben emplear instalaciones costosas, que consideran el uso de estos disolventes. En este caso son problemáticas en especial la protección frente a explosiones, la protección medioambiental y la protección del personal expuesto.
 - La buena conexión eléctrica del material activo a la estructura metálica porosa tridimensional no se debe reducir debido al aglutinante.
 - La proporción óptima de aglutinante es difícil de determinar:
 - 15 Una proporción de aglutinante demasiado baja en los electrodos conduce a un mal manejo de los electrodos producidos, ya que los electrodos exentos de aglutinante no poseen adhesión al elemento de derivación. En el caso de manejo indebido y en condiciones ambientales desfavorables se puede producir la descomposición en partículas del material activo. Esto puede producir la inviabilidad del producto, la contaminación de la zona de trabajo, así como el riesgo del personal debido a la absorción incontrolada de partículas ultrafinas.
 - 20 Una proporción de aglutinante demasiado elevada influye negativamente sobre la densidad de energía de la batería. A través del peso del aglutinante se reduce la densidad de energía.
 - El electrolito es muy agresivo. El aglutinante debe ser estable frente al electrolito que contiene SO₂. De este modo, la selección de materiales apropiados es muy limitada.
 - 25 - El aglutinante debe mantener su estabilidad durante un intervalo de tiempo largo, si bien el metal activo, es decir, litio en el caso de una pila de litio, se precipita en forma metálica y entra en contacto con el aglutinante en el transcurso de los ciclos de carga y descarga, en el caso de eventuales fallos de funcionamiento. Si el aglutinante reacciona con el metal, el resultado es una desestabilización de la estructura mecánica de los electrodos. La pila se hace inutilizable.
 - 30 - La formación de capas cubrientes sobre el electrodo negativo en electrolitos que contienen SO₂ en el primer ciclo de carga se aumenta claramente mediante el uso de aglutinantes, tales como, por ejemplo, agentes aglutinantes fluorados, en especial THV (terpolímero de tetrafluoretileno, hexafluorpropileno y fluoruro de vinilideno) y PVDF (fluoruro de polivinilideno). La capacidad empleable en lo sucesivo se reduce de este modo.
 - 35 - Los aglutinantes en los electrodos conducen frecuentemente a una mala humectabilidad de la superficie del electrodo con disolución que contiene SO₂. De este modo se producen resistencias elevadas dentro de la pila. El resultado son problemas en el funcionamiento de la pila.
 - Mediante el uso de aglutinantes aumenta la resistencia interna R_i, ya que la conexión electrónica del material activo a la estructura metálica tridimensional se reduce, de modo que se debe encontrar un compromiso entre la estabilización mecánica y el aumento de resistencia.
 - 40 En el ámbito de la invención se determinó que, a pesar de estas consideraciones, sorprendentemente el uso de un aglutinante A o B o de una mezcla de A y B en los electrodos, en especial los electrodos negativos, no solo es posible, sino que también es especialmente ventajoso. Las ventajas de la batería según la invención que contiene estos electrodos son especialmente la capacidad inicial intensificada y la estabilización química y mecánica de los electrodos, como se expone anteriormente. adicionalmente se simplificó la producción.
 - 45 Considerando las configuraciones preferentes explicadas a continuación se consiguen ventajas adicionales.
- La invención se explica más detalladamente a continuación en base a las figuras. Las particularidades representadas y descritas se pueden utilizar por separado o en combinación para crear configuraciones preferentes de la invención. Muestran:
- La Figura 1 una representación en sección transversal de una batería según la invención;
 - 50 La Figura 2 una representación en perspectiva de un electrodo con ampliaciones de corte esquemáticas para la explicación de su estructura interna;
 - La Figura 3 la dependencia de la tensión eléctrica respecto a la capacidad de carga para cuatro electrodos negativos con diferente material aglutinante y para electrodos exentos de aglutinante;

- La Figura 4 la dependencia de la tensión eléctrica respecto a la capacidad de carga para tres electrodos negativos diferentes;
- La Figura 5 la dependencia de la tensión eléctrica respecto a la capacidad de carga para cinco electrodos negativos con diferente proporción de aglutinante de LiPAA;
- 5 La Figura 6 la comparación de la capacidad de descarga absoluta de pilas con electrodo negativo pretratado térmicamente y con un electrodo negativo que se ha producido con un aglutinante según la invención.

10 La carcasa 1 de la batería 2 recargable representada en la Figura 1 envuelve una disposición de electrodos 3, que incluye varios (en el caso representado tres) electrodos positivos 4 y varios (en el caso representado cuatro) electrodos negativos 5. Los electrodos 4, 5 están conectados, como es habitual, a través de conexiones de electrodo 6, 7 con correspondientes conectores de contacto 9, 10 de la batería. La pila está cargada con un electrolito que contiene SO₂, no representado en las figuras, de manera que éste penetra lo más completamente posible en todos los poros, en especial dentro de los electrodos 4, 5.

15 Los electrodos 4, 5 presentan configuración plana de modo habitual, es decir, como capas con un grosor reducido en relación con su área superficial. Éstos están separados entre sí respectivamente mediante separadores 11. La carcasa 1 de la pila prismática representada es esencialmente rectangular, extendiéndose los electrodos y las paredes representadas en la sección transversal de la Figura 1 perpendicularmente al plano del dibujo, y siendo los mismos esencialmente rectos y planos. No obstante, la pila según la invención puede estar configurada también como pila de bobina.

20 Los electrodos 4, 5 presentan, como es habitual, un elemento de derivación que está constituido por metal y sirve para posibilitar la necesaria conexión conductora de electrones del material activo del respectivo electrodo. El elemento de derivación está en contacto con el material activo que participa en la reacción del respectivo electrodo. Preferentemente, el elemento de derivación del electrodo positivo, de modo especialmente preferente también el elemento de derivación del electrodo negativo, está configurado en forma de una estructura metálica porosa tridimensional, en especial en forma de una espuma metálica. El concepto "estructura metálica porosa tridimensional" designa en este caso cualquier estructura constituida por metal que se extiende no solo en longitud y anchura del electrodo plano, como una chapa delgada, sino también en su dimensión de grosor, siendo esta porosa de modo que el material activo del electrodo se puede introducir en los poros.

30 La Figura 2 explica la estructura interna de un electrodo interno por medio de dos ampliaciones de corte esquemáticas. Éste presenta un elemento de derivación 30 con una estructura metálica porosa tridimensional. El elemento de derivación está formado preferentemente por una espuma metálica, siendo especialmente ventajoso que la estructura metálica porosa se extienda esencialmente a través del grosor total de del electrodo. El material activo 33 del electrodo, para un electrodo positivo por ejemplo fosfato de litio y hierro, se encuentra en los poros de la estructura metálica porosa y está distribuido preferentemente de manera homogénea en los mismos. Se pueden extraer detalles adicionales del documento mencionado WO 2011/098233 A2. En el ámbito de la invención se verificó que se obtienen resultados especialmente ventajosos con la combinación de tipos de electrodos descritos en el mismo y un aglutinante A o B, o una mezcla de A y B, como se describe en este caso.

35 En la producción del electrodo, el material activo se introduce en la estructura porosa del elemento de derivación junto con el aglutinante A o B, o una mezcla de A y B, de modo que llena uniformemente sus poros a través del grosor total de la estructura metálica. A continuación se comprime el material bajo presión elevada, ascendiendo preferentemente el grosor tras el proceso de prensado como máximo a 80 %, de modo más preferente como máximo 60 %, y de modo especialmente preferente como máximo 40 % del grosor de partida.

45 La estructura metálica porosa tridimensional 30 del elemento de derivación se extiende esencialmente a través del grosor total d del elemento de derivación, y el material activo junto con el aglutinante A o B, o una mezcla de A y B, están distribuidos de manera esencialmente homogénea en la misma. Se debe entender "esencialmente" respecto a ambas condiciones citadas de modo que la función de la pila se reduzca apenas mínimamente debido a desviaciones eventuales. En cualquier caso, la estructura metálica porosa se debía extender a través de al menos 70 %, de modo preferente al menos aproximadamente 80 % del grosor del electrodo.

50 Una forma preferente de realización de la batería según la invención posee electrodos positivos y negativos, en los cuales la menos los electrodos positivos, o bien los electrodos negativos, contienen solo aglutinante B.

Otra forma de realización preferente de la batería según la invención, tiene electrodos positivos y negativos, donde al menos uno de los electrodos contiene un aglutinante A, que está constituido por un polímero, que está formado por unidades estructurales monoméricas de un ácido carboxílico conjugado, o por la sal alcalina, alcalinotérrea o amónica de este ácido carboxílico conjugado o una combinación de los mismos.

55 Otra forma preferente de realización de la batería según la invención posee electrodos positivos y negativos, en los que al menos los electrodos positivos, o bien los electrodos negativos, contienen una mezcla de aglutinante A y B.

Otra forma preferente de realización de la batería según la invención posee electrodos positivos y negativos, en los que al menos los electrodos positivos, o bien los electrodos negativos, contienen un aglutinante seleccionado a partir del grupo:

- 5 - aglutinante A, que está constituido por un polímero, que está formado por unidades estructurales monoméricas de un ácido carboxílico conjugado o por la sal alcalina, alcalinotérrea o amónica de este ácido carboxílico conjugado, o por una combinación de las mismas,
- o una mezcla de aglutinante A y B,
- y que contienen adicionalmente otro aglutinante distinto de A y B.

10 Los electrodos descritos en el documento WO 2011/098233 A2 son inusualmente gruesos. Debido al grosor y adicionalmente debido a la estructura porosa de la estructura metálica porosa empleada para el elemento de derivación, eran de esperar problemas adicionales en combinación con un aglutinante A o B, o una mezcla de A y B.

15 Para obtener una proporción de producto sólido elevada en el electrodo, la pasta empleada para la producción, constituida por material activo, aglutinante, eventualmente otros componentes y disolvente, debe poseer propiedades óptimas. Solo de este modo, los poros de la estructura metálica porosa empleada para el elemento de derivación se pueden llenar casi completamente de producto sólido, y se puede producir un electrodo con capacidad elevada.

La estabilidad mecánica y química del electrodo negativo es un criterio importante para la calidad de una batería recargable. Esta estabilidad se puede conseguir mediante el empleo de un aglutinante en los electrodos. Un aglutinante para un electrodo debe cumplir las siguientes condiciones:

- Elaboración simple en la producción del electrodo:
 - 20 ○ Mezclado homogéneo con los demás componentes del electrodo, tales como, por ejemplo, el material activo, para obtener un electrodo con suficiente capacidad por superficie,
 - Buena solubilidad en el disolvente, que debería ser agua debido al fácil manejo,
 - Intervalo de fusión apropiado para no descomponerse (por ejemplo estabilidad en el secado térmico de la pila), ni ser aún demasiado estable (por ejemplo temperatura de proceso en la activación de
 - 25 ○ aglutinante), durante el procesado ulterior.
 - En el caso de carga térmica liberación nula de gases nocivos (por ejemplo fluorados).
 - Estabilidad al almacenaje lo mayor posible (por ejemplo temperatura de almacenaje y tiempo de almacenaje).
- Buenas propiedades en el funcionamiento de la batería:
 - 30 ○ Destrucción nula del aglutinante a través de la disolución electrolítica. Compatibilidad química con todos los componentes de la pila.
 - Apoyo de una formación de capa cubriente reducida sobre los electrodos, especialmente el electrodo negativo.
 - 35 ○ Estabilización mecánica del electrodo a través de un intervalo de tiempo largo, o bien durante muchos ciclos de carga y descarga. Esto sirve sobre todo para compensar la modificación de volumen que se produce en la intercalación y desintercalación.
 - Buena humectabilidad de la superficie del electrodo con disolución electrolítica.
 - Estabilidad térmica dentro de la temperatura de funcionamiento de la pila.

40 Ya que la pila según la invención posee preferentemente elementos de derivación tridimensionales y una disolución electrolítica que contiene SO₂, la selección de un aglutinante que compla todas las propiedades citadas anteriormente es especialmente complicada.

Ejemplo 1

45 En el estado de la técnica, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2011/098233 A2, la carga de la estructura metálica del electrodo positivo se consigue con ayuda de disolvente orgánico y un aglutinante fluorado soluble en el mismo. Las capacidades obtenidas se situaban típicamente en unos 15 mAh/cm² de superficie de electrodo.

En el ámbito de la invención se intentó simplificar la producción del electrodo positivo mediante la sustitución del disolvente orgánico por agua. A tal efecto se dispersión en agua el aglutinante fluorado. Se determinó que las capacidades obtenidas se habían reducido en aproximadamente 7 % a solo aproximadamente 14 mAh/cm² de superficie de electrodo.

- 5 Sorprendentemente, con uno de los aglutinantes A o B según la invención, o una mezcla de A y B y agua como disolvente, se pudo optimizar la carga de la estructura metálica de modo que se obtiene un grado de carga de material activo comparable al obtenido previamente solo con el empleo de disolventes orgánicos.

Para una forma preferente de realización de la batería según la invención, los electrodos positivos se produjeron, por ejemplo, a partir de los siguientes componentes:

- 10 94 % en peso de fosfato de litio y hierro (material activo del electrodo positivo)
 2 % en peso de negro de carbón (mediador de conductividad)
 4 % en peso de aglutinante A

- 15 A partir de estos componentes se produjo una pasta bajo agitación en agua. La pasta acabada se introdujo de manera homogénea en una espuma metálica con una porosidad inicial de más de 90 % y una hora a 50°C. Este paso es necesario para liberar de disolvente los electrodos. Tras el enfriamiento se compactó el electrodo por medio de una calandria, partiendo de un grosor de partida de 1,0 mm, a un grosor de 0,56 mm. Después se sometió éste a un paso de secado ulterior bajo vacío a 120°C. Las capacidades de estos electrodos positivos obtenidas se sitúan asimismo típicamente en 15 mAh/cm² de superficie de electrodo.

- 20 En el electrodo negativo, mediante una optimización de los parámetros de producción con agua como disolvente se pudo obtener igualmente un grado de carga de material activo comparable al que se obtuvo previamente solo con el uso de disolventes orgánicos.

Para la producción de una forma preferente de realización de la batería según la invención, para los electrodos negativos se emplearon, por ejemplo, los siguientes componentes:

- 25 96 % en peso de grafito (material activo del electrodo positivo)
 4 % en peso de aglutinante A

- 30 A partir de los componentes y el disolvente agua se produjo una pasta por medio de agitación. La pasta se introdujo de manera homogénea en una espuma metálica con una porosidad de partida de más de 90 %, y se secó 1 hora a 50°C. Este paso es necesario para liberar de disolvente los electrodos. Tras el enfriamiento se compactó el electrodo por medio de una calandria, partiendo de un grosor de partida de 1,0 mm, a un grosor de 0,40-0,42 mm. Después se sometió éste a un paso de secado ulterior bajo vacío a 120°C.

Las capacidades de los electrodos negativos producidos según la invención obtenidas se sitúan en aproximadamente 13 mAh/cm² de superficie de electrodo.

Ejemplo 2

- 35 La batería descrita en el documento WO 2011/098233 A2 contiene un electrodo negativo que está exento de aglutinante. Esto se debe al hecho de que muchos materiales aglutinantes comunes, que se pueden emplear exclusivamente con disolventes orgánicos combustibles, no son estables frente a la disolución electrolítica inorgánica empleada. La ausencia de un aglutinante afecta al procedimiento de producción del electrodo negativo y conduce a disoluciones complejas.

- 40 Otro motivo para la supresión de aglutinante es que la adición del aglutinante fluorado descrito en dicho documento conduce a un claro aumento de la cantidad de iones litio, que se consumen irreversiblemente durante el primer ciclo de carga para la formación de la capa cubriente sobre el electrodo negativo.

- 45 Se investigó el efecto de diversos aglutinantes sobre la capacidad consumida irreversiblemente debido a la formación de la capa cubriente sobre el electrodo negativo en el primer ciclo. A tal efecto se produjeron diversos electrodos negativos con grafito como material activo, el correspondiente aglutinante y un elemento de derivación metálico tridimensional, como se describe en el Ensayo 1. Por la misma vía se produjo también un electrodo de referencia exento de aglutinante. El porcentaje en peso de aglutinante se ajustó a las diferentes propiedades de enlace del respectivo aglutinante.

En este caso se debe considerar que una proporción elevada de aglutinante influye negativamente sobre la densidad de energía, es decir, sobre la energía eléctrica por unidad ponderal y volumétrica, de la batería.

- 50 Adicionalmente se produjo por la misma vía también un electrodo de referencia exento de aglutinante. De este modo se produjeron cinco series diferentes de electrodos experimentales. La tabla 1 describe los aglutinantes empleados:

Tabla 1: denominación completa de los aglutinantes utilizados en el Ejemplo 2

Electrodos	Electrodos con aglutinantes del estado de la técnica		Electrodos exentos de aglutinantes	Electrodos con aglutinantes según la invención	
	A	B		D	E
Denominación en la figura 3			C		
% en peso de aglutinante	0,1	1	0	2	4
Disolvente en la producción	Acetona	Isopropanol	Isopropanol	Agua	Agua
Tipo de polímero	THV Terpolímero de tetrafluoretileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno	PTFE politetrafluoretileno	,-	SBR Estireno-butadieno	LiPAA Poliacrilato de Li
Estructura química	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C}_2\text{F}_4-\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$,-	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_m[-\text{CHPh}-\text{CH}_2-]_n$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOX})-]_n$

5 Se investigaron los cinco electrodos experimentales por medio de una disposición de tres electrones, aplicándose, en la carga del electrodo, el transcurso de tensión U en voltios frente a litio a través del estado de carga Q, referido a la capacidad nominal Q_N del electrodo. Las medidas se llevaron a cabo en una disolución electrolítica de composición $\text{LiAlCl}_4 \times 1,5 \text{ SO}_2$.

10 Las cinco curvas representadas muestran los resultados de varios experimentos respectivamente con los electrodos descritos con anterioridad. En la Figura 3, la abscisa de la intersección de la curva con la línea a 400 mV corresponde a la capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente. Se puede observar que la pérdida de capacidad en el electrodo con aglutinantes fluorados THV y PTFE es la mayor, seguida del electrodo de referencia que no contiene aglutinante.

La curva del electrodo con el SBR según la invención como aglutinante muestra un comportamiento claramente mejor que los electrodos precedentes. Un electrodo con aglutinante de LiPAA según la invención tiene la mínima pérdida de capacidad, de solo un 6 %.

15 Se puede observar claramente que la capacidad de la capa cubriente es muy elevada también en el electrodo sin aglutinante.

La Tabla 2 agrupa los resultados:

Tabla 2: capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente para electrodos con diversos aglutinantes

Electrodos	Electrodos con aglutinantes del estado de la técnica		Electrodos exentos de aglutinantes	Electrodos con aglutinantes según la invención	
	A	B		D	E
Denominación en la figura 3			C		
Tipo de polímero	THV	PTFE	-	SBR	LiPAA
Capacidad de la pila consumida por formación de capa cubriente	17 %	18 %	14 %	11 %	6 %

Ejemplo 3

5 Para reducir la elevada capacidad de capa cubriente de un electrodo exento de agente aglutinante, el documento WO 2011/098233 A2 propone medidas muy costosas, por ejemplo el tratamiento térmico del electrodo al menos a 900°C durante al menos 10 h, o el revestimiento de la superficie del electrodo. Ambas medidas exigen aún pasos de producción adicionales muy largos y costosos tras la fabricación del electrodo, por ejemplo como se describe en el Ejemplo 1.

Los electrodos según la invención se pueden emplear inmediatamente en una batería según la invención tras la fabricación según el Ejemplo 1.

10 La puesta en práctica del ensayo se efectuó análogamente al Ejemplo 2. También en la Figura 4, la abscisa de la intersección de la curva con la línea a 400 mV corresponde a la capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente. Se emplearon los siguientes electrodos:

A Electrodo con tratamiento térmico según el documento WO 2011/098233 A2

B Electrodo con revestimiento según el documento WO 2011/098233 A2

C Electrodo con 4 % de LiPAA

15 Se puede observar claramente que ambos electrodos A y B poseen una capacidad de capa cubriente sensiblemente más elevada que el electrodo C.

La tabla 3 agrupa los resultados:

Tabla 3: capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente para electrodos tratados de diversas maneras

Electrodos	Electrodo con tratamiento térmico	Electrodo con revestimiento	Electrodo con 4 % de LiPAA
Denominación en la figura 3	A	B	C
Capacidad de la pila consumida por formación de capa cubriente	12 %	8 %	6 %

20 Se puede observar claramente que la capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente para electrodos que se han obtenido con procedimientos según el documento WO 2011/098233 A2 tiene aún valores muy elevados.

25 Sorprendentemente, un electrodo según la invención muestra ya excelentes valores también sin un costoso tratamiento adicional.

Ejemplo 4

En el ejemplo 4 se investigó la influencia del contenido en aglutinante sobre la capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente.

30 Para la comparación de los electrodos según la invención con el estado de la técnica se fabricaron electrodos negativos con diferentes contenidos en aglutinante THV, según el procedimiento explicado en el Ejemplo 1 con acetona como disolvente. En este caso se determinó la capa cubriente cargándose con 1C y descargándose 1C 2 veces. La diferencia en la eficiencia de ciclo durante los dos primeros ciclos se convirtió en % de capacidad descarga teórica como la capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente. La Tabla 4 muestra los resultados:

35 Tabla 4: capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente para electrodos con diferente contenido en aglutinante THV.

% en peso de aglutinante THV	1	2	4
Capacidad de la pila consumida por formación de capa cubriente en % de capacidad teórica	24,1 %	26,4 %	33,5 %

Se puede observar claramente que un contenido más elevado en aglutinante influye negativamente sobre las propiedades del electrodo. Mientras que la capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente se sitúa aún en 24,1 % en el caso de un contenido en aglutinante de 1 % en peso de THV, ésta aumenta casi un 10 % a 33,5 % en el caso de un contenido en aglutinante de 4 %.

5 En la Figura 5 se representan electrodos negativos según la invención con diferente contenido en aglutinante de LiPAA. La capacidad de capa cubriente se puede leer a partir de la figura.

Sorprendentemente, en este caso se obtuvieron mejores resultados con un contenido en aglutinante más elevado. El comportamiento de electrodos con aglutinante según la invención es contrario al comportamiento de los electrodos con aglutinante THV.

10 Los mejores resultados se obtienen con un contenido en LiPAA de 8 % en peso. No obstante, también el electrodo con un contenido en LiPAA de 2 % en peso muestra una clara mejora del electrodo.

15 Sin embargo, los electrodos con contenido elevado en LiPAA presentan una densidad de energía menor, ya que está contenido menos material activo en el electrodo. La proporción de aglutinante no debe superar la reducción de la capacidad de capa cubriente, en caso contrario no se presenta un aumento de la capacidad de descarga disponible igualmente. Se obtienen resultados óptimos con un contenido en aglutinante de 4 % en peso.

Ejemplo 5

20 Para este experimento se produjeron dos pilas macizas prismáticas con dos electrodos negativos y uno positivo. Los electrodos se apilaron junto con un separador dispuesto entre ellos y se introdujeron en una carcasa prismática. Ambas pilas macizas contenían electrodos positivos, que se produjeron conforme al procedimiento del Ejemplo 1, pero con acetona como disolvente, a partir de los siguientes componentes:

94 % en peso de fosfato de litio y hierro

2 % en peso de negro de carbono como mediador de conductividad

4 % en peso de THV como aglutinante

Se obtuvieron electrodos positivos con una capacidad de 15 mAh/cm² de superficie de electrodo.

25 La pila maciza B contenía electrodos negativos exentos de aglutinante, que se dotaron de un tratamiento térmico según el documento WO 2011/098233 A2.

Para la producción de la pila maciza A, según la invención se produjeron electrodos negativos a partir de los siguientes componentes según el procedimiento del Ejemplo 1:

96 % en peso de grafito (material activo del electrodo negativo)

30 4 % de aglutinante A

Se produjeron electrodos negativos con una capacidad de 13 mAh/cm² de superficie de electrodo.

Las pilas macizas se cargaron con una disolución electrolítica de composición LiAlCl₄ * 6 SO₂.

35 La pila se acondicionó lentamente por primera vez con una tasa de carga y una tasa de descarga de aproximadamente 0,05 C (correspondiente a 10 mA). En este caso se formó la capa cubriente, y se puede determinar la capacidad de la pila consumida por la formación de la capa cubriente.

En los siguientes 100 ciclos se ciclaron las pilas con una tasa de carga y descarga de aproximadamente 0,5 C (correspondiente a 100 mA). Después de 100 ciclos se aumenta la tasa de carga y descarga a aproximadamente 1C (correspondiente a 200 mA).

40 La carga se efectuó en un proceso I/U. La pila se carga con una corriente constante de 3,6 V. A partir de una tensión de pila de 3,6 V se reduce la corriente. El proceso de carga se interrumpe al no superar por primera vez una corriente mínima de 40 mA.

La descarga se llevó a cabo con una corriente constante y se interrumpió a una tensión de pila de 2,5 V.

45 En la Figura 6 se representa la capacidad de carga durante el número de ciclos. Las dos curvas representadas muestran los valores medios de varios experimentos respectivamente con los electrodos descritos con anterioridad. Es sorprendente que, a pesar de la adición de 4 % de aglutinante, se puede obtener una capacidad absoluta más elevada.

ES 2 774 252 T3

La vida útil de una pila se determina mediante la consecución de una determinada capacidad de descarga, por ejemplo 70 % de la capacidad nominal. Debido a la capacidad inicial más elevada, la vida útil de la pila A es sensiblemente mayor que la de la pila B. La pila A alcanza la capacidad final más tarde que la pila B.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Batería electroquímica recargable con una carcasa, un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, que contiene SO₂ y una sal conductora del metal activo de la célula, caracterizada por que al menos uno de los electrodos contiene un aglutinante B, estando constituido el aglutinante B por un polímero que se basa en unidades estructurales monoméricas de estireno y butadieno.
2. Batería según la reivindicación 1, caracterizada por que al menos uno de los electrodos contiene un aglutinante A, estando constituido el aglutinante A por un polímero que está formado por unidades estructurales monoméricas de un ácido carboxílico conjugado o por la sal alcalina, alcalinotérrica o amónica de este ácido carboxílico conjugado o por una combinación de las mismas.
- 10 3. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que los electrodos que contienen el aglutinante B o, en referencia a la reivindicación 2, el aglutinante A o el aglutinante A y B, es el electrodo negativo de la célula.
- 15 4. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos uno de los electrodos contiene el aglutinante B o, en referencia a la reivindicación 2, el aglutinante A o una mezcla de aglutinante A y aglutinante B, preferentemente en una concentración como máximo de 10 % en peso, de modo más preferente en una concentración como máximo de 8 % en peso, de modo más preferente en una concentración como máximo de 6 % en peso, de modo especialmente preferente en una concentración como máximo de 4 % en peso.
5. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos uno de los electrodos puede contener otros aglutinantes distintos del aglutinante B y, en referencia a la reivindicación 2, del aglutinante A.
- 20 6. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos uno de los electrodos presenta un elemento de derivación con una estructura metálica porosa tridimensional, en especial en forma de una espuma metálica.
7. Batería según la reivindicación 6, caracterizada por que la estructura metálica porosa se extiende a través del grosor total del electrodo.
- 25 8. Batería según una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizada por que el material activo está distribuido de manera homogénea en la estructura metálica.
9. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el grosor del electrodo positivo asciende al menos a 0,25 mm, preferentemente al menos 0,30 mm, de modo más preferente al menos 0,40 mm, de modo más preferente al menos 0,50 mm, de modo más preferente al menos 0,60 mm, y de modo especialmente preferente al menos 1,00 mm.
- 30 10. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrodo negativo presenta un grosor de al menos 0,20 mm, preferentemente al menos 0,30 mm, de modo más preferente al menos 0,40 mm, de modo más preferente al menos 0,50 mm, y de modo especialmente preferente al menos 0,60 mm.
- 35 11. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el metal activo es un metal alcalino, preferentemente litio o sodio, un metal alcalinotérrico, preferentemente calcio, un metal del grupo 12 del sistema periódico, preferentemente cinc, o aluminio.
12. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrodo negativo contiene un electrodo de inserción, que contiene preferentemente carbono.
- 40 13. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrodo positivo contiene un compuesto metálico, preferentemente un óxido metálico o un halogenuro metálico o un fosfato metálico, siendo el metal preferentemente un metal de transición de los números atómicos 22 a 28, en especial cobalto, níquel, manganeso o hierro, y siendo el fosfato metálico preferentemente fosfato de litio y hierro.
- 45 14. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrolito se basa en SO₂, conteniendo el electrolito preferentemente al menos 1,5 moles de SO₂ por mol de sal conductora, preferentemente al menos 2 moles de SO₂, de modo más preferente al menos 3 moles de SO₂, de modo más preferente al menos 4 moles de SO₂, de modo más preferente al menos 4,5 moles de SO₂, de modo más preferente al menos 5 moles de SO₂, y de modo especialmente preferente al menos 6 moles de SO₂ por mol de sal conductora.
- 50 15. Batería según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el electrolito contiene como sal conductora un halogenuro, oxalato, borato, fosfato, arseniato o galato del metal activo, preferentemente un tetrahalogenoaluminato de litio, de modo especialmente preferente un tetracloroaluminato de litio.

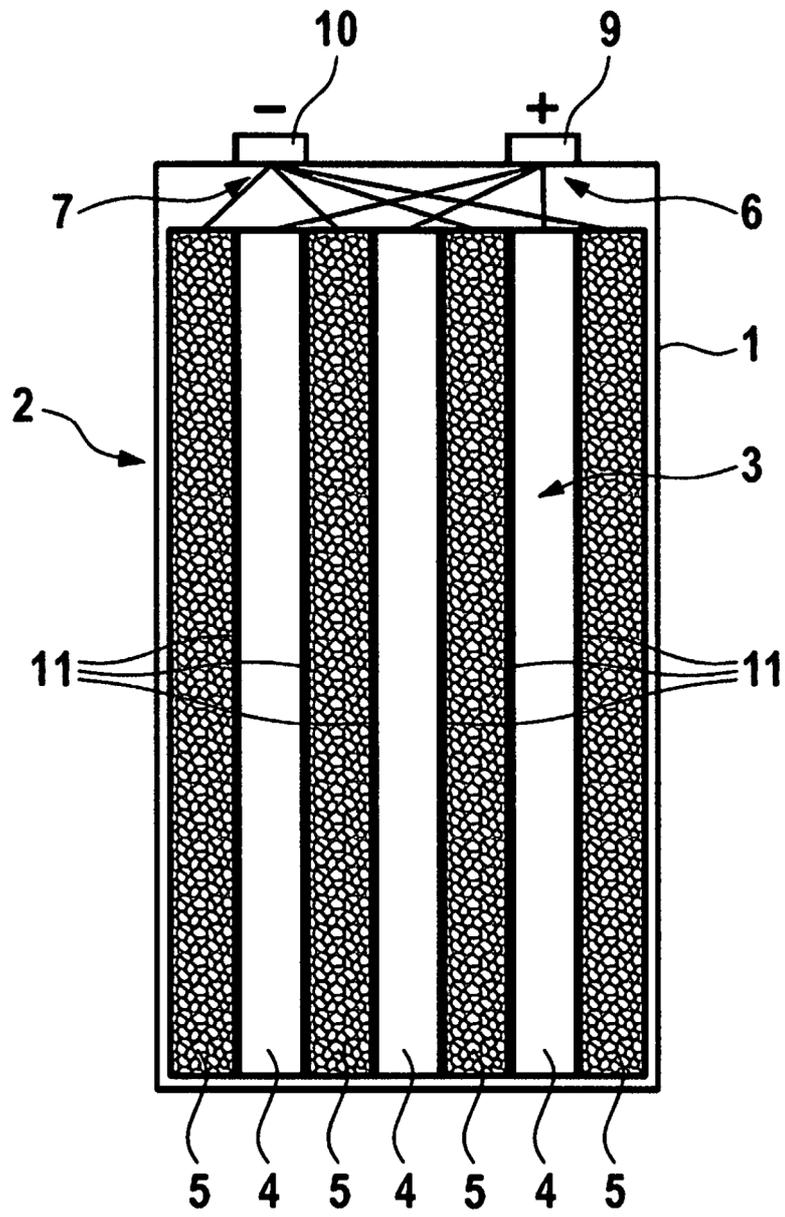


Fig.1

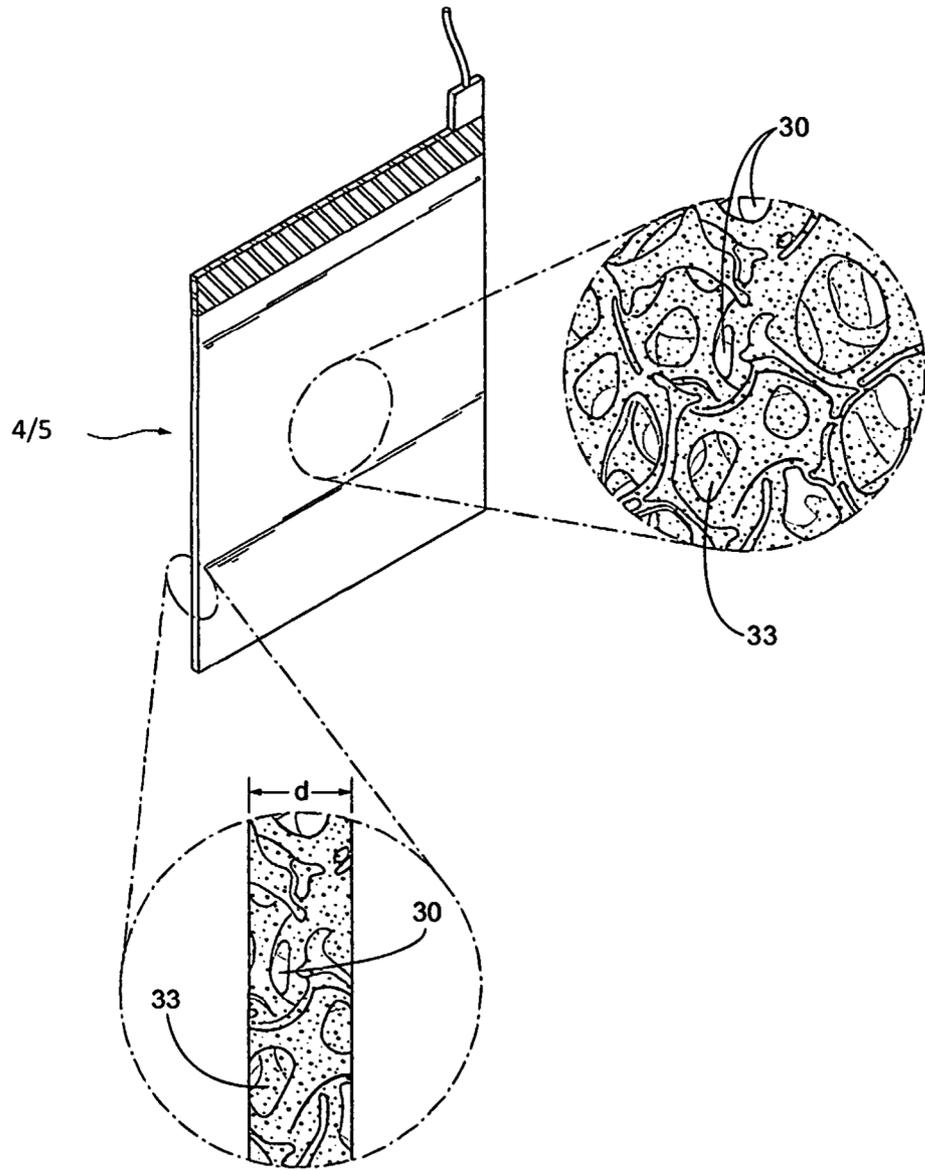


Fig.2

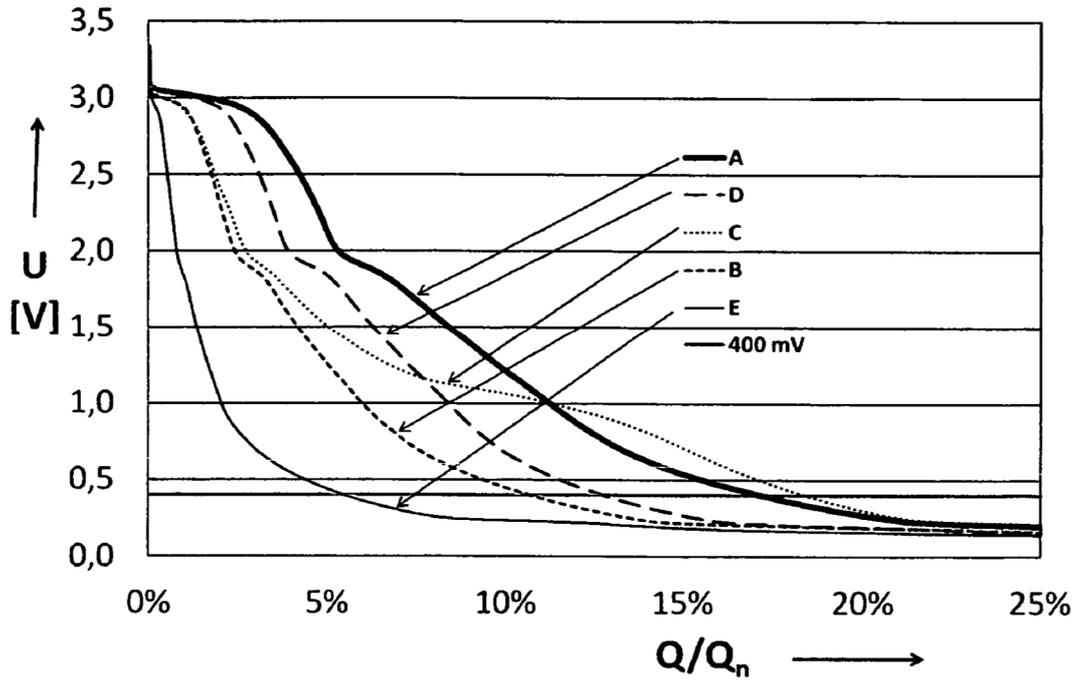


Fig.3

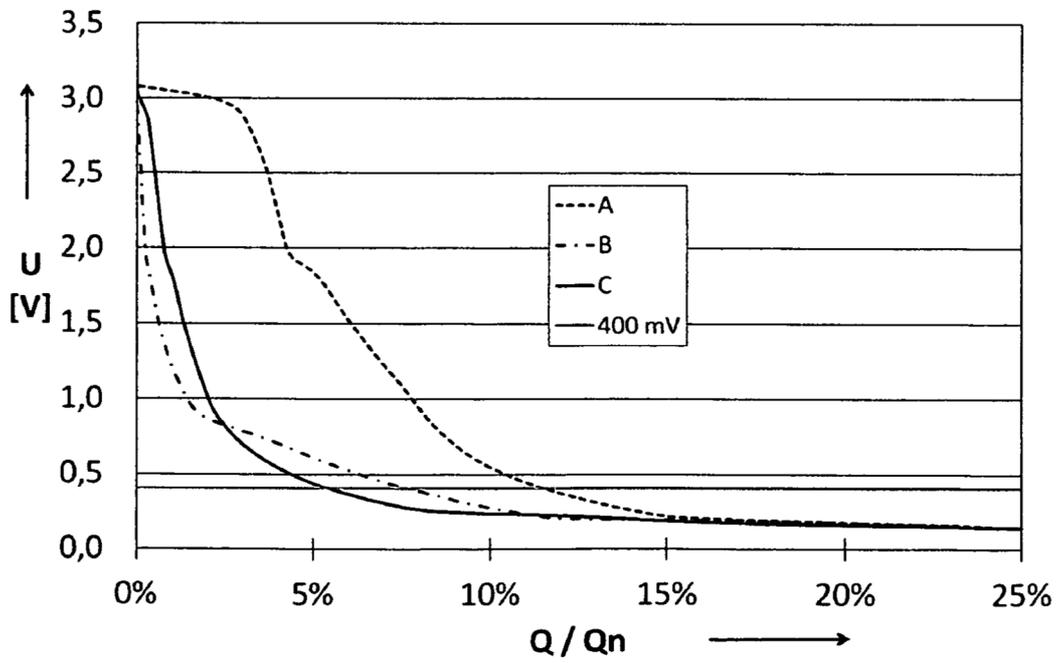


Fig.4

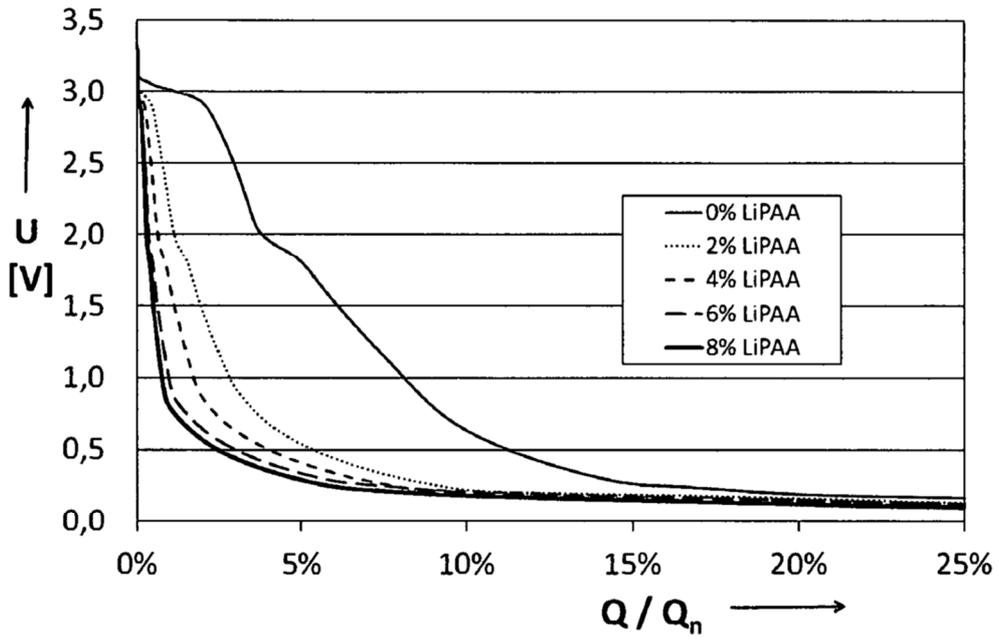


Fig.5

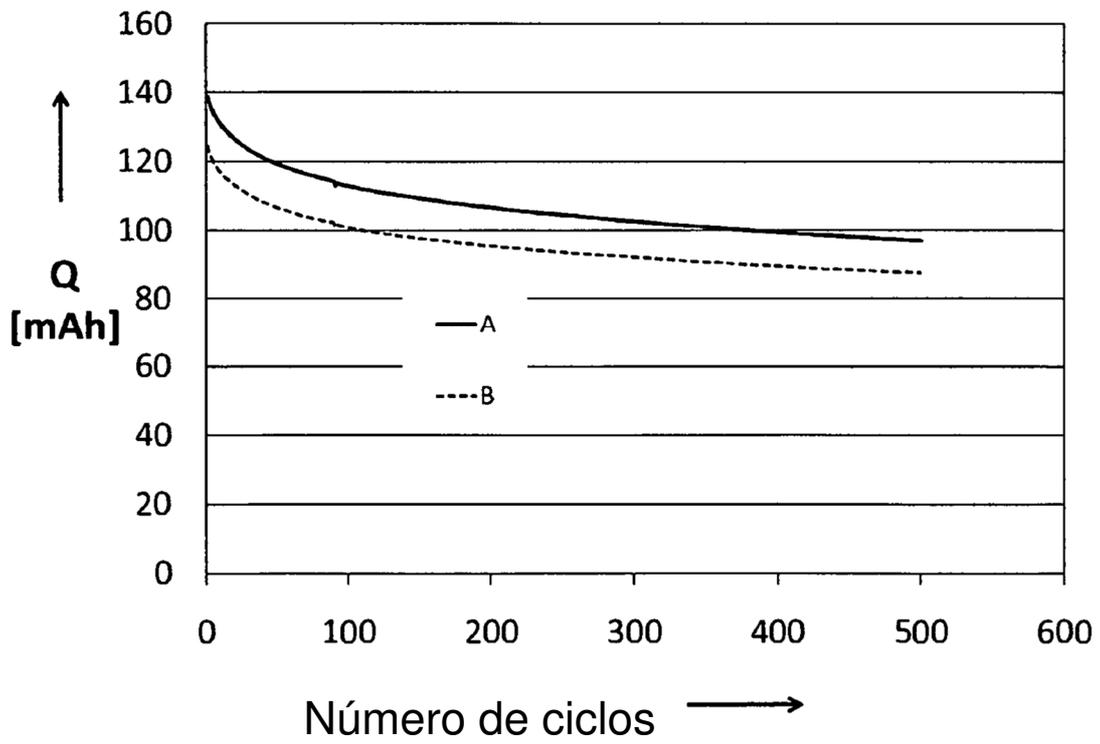


Fig. 6