



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 548**

51 Int. Cl.:  
**H01M 2/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04785403 .9**

86 Fecha de presentación : **07.10.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1661193**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.05.2006**

54 Título: **Pila no acuosa con pieza de sellado termoplástica mejorada.**

30 Prioridad: **09.10.2003 US 682223**  
**28.05.2004 US 856189**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

73 Titular/es: **EVEREADY BATTERY COMPANY, Inc.**  
**533 Maryville University Drive**  
**Saint Louis, Missouri 63141, US**

72 Inventor/es: **Schubert, Mark, A.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 no acuosa con pieza de sellado termoplástica mejorada.

5 La presente invención se refiere a una pila de batería electroquímica con un electrolito de disolvente orgánico no acuoso y una pieza de sellado u obturación termoplástica mejorada.

10 Las pilas de batería no acuosas son pilas que esencialmente no contienen nada de agua. Los materiales del electrodo de la pila y el electrolito se fabrican, se secan y se almacenan cuidadosamente antes de la fabricación de la pila para mantener la cantidad de agua en esos componentes típicamente a niveles de no más de décimas o centésimas de partes por millón. Aquéllos procesos de fabricación en los cuales se exponen los componentes internos de la pila al aire se llevan a cabo, generalmente, en una caja seca o en una sala seca. Estas medidas son necesarias debidas a la alta reactividad de uno o más de los ingredientes de la pila con el agua. A menudo se usan compuestos orgánicos como disolventes del electrolito en pilas no acuosas. Ejemplos de pilas no acuosas que contienen tales disolventes orgánicos son las pilas de litio y de ion litio, aunque se conocen otros tipos de pilas no acuosas, que contienen otros materiales que son altamente reactivos con el agua.

15 Las baterías que contienen pilas no acuosas se están haciendo cada vez más populares como fuentes de energía para los dispositivos electrónicos. Aunque a menudo son más caras que las pilas acuosas comunes, las pilas no acuosas pueden presentar muchas ventajas, debido a la naturaleza de los materiales empleados. Entre estas ventajas se incluyen una alta densidad de energía, una gran capacidad a bajas temperaturas, bajo peso y una excelente vida útil de almacenamiento en un amplio intervalo de temperaturas. Muchas pilas no acuosas tienen también diseños con un gran área superficial interfacial de electrodos que las hace especialmente bien adecuadas para descargas de alta potencia (incluyendo corriente alta y resistencia baja) y la tendencia general en las necesidades de energía para los dispositivos electrónicos es cada vez hacia más y más potencia requerida. Algunos de los tipos de dispositivos para los cuales es especialmente importante una gran capacidad en descargas de alta potencia son los dispositivos para flashes fotográficos (unidades de flash y cámaras con capacidad de flash interna), cámaras fotográficas digitales, videocámaras, dispositivos de asistencia personal digitales y ordenadores personales.

20 La capacidad de resistir condiciones de temperatura extremas, incluyendo ciclos térmicos y choques térmicos entre altas y bajas temperaturas, se está haciendo más importante para las pilas no acuosas, especialmente para pilas de litio y de ion de litio, más que para las pilas de botón.

25 Están aumentando las necesidades de que las pilas de litio y de ion de litio toleren condiciones de temperatura extremas sin que se degrade su cierre u obturador, lo que daría como resultado el aumento de la precipitación de sales, fugas, pérdidas de peso excesivas (de electrolito), salida de gases a bajas presiones internas de la pila y pérdida excesiva de capacidad. Esto es cierto tanto desde el punto de vista de la dureza de las condiciones que deben soportar las pilas como teniendo en cuenta el número y tipo de aplicaciones para las cuales se están estableciendo tales requisitos. Las pilas con piezas de obturación termoplásticas fabricadas según la técnica anterior no son capaces de satisfacer todos estos requisitos en ciertos tipos de pilas, especialmente en aquellas con disolventes en el electrolito que tienen puntos de ebullición bajos.

30 Se ha utilizado una gran variedad de diseños de pilas para las pilas no acuosas. El tipo de diseño depende en parte del tamaño de la pila, del tipo de electrodo y de los materiales usados en la pila como electrolitos y de las necesidades de energía de los dispositivos a los que la pila va a suministrar la misma. Debido a que los materiales del cátodo y el electrolito son tan reactivos, los diseños para pilas de litio de cátodo líquido grandes (por ejemplo, litio - dióxido de azufre ( $\text{Li}/\text{SO}_2$ ) y litio - cloruro de tionilo ( $\text{Li}/\text{SOCl}_2$ )), presentan a menudo carcassas en las cuales los componentes metálicos están soldados herméticamente y se usan cierres de vidrio para sellar los componentes metálicos que deben estar aislados eléctricamente y para obturar pequeñas aberturas de las carcassas. Estos tipos de carcassas tienden a ser caras, debido a los materiales usados y a los procedimientos y equipos de fabricación que se necesitan.

35 Se pueden utilizar otros medios para sellar las pilas. Puede ser conveniente utilizar piezas de obturación de material termoplástico entre los componentes rígidos de la carcasa, debido a sus relativos bajo coste y facilidad de fabricación. Por ejemplo, se puede comprimir una junta o arandela termoplástico entre el borde superior interior del recipiente de la pila (por ejemplo, un envase en forma de lata o bidón de acero) y la periferia de la tapa que cierra el extremo abierto del mismo, formando un cierre obturador que mantenga el electrolito dentro de la carcasa de la pila y el agua fuera.

40 También se puede usar una pieza de sellado termoplástica para sellar una abertura en la carcasa de la pila. Por ejemplo, la pieza de sellado termoplástico puede tener la forma de un tapón que obture un pequeño agujero en la tapa de la pila. Se puede añadir el electrolito a la pila después de que se haya montado la tapa sobre el envase. En otro ejemplo, el tapón puede ser de un material rígido, tal como una bola de vidrio o de metal, con una pieza de obturación termoplástica en forma de manguito entre la superficie interior de la abertura y la bola. En estos ejemplos, el tapón termoplástico o la bola y el manguito pueden funcionar también como válvula de alivio de gases (válvula de seguridad) de la pila.

45 La figura 1 muestra un ejemplo de un diseño de una pila de litio cilíndrica que se ha utilizado para pilas  $\text{Li}/\text{FeS}_2$  y otras pilas de litio. Tiene dos piezas de obturación termoplásticas -una junta que obtura una tapa en el extremo abierto del envase y un manguito que obtura una abertura en la cubierta de la pila. Ambas piezas de cierre termoplásticas

proporcionan un cierre compresivo. Puesto que el envase y la tapa están conectados a electrodos opuestos dentro de la pila, la junta proporciona también el aislamiento eléctrico necesario. El manguito y una bola de venteo comprenden una válvula de seguridad para la pila. Cuando la presión interna de la pila sobrepasa un valor anormalmente alto predeterminado, la bola de venteo (o la bola y el manguito) es expulsada de la tapa, dejando un agujero a través del cual se libera la presión. Se describen pilas selladas, tanto con una junta entre el envase y la tapa como con una válvula de seguridad que comprende un manguito y un tapón de venteo dispuesto en una abertura de la célula en los documentos de las patentes de Estados Unidos números US-A-4.329.405 (publicada el 11 de mayo de 1982), 4.437.231 (publicada el 20 de marzo de 1984), 4.529.673 (publicada el 16 de julio de 1985), 4.592.970 (publicada el 3 de junio de 1986), 4.927.720 (publicada el 22 de mayo de 1990), 4.931.368 (publicada el 5 de junio de 1990) y 5.015.542 (publicada el 14 de mayo de 1991).

También se usan piezas como obturadores termoplásticos en otros tipos de pilas, incluyendo pilas de electrolito acuoso tales como las pilas de tipo de gran consumo corriente de zinc y dióxido de manganeso ( $\text{Zn/MnO}_2$ ), de níquel y cadmio ( $\text{Ni/Cd}$ ) y de níquel e hidruro metálico ( $\text{NiMH}$ ).

Para cualquier tipo de pila, el material y el diseño de la pieza de obturación deben ser tales que se mantenga un sellado adecuado durante un período de tiempo aceptable y bajo las condiciones de temperatura que se espera que la pila resista durante el transporte, el almacenamiento y el uso de la misma. Entre las características comunes de una buena pieza de sellado u obturación se incluyen la estabilidad del material en los medios ambientes externo e interno de la célula, la impermeabilidad frente a los líquidos y los gases que tienen que ser sellados dentro o fuera de la pila y la formación y el mantenimiento de un recorrido de sellado completo (es decir, sin huecos o brechas) en cada interfaz de sellado.

Para piezas de sellado termoplásticas que forman un cierre compresivo, la pieza de sellado debe estar lo suficientemente comprimida como para conseguir un buen sellado y se debe mantener suficiente compresión durante el tiempo deseado. Los materiales termoplásticos sometidos a tensión de compresión tienden a perder dicha tensión. Este proceso se denomina relajación de la tensión o flujo en frío (plasticidad en frío) del material. Los materiales termoplásticos tienden a relajar la tensión más a temperaturas más altas, disminuyendo de esta manera el tiempo que se puede mantener suficiente compresión. La temperatura afecta también a la compresión de las piezas de sellado termoplásticas de otra manera. Materiales diferentes se expandirán y se contraerán en diferentes factores en respuesta a aumentos y disminuciones, respectivamente, de la temperatura ambiente. En una pila con una pieza de sellado termoplástico entre componentes más rígidos (por ejemplo un envase cilíndrico de metal y una tapa metálica), generalmente es conveniente que la junta y los componentes rígidos se sellen para expandirse a casi las mismas tasas, con el fin de mantener suficiente compresión de la junta sobre el intervalo de temperaturas más amplio posible.

Los materiales termoplásticos y los diseños de obturadores adecuados para piezas de sellado en pilas no acuosas son más limitados que para piezas de sellado de pilas no acuosas. Debido a que los materiales activos de la pila son muy reactivos con el agua, los materiales para los obturadores tienen que tener un alto grado de impermeabilidad frente al agua y algunos materiales corrientes usados para piezas de sellado en pilas no acuosas no son adecuados. Asimismo, las piezas de sellado en pilas no acuosas tienen que tener una velocidad de transmisión de vapor baja frente a los disolventes del electrolito. Puesto que la velocidad de transmisión de vapor del material termoplástico depende generalmente en parte de la presión de vapor del disolvente, generalmente es más difícil conseguir velocidades de transmisión de vapor bajas en las pilas no acuosas, cuyos electrolitos contienen éteres u otros disolventes orgánicos de puntos de ebullición bajos. Cuanto mayor es la proporción entre el área de la sección eficaz efectiva de la pieza de sellado respecto del volumen interno de la pila, más importantes son las velocidades de transmisión del agua y del disolvente del electrolito.

Para su uso en determinados dispositivos, tales como aquéllos que se pueden usar en compartimentos de motores de automóviles y en ciertos entornos de exterior, las baterías tienen que ser capaces de resistir temperaturas muy altas o muy bajas. Las características electroquímicas de algunas pilas de litio y de ion litio las hacen muy convenientes para ser usadas en tales temperaturas extremas. Sin embargo, las piezas de sellado utilizadas en pilas destinadas a tales aplicaciones tienen que ser capaces de mantener una obturación o sellado aceptables a esas temperaturas extremas. Cada vez se está haciendo más importante la capacidad de resistir a los efectos de las temperaturas extremas.

El polipropileno (PP) se usa habitualmente como material para las juntas de las pilas de litio (por ejemplo, pilas  $\text{Li/MnO}_2$  y  $\text{Li/FeS}_2$ ). Se han fabricado juntas con otros materiales termoplásticos con el objetivo de mejorar la capacidad de la pila para resistir temperaturas más altas que cuando se usa PP.

Sano *et al* (documento de la patente de Estados Unidos US-A-5.624.771) describen el uso de poli(sulfuro de fenileno) (PPS), mejor que PP, como material para las juntas para una pila de litio, para mejorar la resistencia de la pila a altas temperaturas. Se utilizó PPS para disminuir la deformación de la junta debida al flujo en frío bajo las condiciones de carga altas a la que la junta está sometida en la pila.

En el documento de la patente de Estados Unidos US-A-5.656.392, Sano *et al* describen resinas sintéticas termoplásticas, PPS y un copolímero tetrafluoruro-perfluoroalquilviniléter (PFA), adecuadas para fabricar una junta para una pila utilizable a altas temperaturas y que resuelve problemas convencionales provocados por el uso en períodos largos y/o por el almacenamiento. Asimismo, describen la adición de un relleno o carga de fibra de vidrio a la resina para ampliar la estabilidad de la configuración de la junta y la adición de polietileno (PE) y/o polipropileno (PP)

## ES 2 294 548 T3

para ampliar el intervalo de temperatura que puede ser tolerado por las pilas en un ensayo de choque térmico cíclico. La adición de más del 10% en peso de PE y/o PP resultó poco recomendable debido a las fugas en la pila y a una temperatura utilizable de manera continua inferior a 150°C para la junta.

5 Tanto el documento de la patente de Estados Unidos US-A-5.624.771 como el de la US-A-5.656.392 enseñan que se pueden usar disolventes de alto punto de ebullición tales como  $\gamma$ -butirolactona (punto de ebullición 202°C) y carbonato de propileno (punto de ebullición 241°C) para conseguir el rendimiento de la pila a altas temperaturas deseado y mantener a la vez todavía un funcionamiento práctico de la pila a baja temperatura (-20°C) en una pila de botón  $\text{Li}/(\text{CF})_n$ . Sin embargo, las pilas de litio con electrolitos que contienen una cantidad grande de disolventes de  
10 punto de ebullición bajo no funcionan tan bien en descargas de alta energía, lo que puede ser un inconveniente en pilas grandes destinadas a ser usadas en aplicaciones de descargas de alta energía.

En el documento de la patente de Estados Unidos US-A.6.025.091, Kondo *et al.* describen una pila con un envase metálico sellada con una tapa terminal de metal y una junta que comprende poli(tereftalato de butileno) (PBT). El  
15 material de la junta puede ser PBT solo, PBT mezclado con otro polímero o PBT reforzado con materiales inorgánicos tales como fibras de vidrio, bolitas de vidrio y ciertos compuestos orgánicos. Kondo *et al.* describen que la invención resuelve los problemas de deformación y fisuración del material de la junta cuando la pila se expone a alta temperatura. El tipo de pila preferido fue una pila secundaria, bien con un electrolito alcalino, bien con uno no acuoso (por ejemplo una pila de ion de litio). Un electrolito especialmente preferido contenía  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$  y/o  $\text{LiPF}_6$  disueltos  
20 en una mezcla de disolventes que comprendía carbonato de propileno o carbonato de etileno y 1,2-dimetoxietano y/o carbonato de dietilo.

El documento de la patente JP-A-10-302739 describe la preparación de una junta de PPS que contiene 20% en peso de un elastómero de poliolefina para una batería no acuosa.

25 A mediados de los años 80 del siglo XX, Union Carbide Corp. fabricó también una pila  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  de tamaño 1/3 N (tipo número 2L76) con una junta hecha de PBT (GAFITE® de GAF Chemicals). Estas pilas tenían un diseño de electrodo enrollado en forma de espiral y contenían un electrolito que comprendía una mezcla sales de perclorato de litio y trifluorometanosulfonato de litio en un disolvente que contenía un 50% en volumen de carbonato de propileno y de dimetoxietano.  
30

La técnica anterior enseña que la capacidad de las pilas para resistir un amplio intervalo de temperaturas, especialmente altas temperaturas, se puede mejorar utilizando juntas hechas de materiales que mantienen la estabilidad dimensional y que no se agrietan o fisuran en condiciones de temperatura extrema. No se aborda el problema de reducir la velocidad de transmisión del disolvente del electrolito a través de la junta. Este problema es generalmente mayor  
35 a temperaturas más altas y con disolventes orgánicos más volátiles que tienen puntos de ebullición más bajos, tales como los éteres.

De acuerdo con ello, se necesitan pilas de batería con características de tolerancia térmica mejoradas o sin efectos adversos sobre otras características de las mismas. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una pila de batería fabricada económicamente, con una pieza de sellado u obturación hecha de una o más resinas termoplásticas, que tenga características de tolerancia térmica mejoradas, buena resistencia a la pérdida de electrolito y a la entrada de agua y poca degradación de su rendimiento después de períodos largos de almacenamiento.

### 45 Sumario

Se consiguen los objetivos previamente indicados y se superan los inconvenientes de la técnica anterior previamente descritos con la pila de batería electroquímica de la presente invención.

50 Se ha descubierto que la eficacia de sellado de una pila con una pieza de sellado termoplástica hecha con una resina polimérica que comprende poliftalamida puede proporcionar una transmisión de vapor de electrolito disminuida a través y alrededor de la pieza de sellado.

De acuerdo con ello, en un aspecto, la presente invención se dirige a una pila de batería electroquímica que comprende:  
55

una carcasa que comprende un envase de metal con al menos un extremo abierto y al menos una primera cubierta metálica colocada en al menos un extremo abierto del recipiente;

60 un electrodo positivo;

un electrodo negativo;

un separador colocado entre los electrodos positivo y negativo;

65 un electrolito y

una pieza de sellado u obturación termoplástica hecha de una resina polimérica que comprende poliftalamida.

## ES 2 294 548 T3

Otro aspecto de la presente invención es una pila de batería electroquímica como la descrita previamente, en la que:

5 el electrolito comprende un soluto disuelto en un disolvente orgánico no acuoso; el soluto comprende iones litio y yoduro y

la pieza de sellado termoplástico que se coloca entre el recipiente metálico y la cubierta de metal, se fabrica de una resina polimérica que comprende poliftalamida.

10 Otro aspecto más de la presente invención es una pila de batería electroquímica como la descrita previamente, en la que:

el electrodo positivo comprende disulfuro de hierro;

15 el electrodo negativo comprende litio metálico;

el electrolito comprende un soluto disuelto en un disolvente orgánico no acuoso; el soluto comprende iones litio y yoduro y el disolvente comprende al menos 80% en volumen de uno o más éteres, cada uno de ellos con un punto de ebullición no mayor de 90° y

20 la pieza de sellado termoplástica que se coloca entre el recipiente metálico y la cubierta de metal, se fabrica de una resina polimérica que comprende poliftalamida.

25 Estas y otras características, ventajas y objetivos de la presente invención serán más comprendidas y apreciadas por las personas conocedoras de la técnica tomando como referencia la especificación y descripción y las reivindicaciones que siguen y los dibujos anexos.

A menos que se especifique lo contrario, en este documento se usan los métodos y definiciones siguientes:

- 30
- abertura significa un agujero abierto en un material que se extiende desde un área dentro de una superficie hasta un área dentro de una superficie adyacente del material; un extremo abierto de un envase tal como un bidón o envase de tipo cilíndrico o tubo no es una abertura;
- 35
- la velocidad de deformación bajo tensión se determina mediante Análisis Mecánico Dinámico utilizando un equipo Tritec 2000 DMA de Triton Technologies, Ltd., UK, a una temperatura de ensayo de 85°C; la resina se moldea por compresión para formar una película de 0,25 mm de espesor y se corta con un ancho de 2,3 mm; la distancia entre señales (probeta) inicial es 2,0 mm, se aplica un fuerza de tracción constante de 6 N para dar esfuerzo de tracción constante de 10.000 kPa
- 40
- presión de liberación de plegado quiere decir la presión interna de la pila a la cual la carcasa de la pila se deforma suficientemente para romper el sellado recipiente/pieza de sellado/tapa de la pila y eliminar la presión de la pila;
- 45
- el coeficiente de expansión térmica se determina en la dirección del flujo entre 50°C y 90°C, según el método ASTM E831 y se expresa en cm/cm/grado Celsius;
- 50
- la temperatura de deflexión por calor se determina a 18,56 kg/cm<sup>2</sup> (264 libras por pulgada cuadrada (psi)), según el método ASTM D648 y se expresa en grados Celsius;
- 55
- modificador de impacto quiere decir un modificador polimérico añadido principalmente para modificar las propiedades físicas y mecánicas de un material termoplástico y que funciona absorbiendo la energía de impactos y disipándola de manera no destructiva; se pueden usar como modificadores de impacto los elastómeros, incluyendo los productos siguientes (si bien la relación no se limita a ellos): elastómeros acrílicos y estirénicos, polietileno clorado, copolímeros EVA, copolímeros y terpolímeros de etileno y propileno, polibutadieno y poliisopreno;
- 60
- relleno o carga estabilizador térmico es un material que, cuando se añade a una resina de base, disminuirá el coeficiente de expansión térmica de la resina al menos en un 20 por ciento y aumentará la temperatura de deflexión por calor al menos en 20°C;
- 65
- la dureza se determina utilizando un ensayo de resiliencia en probeta entallada Izod según ASTM D256;
  - venteo significa la apertura de una válvula de seguridad (válvula de alivio de la presión) de una pila y
  - presión de venteo quiere decir la presión interna de la pila a la cual la válvula de seguridad se abre para liberar la presión de la pila.

A menos que se especifique otra cosa en el presente texto, todas las características e intervalos son los determinados a temperatura ambiente (20-25°C) y los puntos de ebullición son los correspondientes a una presión de una atmósfera.

### Breve descripción de los dibujos

En los dibujos:

La figura 1 es una vista de un corte transversal de una pila de batería electroquímica cilíndrica, con una pieza de sellado u obturación termoplástica entre el envase y la tapa y otra pieza de sellado u obturación termoplástica entre la tapa y la bola de venteo;

la figura 2 es una vista de un corte transversal de una membrana de ensayo para un ensayo de velocidad de transmisión de vapor y

la figura 3 es un gráfico que muestra la deformación bajo tensión en función del tiempo para tres tipos de resinas a 85°C, con una tensión inicial aplicada de 10.000 kPa.

### Descripción

La invención se comprenderá mejor consultando la figura 1, la cual muestra una pila de batería cilíndrica de tipo FR6 que tiene una carcasa sellada con dos piezas de sellado termoplásticos (una junta y un manguito de venteo). La pila 10 tiene una carcasa que incluye un envase o bidón 12 con un fondo cerrado y un extremo superior abierto que está cerrado con una tapa de pila 14 y una junta 16. El envase 12 tiene un cuello o paso de diámetro reducido cerca del extremo superior para apoyar la junta 16 y la tapa 14. La junta 16 está comprimida entre el envase 12 y la tapa 14 a fin de sellar un ánodo 18, un cátodo 20 y el electrolito dentro de la pila 10. El ánodo 18, el cátodo 20 y un separador 26 están enrollados de manera espiral juntos en un montaje o ensamblaje de electrodos. El cátodo 20 tiene un colector de corriente metálico 22, que se extiende desde el extremo superior del montaje de electrodos y que está conectado a la superficie interior de la tapa 14 con un muelle de contacto 24. El ánodo 18 está conectado eléctricamente a la superficie interior del envase 12 por una lengüeta metálica (no mostrada en el dibujo). Un cono de aislamiento 46 se sitúa alrededor de la zona periférica de la parte superior del montaje de los electrodos para evitar que el colector de corriente del cátodo 22 haga contacto con el envase 12 y el contacto entre el borde del fondo del cátodo 20 y el fondo del envase 12 se evita mediante una extensión doblada hacia dentro del separador 26 y un disco de fondo aislante eléctricamente 44 colocado en el fondo del envase 12. La pila 10 tiene una tapa terminal positiva separada 40 que se mantiene en su lugar mediante el borde superior doblado hacia adentro del envase 12 y la junta 16. El envase 12 sirve como terminal de contacto negativo. Entre el reborde periférico de la tapa del terminal 40 y la tapa de la pila 14 está situado un dispositivo de coeficiente de temperatura positivo (PTC, por sus siglas en inglés) 42 que limita sustancialmente el flujo de corriente en condiciones eléctricas que puedan dañar la pila. La pila 10 incluye también una válvula de seguridad. La tapa de la pila 14 tiene una abertura que comprende un pozo de venteo que se proyecta al interior 28 con un agujero de venteo 30 en el fondo del pozo 28. La abertura se sella con una bola de venteo 32 y un manguito termoplástico de pared fina 34, que se comprime entre la pared vertical del pozo de venteo 28 y la parte periférica de la bola de venteo 32. Cuando la presión interna de la pila sobrepasa un valor predeterminado, la bola de venteo 32, o la bola 32 y el manguito 34, se separan de la abertura para liberar los gases sometidos a presión de la pila 10.

Los materiales utilizados para los componentes de la pila dependen en parte del tipo de pila, incluyendo la electroquímica. Los materiales adecuados son muy parecidos para las pilas de litio y de ion de litio.

La junta comprende un material termoplástico que es resistente al flujo en frío o plasticidad a altas temperaturas (esto es, temperaturas de 75°C y superiores), estable químicamente (resistente a la degradación, por ejemplo mediante disolución o craqueo) cuando se expone al medio ambiente interno de la pila y resistente a la transmisión de los gases del aire a la célula y vapores del electrolito de la célula (al exterior). Las juntas se pueden fabricar con resinas termoplásticas. Las resinas utilizadas para fabricar juntas para pilas no acuosas pueden comprender polifitalamida como resina de base. La resina de base se puede mezclar con modificadores para proporcionar las propiedades convenientes a las juntas. También se pueden añadir a la resina de base de la junta pequeñas cantidades de otros polímeros, rellenos o cargas inorgánicos reforzadores y/o compuestos orgánicos. La resina de base es polifitalamida. En una realización se usa solamente polifitalamida. Un ejemplo de resina de polifitalamida adecuada es RTP 4000 de RTP Company, Winona, MN, Estados Unidos de América. En otra realización, se añade a la polifitalamida un modificador de impacto. Por ejemplo, se puede añadir de 5 a 40 por ciento en peso de un modificador de impacto; tal material está disponible como AMODEL® ET 1001L, suministrado por Solvay Advanced Polymers, LLC, Alpharetta, GA, Estados Unidos de América.

Para mantener la compresión deseada de la junta entre el recipiente o envase y la tapa, es conveniente, generalmente, utilizar materiales para la junta con coeficientes de expansión térmica (CTE, por sus siglas en inglés) relativamente bajos para minimizar los efectos de la temperatura. Asimismo, es preferible que los CTE del envase, de la tapa de la pila y de la junta tengan valores relativamente cercanos entre sí, de tal forma que las dimensiones de las superficies interfaciales cambien aproximadamente en la misma cantidad en respuesta a los cambios de temperatura, minimizando de esta manera los efectos sobre la compresión de la junta en un intervalo amplio de temperatura. La importancia de los CTE de los materiales de la junta, el envase y la tapa de la pila se puede disminuir utilizando un diseño para la

## ES 2 294 548 T3

tapa de la pila como el que se muestra en la figura 1, en el que la tapa tiene una pared generalmente vertical que tiene ciertas características de muelle en el sentido radial.

5 La temperatura de deflexión por el calor (HTD, por sus siglas en inglés) es una medida de la tendencia de la resina a ablandarse cuando se somete al calor. Cuanto mayor es la HDT, más rígido permanece el material cuando se calienta. Preferentemente, la resina usada para fabricar la junta tiene una HDT de al menos 50, preferentemente al menos 75 y más preferentemente al menos 100°C a una presión de 18,56 kg/cm<sup>2</sup>.

10 La velocidad de deformación bajo tensión es otra medida de la tendencia del material a reblandecerse cuando se somete al calor. Cuanto menor es la velocidad o tasa de deformación bajo tensión, más rígido permanece el material cuando se calienta. Cuando la velocidad de deformación bajo tensión es demasiado alta, el material puede fluir excesivamente, lo que da como resultado una pérdida de compresión de la junta entre el recipiente y la tapa de la pila. De manera ideal, la velocidad media de deformación bajo tensión de la resina es cero. Se prefiere una velocidad media de deformación bajo tensión no mayor de 0,01 por ciento/minuto entre 100 y 200 minutos a 85°C con una fuerza aplicada constante de 6 N. Más preferentemente, la velocidad media de deformación bajo tensión no es mayor de aproximadamente 0,007 por ciento/minuto y lo más preferible es no más de aproximadamente 0,004 por ciento/minuto. Lo más preferible es que la velocidad media de deformación bajo tensión no sea mayor de 0,002 por ciento/minuto.

20 La junta será resistente también a las fuerzas aplicadas durante la fabricación de la pila y después, cuando la junta es comprimida inicialmente, para evitar daños tales como fisuras o hendiduras a través de las cuales se puedan producir fugas de electrolito. Se pueden incluir en la resina modificadores de impacto para aumentar la resistencia al impacto del material.

25 Para mejorar el sellado en las superficies de contacto entre la junta y el envase de la pila y la tapa de la pila, la junta se puede revestir con un material sellante adecuado. En realizaciones con un disolvente electrolito orgánico se puede usar un material polimérico tal como EPDM (caucho terpolímero de etileno, propileno y dieno).

30 Las velocidades de transmisión de vapor del agua y del disolvente electrolito deberían ser también bajas para minimizar la entrada de agua a la pila y la pérdida de electrolito de la misma. El agua puede reaccionar en la pila con los materiales activos y la resistencia interna de la pila puede aumentar hasta un nivel indeseable si se pierde demasiado disolvente electrolito.

35 El manguito de venteo es un material termoplástico que es resistente a fluir en frío a altas temperaturas (esto es, 75°C y superiores). Esto se puede conseguir incluyendo más del 10% en peso, preferentemente al menos 15 por ciento, de un relleno estabilizador térmico en el material termoplástico. La resina de base del material termoplástico es una que es compatible con los ingredientes de la pila (ánodo, cátodo y electrolito). La resina se puede formular para proporcionar las características de sellado, venteo y procesado deseadas. La resina se modifica añadiendo un relleno estabilizador térmico para proporcionar un venteo con las características de sellado y venteo deseadas a altas temperaturas.

40 La poliftalamida (PPA) es especialmente adecuada para ser usada en una pila con un disolvente electrolito que contiene un gran porcentaje de compuestos de tipo éter altamente volátiles (alta presión de vapor, bajo punto de ebullición):

45 Un relleno estabilizador térmico adecuado es uno que, cuando se añade a la resina termoplástica disminuye el CTE de la resina en al menos 20 por ciento y aumenta la HDT de la misma en al menos 20°C. Tales rellenos pueden ser materiales inorgánicos como vidrio, arcilla, feldespato, grafito, mica, sílice, talco y vermiculita, o pueden ser materiales orgánicos tales como carbones. Sería ventajoso que las partículas de relleno tengan una relación promedio entre dimensiones alta, tal como en el caso de fibras, filamentos, escamas y laminillas.

50 Se puede usar vidrio como un relleno estabilizador térmico. Un tipo preferido de vidrio es fibra de vidrio E. La longitud de las fibras de vidrio afectará en alguna medida a las propiedades del material, especialmente a las propiedades térmicas y mecánicas, más que a la expansión térmica. La longitud de la fibra puede variar, dependiendo de la resina de base usada. Por ejemplo, con PBT como resina de base, parece que las fibras más cortas funcionan bien, mientras que con otras resinas de base, pueden ser mejor fibras más largas. La longitud de la fibra de vidrio se puede controlar de cualquier manera adecuada. En general, la molienda produce fibras más cortas que el corte.

60 Generalmente se prefiere que la pared del manguito de venteo entre la bola de venteo y el pozo de venteo en la tapa sea delgada (por ejemplo, de 0,1524 mm a 0,381 mm (0,006 a 0,015 pulgadas), cuando se fabrica) y que sea comprimida en aproximadamente 25 a 40 por ciento cuando el manguito y la bola se insertan en la tapa.

65 El manguito de venteo se puede fabricar utilizando cualquier procedimiento adecuado. Un ejemplo es el moldeo por inyección. Debido a que la longitud de las fibras de vidrio se puede disminuir en el material termoplástico durante el moldeo por inyección de los manguitos de venteo, deben considerarse los posibles efectos sobre las características de los manguitos de venteo antes de usar material de rebabas y sobrantes triturados del moldeo. Los parámetros de moldeo usados deberían ser aquellos que proporcionan una superficie suave en los manguitos moldeados (por ejemplo, acabado superficial estándar D3 de la Society of the Plastics Industry, o mejor). Los parámetros de moldeo variarán con el tipo de material que se moldee. Para TEFZEL® HT2004 (resina ETFE -copolímero de etileno y tetrafluoroetileno-

## ES 2 294 548 T3

con 25 por ciento en peso de relleno de vidrio cortado, de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE, Estados Unidos de América), se ha encontrado que funcionan bien una velocidad de inyección rápida (mayor de aproximadamente 6,35 cm/s (2,5 pulgadas/segundo)), una temperatura de moldeo de aproximadamente 149°C (300°F) y una temperatura del cuerpo de la máquina de aproximadamente 360°C (680°F). Se pueden usar aditivos, tales como  
5 modificadores de impacto.

La mezcla de resina de base y relleno o carga utilizada para fabricar el manguito de venteo preferentemente tiene una temperatura de deflexión por calor (HDT, por sus siglas en inglés) de al menos 90°C (preferentemente al menos 150°C y más preferentemente al menos 190°C) y un coeficiente de expansión térmica (CTE, por sus siglas en inglés)  
10 entre 50 y 90°C no mayor de  $7,0 \times 10^{-5}$  (preferentemente no mayor de  $5,0 \times 10^{-5}$  y más preferentemente no mayor de  $3,0 \times 10^{-5}$ ) cm/cm/°C.

Para mantener la compresión deseada del manguito entre la tapa y la bola de venteo, generalmente es conveniente utilizar materiales para el manguito de venteo que tengan coeficientes de expansión térmica bajos para minimizar los  
15 efectos de la temperatura. Cuando el CTE es mayor de  $5,0 \times 10^{-5}$  cm/cm/°C puede producirse excesiva sobrefatiga a altas temperaturas (lo que da como resultado flujo en frío o plasticidad) y que pueda ocurrir excesiva contracción a bajas temperaturas. Estas dos condiciones indeseables pueden dar como resultado una compresión insuficiente del manguito de venteo para proporcionar un buen sellado contra la tapa de la célula y la bola de venteo, lo que conduce a pérdida de electrolito de la pila, entrada de agua a la pila y apertura de la válvula de seguridad en condiciones normales  
20 de almacenamiento y uso.

También es preferible que los CTE de la tapa de la pila, la bola de venteo y el manguito de venteo estén próximos entre sí, de tal modo que las dimensiones de las superficies interfaciales cambien aproximadamente en la misma cantidad en respuesta a los cambios de temperatura, minimizando de esta manera los efectos sobre la compresión del  
25 manguito en un intervalo amplio de temperaturas.

La temperatura de deflexión por calor es una medida de la tendencia de la resina a reblandecerse cuando se somete al calor. Cuanto mayor es la temperatura, más rígido permanece el material cuando se expone al calor. Cuando la HDT es demasiado baja el material puede fluir excesivamente a altas temperatura, lo que da como resultado una pérdida de  
30 compresión del manguito de venteo entre la tapa de la pila y la bola de venteo.

Las velocidades de transmisión de vapor del agua y del disolvente del electrolito deberían ser también bajas para minimizar la entrada de agua en la pila y la pérdida de electrolito de la célula. El agua puede reaccionar en la pila con los materiales activos y la resistencia interna de la pila puede aumentar hasta un nivel indeseable si se pierde  
35 demasiado disolvente del electrolito.

A menudo, el envase de la pila es un recipiente cilíndrico metálico que integra un fondo cerrado, aunque también se puede usar un tubo metálico inicialmente abierto por los dos extremos, en lugar de un recipiente tipo bote o lata. El envase es generalmente de acero, chapado con níquel al menos sobre el exterior para proteger el exterior del envase de  
40 la corrosión. El tipo de niquelado puede variarse para proporcionar diversos grados de resistencia a la corrosión o para proporcionar el aspecto que se desee. El tipo de acero dependerá, en parte de la manera en que se forme el envase. Para envases estirados el acero puede ser un acero SAE 1006, templado por difusión, bajo en carbono, calmado con aluminio o equivalente, con un tamaño de grano ASTM de 9 a 11 y con una forma de grano equiaxial a ligeramente alargada. Se pueden utilizar otros aceros, tales como aceros inoxidables, para satisfacer necesidades especiales. Por  
45 ejemplo, cuando el envase está en contacto eléctrico con el cátodo, se puede usar un acero inoxidable para mejorar la resistencia a la corrosión por el cátodo y el electrolito.

Típicamente, la tapa de la pila es metálica. Se puede usar acero niquelado, pero a menudo es conveniente el acero inoxidable, especialmente cuando la tapa está en contacto eléctrico con el cátodo. También será un factor a tener en  
50 cuenta en la selección del material la complejidad de la forma de la tapa. La tapa de la pila puede tener una forma sencilla, tal como un disco plano y grueso o puede tener una forma más compleja, tal como la tapa que se muestra en la figura 1. Cuando la tapa tiene una forma compleja como en la figura 1, se puede usar un acero inoxidable templado blando de tipo 304 con un tamaño de grano ASTM de 8-9, para proporcionar la resistencia a la corrosión o la facilidad de conformado del metal deseadas. Las tapas conformadas pueden también ser chapadas, por ejemplo con níquel.  
55

La tapa terminal debería tener buena resistencia a la corrosión por agua en el medio ambiente, buena conductividad eléctrica y, cuando sea visible en baterías de consumo, un aspecto atractivo. Las tapas terminales se fabrican a menudo con acero laminado en frío chapado con níquel o con acero que se chapa con níquel después de formar las tapas. Cuando los terminales se sitúan sobre válvulas de seguridad, generalmente las tapas terminales tienen uno o más  
60 agujeros para facilitar el venteo de la pila.

La bola de venteo se puede fabricar con cualquier material adecuado que sea estable en contacto con el contenido de la pila y que proporcione las características deseadas de ventilación y sellado. Se pueden usar vidrios o metales, tal como acero inoxidable. La bola de venteo debería ser muy esférica y tener un acabado superficial suave, sin imperfecciones como hoyuelos, arañazos o agujeritos que sean visibles con un sistema de 10 aumentos. Los deseados  
65 acabado superficial y esfericidad dependen en parte del diámetro de la bola. Por ejemplo, en una realización de una pila Li/FeS<sub>2</sub>, para bolas de aproximadamente 2,286 mm (0,090 pulgadas) de diámetro, la esfericidad máxima preferida es 0,00254 mm (0,0001 pulgadas) y el acabado superficial preferido es como máximo de 0,0762 μm (3 micropulgadas)



## ES 2 294 548 T3

(valor cuadrático medio). Para bolas de aproximadamente 1,600 mm (0,063 pulgadas) de diámetro, la esfericidad máxima preferida es 0,000635 mm (0,000025 pulgadas) y el acabado superficial preferido es máximo de 0,0508  $\mu\text{m}$  (2 micropulgadas) (valor cuadrático medio).

5 En una realización de una pila FR6 de Li/FeS<sub>2</sub> según la figura 1, la pared lateral vertical de la junta tiene un espesor de 0,521 mm (0,0205 pulgadas) cuando se fabrica. Los diámetros de la tapa de la pila, la junta y el envase plegado pueden ser tales que la junta esté comprimida aproximadamente un 30 por ciento de su grosor original para proporcionar un buen sellado. La junta se recubre preferentemente con un sellador tal como caucho terpolímero de etileno, propileno y dieno (EPDM), pero también se pueden usar otros materiales selladores adecuados. El espesor inicial de la pared del manguito de venteo es 0,292 mm (0,0115 pulgadas). En la pila sellada se comprime aproximadamente de 30 a 35 por ciento de su espesor original. Se puede usar un sellador entre el manguito de venteo y la tapa de la pila o entre el manguito de venteo y la bola de venteo o podría aplicarse un sellador sobre la tapa, el manguito y la bola para mejorar el sellado, pero preferentemente no se usa sellador con el fin de evitar que afecte negativamente a la ventilación de la pila o a la presión de venteo.

15 Un ánodo para una pila de litio contiene metal de litio, a menudo en forma de lámina u hoja delgada. La composición del litio puede variar, aunque la pureza siempre es alta. El litio puede estar aleado con otros metales, como aluminio, para proporcionar el rendimiento eléctrico deseado a la pila. Cuando el ánodo es una pieza sólida de litio, no se usa generalmente un colector de corriente separado dentro del ánodo, puesto que el litio metálico tiene una conductividad eléctrica muy alta. Sin embargo, se puede usar un colector de corriente separado para proporcionar contacto eléctrico a más del litio que queda hacia el final de la descarga de la pila. A menudo se usa el cobre por su conductividad, pero se pueden usar otros metales conductores siempre que sean estables dentro de la pila.

25 Un ánodo para una pila de ion de litio incluye uno o más materiales que pueden intercalar litio (capaces de insertar y desinsertar iones de litio en su estructura cristalina). Ejemplos de materiales adecuados son los siguientes, si bien las posibilidades no se limitan a ellos: carbonos (por ejemplo carbonos gráficos, mesofásicos o amorfos); óxidos de metales de transición (por ejemplo, los de níquel, cobalto y/o manganeso); sulfuros de metales de transición (por ejemplo, los de hierro, molibdeno, cobre y titanio) y óxidos metálicos amorfos (por ejemplo, los que contienen silicio y/o estaño). Estos materiales son generalmente materiales particulados que se pueden conformar en la forma que se desee. Para mejorar la conductividad eléctrica se pueden añadir materiales conductores como polvos metálicos, de grafito y de negro de humo. Se pueden añadir aglutinantes para mantener juntas las partículas, especialmente en las pilas de tamaño superior al de las pilas botón. Se pueden añadir también cantidades pequeñas de diversos aditivos para mejorar el procesado y aumentar el rendimiento de la pila. Generalmente, el ánodo incluye un colector de corriente; la elección habitual es el cobre. El colector de corriente puede ser una lámina metálica delgada, una pantalla metálica, un metal expandido o uno o más cables. La mezcla del ánodo (material activo y otros ingredientes) se puede conectar con el colector de corriente de cualquier manera adecuada. Ejemplos de ello son el revestimiento y la incrustación.

40 Debido a que el litio y los metales de las aleaciones de litio son, típicamente, muy conductores, a menudo no se necesita un conductor de corriente separado dentro del ánodo en los ánodos de litio y de aleaciones de litio. Cuando se necesita un colector de corriente en el ánodo, como ocurre con frecuencia en el caso de las pilas de ion de litio, el colector de corriente se puede hacer de cobre o de una aleación de cobre.

45 Un cátodo para una pila de litio contiene uno o más materiales activos, normalmente en forma de partículas. Se puede utilizar cualquier material para el cátodo activo adecuado. Ejemplos de dichos materiales son FeS<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, CF<sub>x</sub> y (CF)<sub>n</sub>.

50 Un cátodo para una pila de ion de litio contiene uno o más materiales activos intercalados en litio o que se pueden intercalar en litio, normalmente en forma de partículas. Se puede usar cualquier material activo intercalado en litio o que se puede intercalar en litio, solo o combinado con otros. Ejemplos de dichos materiales son óxidos metálicos (por ejemplo los de vanadio y wolframio); óxidos de metales de transición litiados (por ejemplo, los que incluyen níquel, cobalto y/o manganeso); sulfúricos metálicos litiados (por ejemplo, los de hierro, molibdeno, cobre y titanio) y carbonos litiados.

55 Además del material activo, un cátodo para una pila de litio o de ion de litio contiene a menudo uno o más materiales conductores, tales como polvos metálicos, grafito o negro de humo. Se pueden añadir aglutinantes para mantener juntas las partículas, especialmente en las pilas de tamaño superior al de las pilas botón. Se pueden añadir también cantidades pequeñas de diversos aditivos para mejorar el procesado y aumentar el rendimiento de la pila.

60 Se puede necesitar un colector de corriente en el cátodo. El material usado más comúnmente es el aluminio.

65 Se puede usar cualquier material separador adecuado. Los materiales separadores adecuados son permeables a los iones y no conductores eléctricamente. Generalmente, son capaces de retener al menos parte de electrolito dentro de los poros del separador. Los materiales adecuados para el separador son también lo suficientemente fuertes como para resistir el proceso de fabricación de la pila y la presión que se puede ejercer sobre ellos durante la descarga de la pila, sin que se desarrollen desgarras, agujeros u otros huecos. Entre los ejemplos de separadores adecuados se incluyen membranas microporosas fabricadas a partir de materiales como polipropileno, polietileno y polietileno de peso molecular ultraalto. Entre los materiales separadores preferidos para pilas Li/FeS<sub>2</sub> se incluyen la membrana

## ES 2 294 548 T3

microporosa de polipropileno CELGARD® 2400 (de Celgard, Inc., Charlotte, NC, Estados Unidos de América) y la membrana microporosa de polietileno Tonen Chemical Corp.'s Setella F20DHI (disponible en ExxonMobile Chemical Co., Macedonia, NY, Estados Unidos de América). También se puede usar como separador una capa de un electrolito sólido o de un electrolito polimérico.

Los electrolitos para las pilas de litio y de ion litio son electrolitos no acuosos. En otros términos, contienen agua solo en cantidades muy pequeñas (esto es, no más de aproximadamente 500 partes por millón en peso, dependiendo de la sal que se esté usando como electrolito), como un contaminante o impureza. Los electrolitos no acuosos adecuados contienen una o más sales como electrolitos disueltas en un disolvente orgánico. Se puede usar cualquier sal adecuada, dependiendo de los materiales activos del ánodo y del cátodo y del rendimiento de la pila que se desee. Entre los ejemplos se incluyen: bromuro de litio, perclorato de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de potasio, hexafluorarsenato de litio, trifluorometanosulfonato de litio y yoduro de litio. Entre los disolventes orgánicos adecuados se incluyen uno o más de los siguientes: carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, formiato de metilo,  $\gamma$ -butirolactona, sulfolano, acetonitrilo, 3,5-dimetilisoxazol, n,n-dimetilformamida y éteres. La combinación de sal y disolvente proporcionará suficientes conductividad eléctrica y electrolítica para satisfacer los requisitos de descarga de la pila en el intervalo de temperaturas deseado. Mientras que la conductividad eléctrica es relativamente alta comparada con la de otros disolventes comunes, los éteres son convenientes a menudo debido a su, generalmente, baja viscosidad, buena capacidad de mojado, buen rendimiento de descarga a bajas temperaturas y buen rendimiento con alta velocidad de descarga. Esto es especialmente cierto en las pilas Li/FeS<sub>2</sub> debido a que los éteres son más estables que con los cátodos de MnO<sub>2</sub>, de tal forma que se pueden usar niveles de éter más altos. Entre los éteres adecuados se incluyen los siguientes, si bien la relación de éteres posibles no se limita a ellos: éteres acíclicos como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, di(metoxietil)éter, triglimo, tetraglimo y éter dietílico y éteres cíclicos como 1,3-dioxolano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, y 3-metil-2-oxazolidinona.

Las cantidades y las composiciones específicas del ánodo, el cátodo y el electrolito se pueden ajustar para proporcionar las características de la pila que se deseen para la fabricación, el rendimiento y el almacenamiento de la misma.

La invención es particularmente útil para pilas que tienen disolventes en el electrolito con un nivel muy alto de éteres (por ejemplo, un total de al menos 80 por ciento en volumen), con puntos de ebullición muy bajos (esto es, no mayores de 90°C a nivel del mar). La ventaja es incluso mayor cuando el porcentaje en volumen de éteres en el disolvente es al menos 90 por ciento, e incluso más todavía con volúmenes de éteres de al menos 98 por ciento en el disolvente.

La pila se puede cerrar y sellar utilizando cualquier procedimiento adecuado. Tales procedimientos pueden incluir plegado, reembutición, pinzamiento y sus combinaciones, si bien no se limitan a los anteriores. Por ejemplo, para la pila de la figura 1, se forma un cuello en el envase cilíndrico después de que se hayan insertado los electrodos y el cono aislante y la junta y el conjunto de la tapa (que incluye la tapa de la pila, el muelle de contacto y el manguito de venteo) se colocan en el extremo abierto del envase cilíndrico. Se sujeta la pila por el cuello mientras que la junta y el montaje de la tapa son empujados hacia abajo, contra el cuello del envase. El diámetro de la parte superior del envase por encima del cuello se disminuye con un mandril de pinzas segmentado para mantener en su sitio en la pila la junta y el conjunto de la tapa. Después de añadir el electrolito a la pila a través de las aberturas en el manguito de venteo y la tapa, se inserta una bola de venteo en el manguito para sellar la abertura en la tapa de la pila. Un dispositivo PTC y una tapa de terminal se colocan sobre la pila, encima de la tapa de la pila, y el borde superior del envase cilíndrico se curva hacia el interior con un troquel de plegado para mantener sujeta la junta, el conjunto de la tapa, el dispositivo PTC y la tapa de terminal y completar el sellado del extremo abierto del recipiente o bidón mediante la junta.

La descripción anterior es especialmente pertinente para las pilas de Li/FeS<sub>2</sub> cilíndricas de tipo FR6 con electrolitos no acuosos y válvulas de seguridad que comprenden un manguito termoplástico y una bola de venteo. Sin embargo, la invención también se puede adaptar a otros tipos de pilas, tales como pilas no cilíndricas (por ejemplo, prismáticas), pilas con otros materiales activos, pilas con otros disolventes de electrolitos (por ejemplo, agua) y pilas con otros diseños de válvulas de seguridad. Por ejemplo, la abertura y la válvula de seguridad pueden estar situadas en una tapa de la pila o en el recipiente. La abertura se puede definir mediante un hueco uniforme, tal como un hueco cilíndrico recto, o bien puede ser no uniforme, con un hueco de diámetro reducido en una sección, tal como la abertura en la tapa de la pila de la figura 1. La pieza de sellado que obtura la abertura en la carcasa puede ser un tapón termoplástico o puede ser un manguito en el cual se inserta un tapón. El tapón puede ser de cualquier forma sólida adecuada, entre las que se incluyen forma de esfera, elipsoide, ovoide y cilindro, pero sin que tengan que limitarse las posibilidades a estas. Las pilas según la invención pueden tener conjuntos de electrodos bobinados en espiral, tal como se muestra en la figura 1, u otras configuraciones de electrodos, tales como tiras plegadas, láminas planas apiladas, bobinas y similares.

La invención y sus características y ventajas se ilustran adicionalmente en los ejemplos siguientes.

## ES 2 294 548 T3

### Ejemplo 1

Se moldearon por inyección juntas para pilas de tipo FR6 similares a la junta mostrada en la figura 1 con homopolímero de polipropileno (PROFAX® 6524), poli(tereftalato de butileno) (VALOX® 3109), copolímero de etileno y tetrafluoroetileno (TEFZEL® 2185), poli(sulfuro de fenileno) con 15 por ciento en peso de modificador de impacto (FORTRON® SKX 382) y poliftalamida con 10-30 por ciento en peso de modificador de impacto (AMODEL® ET 1001 L) y son referenciadas en adelante como juntas de PP, PBT, ETFE, PPS y PPA. Los ejemplos relativos a PP, PBT, ETFE y PPS no son según la invención.

### Ejemplo 2

Se fabricaron pilas de Li/FeS<sub>2</sub> de tipo FR6 de acuerdo con la figura 1 y la descripción precedente, excepto por el hecho de que las tapas de las pilas (14) no tenían agujeros de venteo (30), de tal modo que no se utilizaron manguitos y bolas de venteo. Las pilas se fabricaron con las juntas de PP, PBT, ETFE, PPS y PPA del ejemplo 1. Las pilas tenían las características siguientes (los valores cuantitativos son promedios de diseño):

- material del envase cilíndrico: acero SAE 1006 bajo en carbono, calmado con aluminio, templado por difusión; tamaño de grano ASTM de 9 a 11 y forma equiaxial o ligeramente alargada; niquelado; espesor aproximado de 0,254 mm (0,010 pulgadas), para proporcionar una pared de 0,241 mm de espesor (0,0095 pulgadas);
- CTE del envase cilíndrico: aproximadamente  $1,25 \times 10^{-5}$  cm/cm/°C
- material de la tapa de la pila: acero inoxidable recocido suave tipo 304 de 0,330 mm de espesor (0,013 pulgadas); tamaño de grano ASTM 8-9; niquelado posteriormente;
- CTE de la tapa de la célula:  $1,72 \times 10^{-5}$  cm/cm/°C;
- diámetro interior del entrante hueco de venteo de la tapa de la célula: 2,67 mm (0,105 pulgadas);
- espesor de la pared de la junta: 0,521 mm (0,0205 pulgadas)
- material de revestimiento sellador de la junta: EPDM con 56% de etileno y 9% de dieno;
- compresión de la junta: aproximadamente 32 por ciento del espesor de la pared de la junta inicial;
- composición del electrolito: soluto: LiI, 9,14 por ciento en peso, disuelto en un disolvente mezcla de 63,05 por ciento en peso de DIOX, 27,63 por ciento en peso de DME y 0,18 por ciento en peso de DMI (65 : 35 : 0,2 en volumen);
- cantidad de electrolito: 1,6 g y
- volumen vacío interno de la pila: 10 por ciento.

### Ejemplo 3

Se ensayaron pilas del ejemplo 2 fabricadas con cada uno de los tipos de juntas para determinar la pérdida de peso durante el almacenamiento a presión reducida seguido de choque térmico. Algunas pilas con cada tipo de junta se ensayaron colocadas boca arriba (como se muestra en la figura 1) y otras se invirtieron.

Las pilas se almacenaron primero durante aproximadamente 6 horas a temperatura ambiente y a una presión de 11,6 kPa; la pérdida de peso no fue significativa. En la parte del ensayo relativa al choque térmico, las pilas se almacenaron durante 6 horas a 75°C, y después se almacenaron durante 6 horas a -40°C; esto se repitió 10 veces, con no más de 30 minutos entre los extremos de temperatura del ensayo; tras los ciclos de temperatura, las pilas se almacenaron durante 24 horas a temperatura ambiente. Para tres de los tipos de juntas (PP, PPS y PPA), se probaron tres lotes de pilas, fabricadas en diferentes momentos; para los otros dos tipos de juntas (PBT y ETFE) solo se fabricó y ensayó un lote de cada tipo. Se determinó la variación de masa de cada pila. Los resultados de las pérdidas de peso promedio se resumen en la tabla 1 para cada lote de pilas. La pérdida de peso promedio fue mejor (más pequeña) para las pilas con juntas de PBT, ETFE, PPS y PPA que para las pilas con juntas de PP; las mejores globalmente fueron las pilas con juntas de PBT y PPA. No hubo diferencia sustancial en la pérdida de peso promedio debida a la orientación de la pila durante el ensayo.

TABLA 1

| Tipo de junta | PP*    | PBT*   | ETFE*  | PPS*   | PPA    |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pérdida de    | 0,0081 | ---    | ---    | 0,0099 | 0,0000 |
| peso          | 0,0079 | ---    | 0,0032 | 0,0104 | 0,0012 |
| promedio (g)  | 0,0090 | 0,0010 | ---    | 0,0059 | 0,0000 |

\* no según la invención

## Ejemplo 4

Las pilas del ejemplo 3 se almacenaron durante 3 semanas a 85°C y luego se pesaron para determinar la pérdida de peso adicional tras el almacenamiento a 85°C. Algunas pilas se almacenaron orientadas hacia arriba (tal como se muestra en la figura 1) y otras se invirtieron. Las pérdidas de peso promedio se muestran para cada lote de pilas con juntas de PP, ETFE, PPS y PPA en la tabla 2. La pérdida de peso promedio adicional fue significativamente menor para las pilas con juntas de ETFE, PPS y PPA que para las pilas con juntas de PP. Algunas de las pilas con cada tipo de junta fue abierta y examinada. Las juntas de PBT tenían grietas en las superficies que habían estado expuestas al electrolito en las pilas, indicando que el material se había degradado.

TABLA 2

| Tipo de junta | PP*    | ETFE*  | PPS*   | PPA    |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| Pérdida de    |        |        |        |        |
| peso promedio | 0,0700 | ---    | 0,0328 | 0,0018 |
| (g)           | 0,0748 | 0,0093 | 0,0368 | 0,0005 |

\* no según la invención

## Ejemplo 5

Juntas fabricadas con diferentes calidades de PBT se sumergieron en distintas disoluciones a 70°C y se examinaron periódicamente para determinar la fuente de craqueo observada en el ejemplo 4. Los resultados se resumen en la tabla 3: “no conforme” indica la aparición de craqueo tras 7 días o menos y “conforme” indica que no existe craqueo después de 60 días. Todas las juntas de todos los tipos de PBT resultaron ser “no conformes” cuando se ensayaron en el electrolito usado en las pilas del ejemplo 2. Las juntas resultaron conformes cuando se probaron en disoluciones que no contenían litio ni iones yoduro en un disolvente no acuoso.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 294 548 T3

TABLA 3

| Tipo de soluto y concentración (moles/litro de disolvente) | Componentes del disolvente y proporción en volumen | Material de la junta | Resultados  |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|-------------|
| Lil<br>0,75                                                | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | VALOX®<br>310        | No conforme |
| Lil<br>0,75                                                | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | CELANEX®<br>1600A    | No conforme |
| Lil<br>0,75                                                | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | VALOX®<br>HR326      | No conforme |
| Lil<br>0,75                                                | DIOX : DME<br>65 : 35                              | CELANEX®<br>1600A    | No conforme |
| Ninguno                                                    | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | VALOX®<br>310        | Conforme    |
| Ninguno                                                    | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | CELANEX®<br>1600A    | Conforme    |
| LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub><br>1,0                   | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | CELANEX®<br>1600A    | Conforme    |
| KI<br>Saturado                                             | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | CELANEX®<br>1600A    | Conforme    |
| NaI<br>0,75                                                | DIOX : DME : DMI<br>65 : 35 : 0,2                  | CELANEX®<br>1600A    | Conforme    |
| Lil<br>0,75                                                | Agua destilada                                     | CELANEX®<br>1600A    | Conforme    |

## Ejemplo 6

Las tablas 5 y 6 muestran las propiedades de los materiales usados en el ejemplo 1. La tabla 5 muestra las características de tenacidad, CTE y HDT para las calidades de PP, PBT, PPS y PPA mostradas, cuando están disponibles.

TABLA 5

| Tipo de material | Calidad de material  | CTE (cm/cm°C) X 10 <sup>-5</sup> | HDT a 18,56 kg/cm <sup>2</sup> (°C) | Tenacidad (Julios/m) |
|------------------|----------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| PP*              | PRO-FAX®<br>6524     | ---                              | ---                                 | 37                   |
| PBT*             | VALOX®<br>310        | 8,1                              | 54                                  | 54                   |
| ETFE*            | TEFZEL®<br>HT2185    | 12,6                             | 74                                  | (no hay rotura)      |
| PPS*             | FORTRON®<br>SKX 382  | 8,4                              | 82                                  | 507                  |
| PPA              | AMODEL®<br>ET 1001 L | 7,5                              | 120                                 | 960                  |

\* no según la invención

## ES 2 294 548 T3

La tabla 6 muestra las velocidades de transmisión de vapor (VTR, por sus siglas en inglés) de agua y del electrolito orgánico deseado (9,4% en peso de soluto LiI en una mezcla de disolventes que contiene 63,05% en peso de 1,3-dioxolano, 27,63% en peso de 1,2-dimetoxietano y 0,18% en peso de 3,5-dimetilisoxazol) a través de varios materiales termoplásticos a temperatura ambiente (TA), a 60°C y a 75°C. Las velocidades de transmisión de vapor se determinaron utilizando el método siguiente, adaptado del ASTM E96-80 (“método de ensayo estándar para la transmisión de vapor de agua de los materiales”):

1. Moldear una membrana de ensayo de termoplástico de acuerdo con la membrana 100 de la figura 2, en la cual la altura, el diámetro interior y el diámetro exterior de la pared 101 son adecuados para proporcionar un sellado entre la botella y el sello en las etapas 2 y 5 que van a continuación; el espesor de la membrana entre la pared 101 y el eje 103 es de 0,508 mm (0,020 pulgadas) y el área de la superficie de ensayo (etapa 9: es el área de la superficie de la membrana entre la pared 101 y el eje 103 [para la botella de suero y el cierre u obturador descritos en los ejemplos en las etapas 2 y 5 más adelante, una membrana de ensayo adecuada tiene un diámetro exterior de pared de 19,56 mm (0,770 pulgadas), un diámetro interior de pared de 14,33 mm (0,564 pulgadas), un diámetro del eje de 3,23 mm (0,127 pulgadas), una longitud de eje de 1,91 mm (0,075 pulgadas) por debajo de la superficie inferior de ensayo y un área de la superficie de ensayo de 1,529 cm<sup>2</sup> (0,237 pulgadas<sup>2</sup>)];
2. colocar aproximadamente 8 ml de líquido (agua o electrolito) en un frasco de 15 ml (por ejemplo, frasco de suero Wheaton, 25 mm de diámetro x 54 mm de altura, número de catálogo 06-406D);
3. aplicar sellador al labio del frasco (por ejemplo. Silicona II de G.E. para ensayos hasta 60°C y grasa de vacío para ensayos hasta 75°C);
4. colocar la membrana de ensayo sobre la parte superior del frasco;
5. colocar un sello u obturador con un agujero central de 15,88 mm de diámetro (5/8 de pulgada) (por ejemplo, el obturador de número de catálogo 060405-15 de Wheaton Aluminium) sobre la membrana de ensayo y plegar el obturador firmemente sobre el frasco;
6. pesar el frasco sellado;
7. almacenar el frasco a la temperatura de ensayo deseada y volver a pesarlo (a temperatura ambiente) a intervalos regulares de tiempo (por ejemplo, cada mes para ensayos de 6 meses a temperatura ambiente y diariamente para ensayos de 2 semanas a 60°C y 75°C);
8. determinar la pérdida de peso total en el período de ensayo (utilizar un valor negativo para expresar una ganancia de peso);
9. calcular la velocidad de transmisión de vapor en g·0,0254 mm/día·0,65416 cm<sup>2</sup> (g·0,001 pulgadas/día·100 pulgadas<sup>2</sup>), utilizando la pérdida de peso total promedio de la etapa 8 (excluyendo cualquier muestra concreta que haya dado valores muy altos debidos a la pérdida de la obturación) y la fórmula [(pérdida de peso promedio en gramos/día)(espesor de la membrana en mm/1000)(100)/(área de la superficie de ensayo de la membrana)], donde día = 24 horas y
10. llevar a cabo las etapas 2-9 con un frasco vacío y corregir la velocidad de transmisión de vapor calculada para el líquido de ensayo, restando el resultado de la etapa 9 para el frasco vacío del resultado de la etapa 9 para el frasco que contiene el líquido de ensayo.

El material PP tenía la velocidad de transmisión de vapor de agua más baja a temperatura ambiente, pero su velocidad de transmisión de vapor de electrolito a 60°C y a 75°C era mucho mayor que para cualquiera de los otros materiales. Las velocidades de transmisión de vapor de electrolito para los materiales de PPS y PPA fueron sustancialmente más bajas que las de PBT y ETFE.

TABLA 6

| Tipo de material | Calidad de material  | VTR (g · 0,0254 mm/ día · 0,65416 cm <sup>2</sup> ) |       |       |             |       |       |
|------------------|----------------------|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
|                  |                      | Agua                                                |       |       | Electrolito |       |       |
|                  |                      | TA                                                  | 60 °C | 75 °C | TA          | 60 °C | 75 °C |
| PP*              | PRO-FAX®<br>6524     | 0,2                                                 | 7     | 18    | 8           | 437   | 1394  |
| PBT*             | VALOX®<br>310        | 1                                                   | 11    | 35    | 4           | 129   | 372   |
| ETFE*            | TEFZEL®<br>HT2185    | 0,6                                                 | 7     | 20    | 6           | 140   | 314   |
| PPS*             | FORTRON®<br>SKX 382  | 0,5                                                 | 4     | 9     | ---         | 15    | 97    |
| PPA              | AMODEL®<br>ET 1001 L | 0,7                                                 | 10    | 29    | ---         | 59    | 120   |

\* no según la invención

## Ejemplo 7

Se ensayaron muestras de test fabricadas con las resinas de PP, PPS y PPA usadas en el ejemplo 1 a 85°C para determinar la tasa de deformación bajo tensión de aquellas resinas. El ensayo se realizó utilizando un equipo Tritec 2000 DMA (Triton Technologies, Ltd. UK). Las muestras de ensayo se fabricaron mediante moldeo por compresión de la resina virgen para formar una película de 0,25 mm de espesor y luego se cortaron muestras individuales de 2,3 mm de anchura. Se utilizó una distancia entre señales (probeta) inicial de 2,0 mm y se aplicó una fuerza de tracción constante de 6 N (esfuerzo de tracción de 10.000 kPa). Los resultados se dibujan en el gráfico de la figura 3, que muestra el porcentaje de la deformación bajo tensión en función del tiempo. Tras aplicación de la tensión inicial, una línea horizontal indica una deformación bajo tensión de cero (es decir, no existe flujo de material). La tasa de deformación bajo tensión promedio para un intervalo de tiempo dado (por ejemplo entre 100 y 200 minutos) se calcula restando la deformación bajo tensión a 100 minutos de la deformación bajo tensión a 200 minutos y dividiendo la diferencia por 100 minutos. Los valores de deformación bajo tensión a 100 y 200 minutos y la tasa de deformación bajo tensión promedio se muestran en la tabla 7. Las tasas de deformación bajo tensión promedio de los materiales PPS y PPA fueron sustancialmente mejores que en el caso del PP, siendo los mejores valores los correspondientes al PPA.

TABLA 7

| Tipo de material | Calidad de material  | Deformación bajo tensión a 100 minutos (%) | Deformación bajo tensión a 200 minutos (%) | Tasa promedio de deformación bajo tensión (%/min) x 10 <sup>-3</sup> |
|------------------|----------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| PP*              | PRO-FAX®<br>6524     | 41,7                                       | 43,2                                       | 15                                                                   |
| PPS*             | FORTRON®<br>SKX 382  | 2,9                                        | 3,2                                        | 3                                                                    |
| PPA              | AMODEL®<br>ET 1001 L | 7,4                                        | 7,4                                        | 0                                                                    |

**REIVINDICACIONES**

1. Una pila de batería electroquímica (10) que comprende:

una carcasa que comprende un envase de metal (12) con al menos un extremo abierto y al menos una primera cubierta metálica (14) colocada en al menos un extremo abierto del recipiente (12);

un electrodo positivo (18);

un electrodo negativo (20);

un separador (26) colocado entre los electrodos positivo (18) y negativo (20);

un electrolito y

una pieza de sellado u obturación termoplástica hecha de una resina polimérica que comprende poliftalamida.

2. La pila (10) según se define en la reivindicación 1, en la que la poliftalamida se mezcla con un modificador de impacto.

3. La pila (10) según se define en la reivindicación 2, en la que la resina comprende el modificador de impacto en una cantidad de 5 a 40 por ciento en peso.

4. La pila (10) según se define en la reivindicación 1, en la que el electrolito es un electrolito no acuoso.

5. La pila (10) según se define en la reivindicación 4, en la que el electrolito comprende un disolvente orgánico.

6. La pila (10) según se define en la reivindicación 4, en la que el electrolito comprende un soluto que comprende litio e iones yoduro.

7. La pila (10) según se define en la reivindicación 6, en la que el soluto comprende yoduro de litio.

8. La pila (10) según se define en la reivindicación 5, en la que el disolvente orgánico comprende al menos un compuesto de tipo éter.

9. La pila (10) según se define en la reivindicación 8, en la que el disolvente orgánico comprende al menos 80 por ciento en volumen de uno o más éteres, cada uno de los cuales tiene un punto de ebullición no mayor de 90°C.

10. La pila (10) según se define en la reivindicación 1, en la que el electrodo negativo (20) comprende al menos un miembro del grupo que consiste en litio, una aleación de litio y un compuesto de intercalación de litio.

11. La pila (10) según se define en la reivindicación 1, en la que el electrodo positivo (18) comprende al menos un miembro del grupo que consiste en disulfuro de hierro, dióxido de manganeso y un compuesto de intercalación de litio.

12. La pila (10) según se define en la reivindicación 1, en la que se coloca al menos una pieza de sellado termoplástica entre el envase (12) y la primera tapa metálica (14).

13. La pila (10) según se define en la reivindicación 1, en la que la resina tiene una tasa promedio de deformación bajo tensión, a 85°C, entre 100 y 200 minutos después de la aplicación de un esfuerzo de tracción constante de 10.000 kPa, no mayor de 0,002 por ciento por minuto.

14. La pila (10) según se define en la reivindicación 1, en la que al menos una pieza de sellado termoplástico comprende una primera pieza de sellado u obturación, colocada entre el envase (12) y la primera tapa metálica (14) y una segunda pieza de sellado, colocada en una abertura en la primera tapa metálica.

15. La pila (10) según se define en la reivindicación 14, en la que la resina polimérica de la cual está hecha la segunda pieza de sellado comprende además más de 10 por ciento en peso de un relleno o carga estabilizador térmico.

16. La pila (10) según se define en la reivindicación 15, en la que la resina polimérica de la cual está hecha la segunda pieza de sellado comprende poliftalamida.

17. La pila de batería electroquímica (10) según se define en la reivindicación 1, en la que:

el electrolito comprende un soluto disuelto en un disolvente orgánico no acuoso, comprendiendo el soluto iones litio y yoduro y



## ES 2 294 548 T3

la pieza de sellado termoplástico se coloca entre el envase de metal (12) y la tapa metálica (14), en la que la pieza de sellado termoplástico se fabrica a partir de una resina polimérica que comprende poliftalamida.

5 18. La pila (10) según se define en la reivindicación 17, en la que el yoduro de litio se disuelve en un disolvente que comprende al menos 80 por ciento en volumen de uno o más éteres, cada uno de los cuales tiene un punto de ebullición no mayor de 90°C.

10 19. La pila (10), según se define en la reivindicación 18, en la que el electrodo negativo (20) comprende una aleación de litio y el electrodo positivo comprende disulfuro de hierro.

20. La pila (10) según se define en la reivindicación 17, en la que la resina comprende poliftalamida mezclada con un modificador de impacto.

15 21. La pila (10) según se define en la reivindicación 20, en la que la resina comprende el modificador de impacto en un porcentaje en peso de 5 a 40 por ciento.

22. La pila de batería electroquímica (10) de la reivindicación 1, en la que:

20 el electrodo positivo (18) comprende disulfuro de hierro;

el electrodo negativo (20) comprende litio metálico;

25 el electrolito comprende un soluto disuelto en un disolvente orgánico no acuoso, comprendiendo el soluto iones litio y yoduro y comprendiendo el disolvente al menos 80 por ciento en volumen de uno o más éteres, cada uno de los cuales tiene un punto de ebullición no mayor de 90°C y

la pieza de sellado u obturación termoplástica está colocada entre el envase metálico (12) y la tapa metálica (14), en el que la pieza de sellado termoplástico se fabrica a partir de una resina polimérica que comprende poliftalamida.

30

35

40

45

50

55

60

65

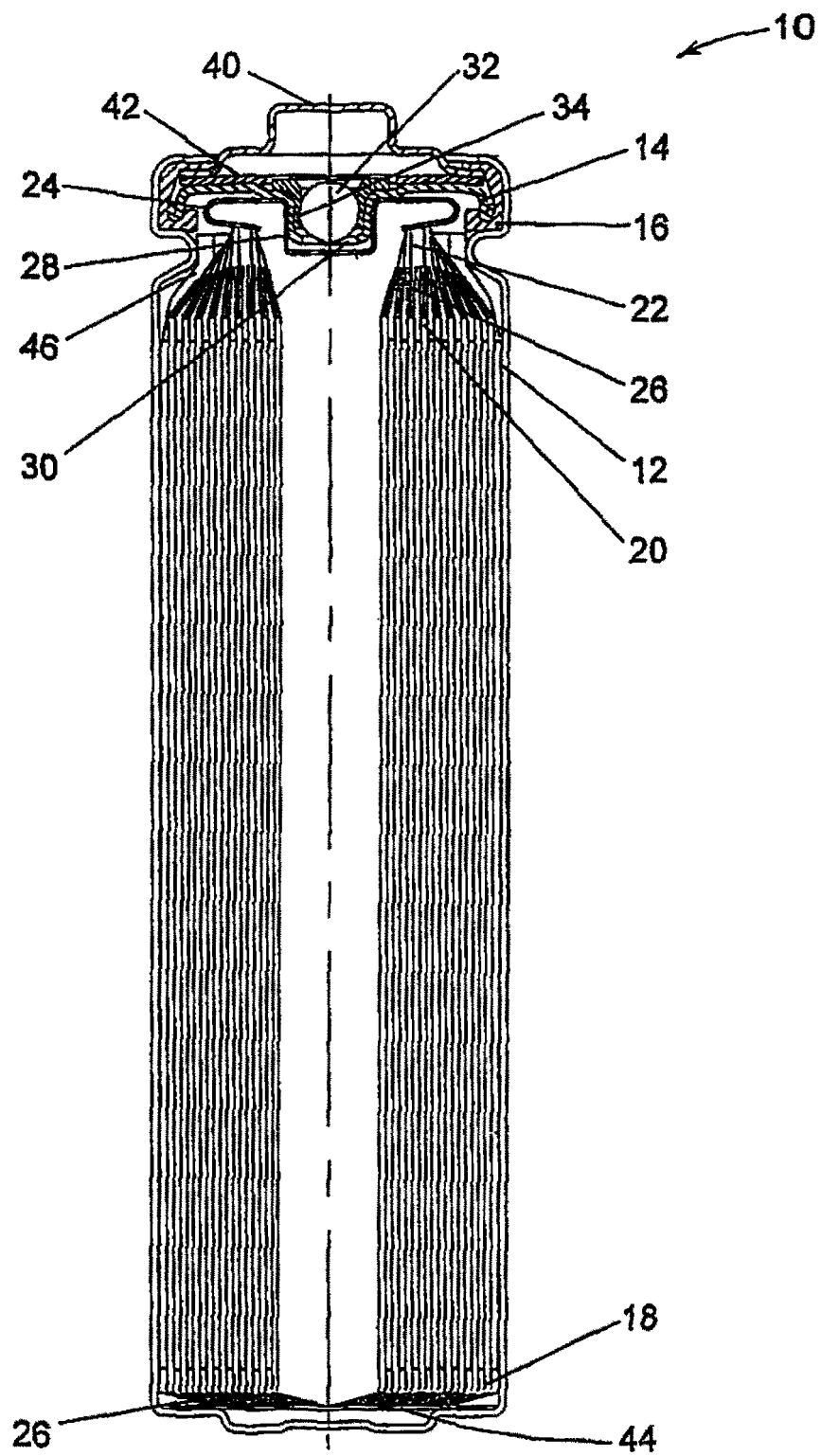
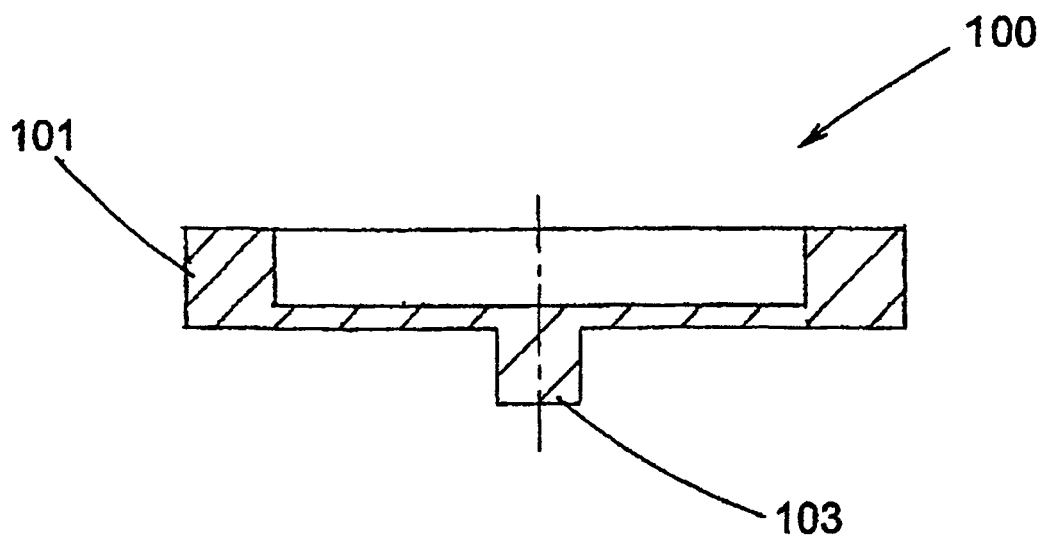


FIG. 1



**FIG. 2**

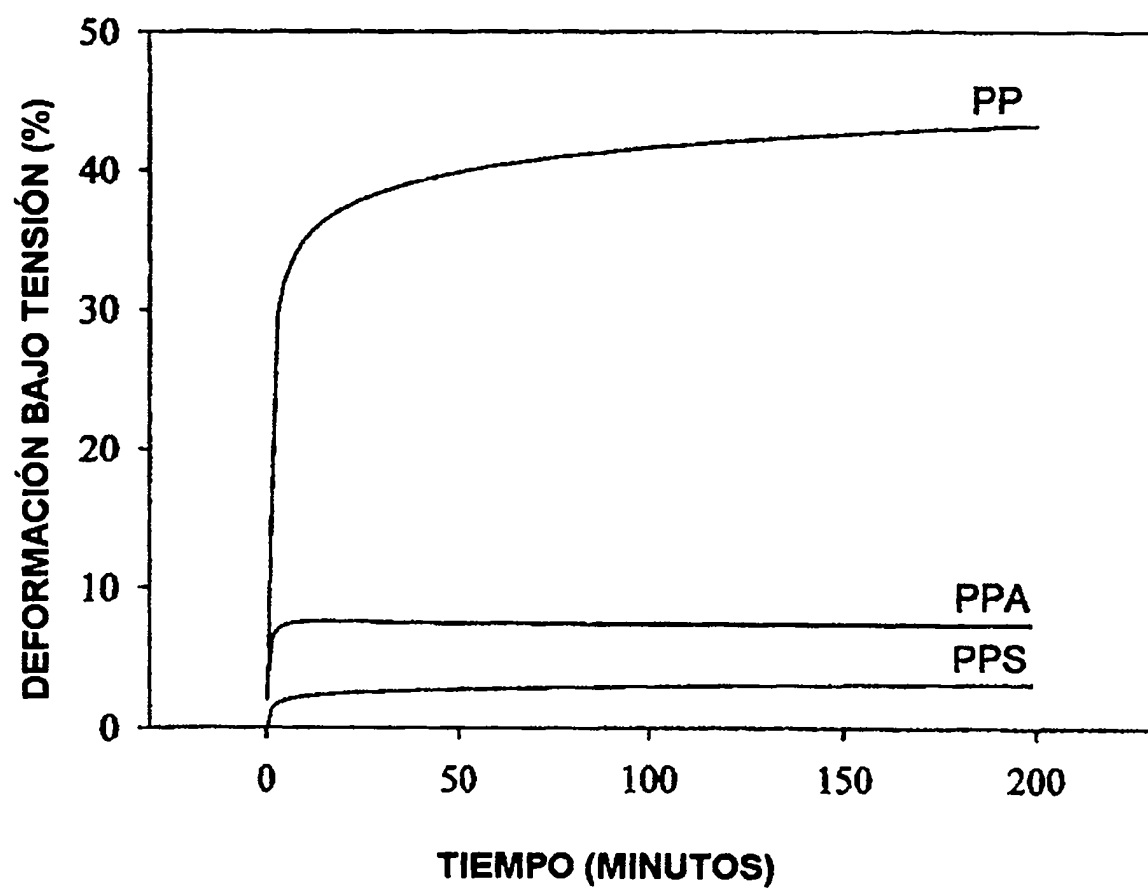


FIG. 3