



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 319 442**

⑤1 Int. Cl.:
H01M 2/12 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **05740195 .2**

⑨6 Fecha de presentación : **26.04.2005**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1741151**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

⑤4 Título: **Carcasa para una célula de batería electroquímica cerrada herméticamente.**

③0 Prioridad: **28.04.2004 US 833549**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.05.2009

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.05.2009

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

⑦2 Inventor/es: **Wu, James, X. y**
Langan, Richard, A.

⑦4 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 319 442 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

Carcasa para una célula de batería electroquímica cerrada herméticamente.

5 La presente invención se refiere a una célula de baterías electroquímicas que tiene una carcasa que incluye un recipiente y un montaje de colector para cerrar herméticamente la célula de baterías electroquímicas.

10 Las baterías utilizadas como fuentes de energía para equipos electrónicos pueden almacenar grandes cantidades de energía. Las baterías pueden contener una o más células de baterías electroquímicas. La presión en el interior de la célula de batería electroquímica puede aumentar debido a cambios de la temperatura interna, a un aumento del volumen de los electrodos internos durante la descarga y de los gases generados durante la carga de la célula, en el caso de baterías recargables, y a la descarga. Tales células de baterías electroquímicas incluyen, típicamente, un mecanismo para liberar o descargar el gas de la célula para limitar la acumulación de la presión interna.

15 Las células de baterías electroquímicas pueden tener un recipiente con su extremo abierto y un montaje de colector dispuestos en el extremo abierto del recipiente para cerrar la célula de baterías electroquímicas. El montaje de colector puede incluir un mecanismo de seguridad de respiradero para la liberación de la presión que libera el exceso de presión.

20 Se han utilizado varios montajes de colector y diseños de respiradero para la liberación de la presión en células de baterías electroquímicas. Por ejemplo, se pueden encontrar respiraderos de alivio de la presión, susceptibles de volver a ser cerrados herméticamente, en células recargables de electrolito acuoso, tales como células de níquel-cadmio o de níquel-hidruro metálico. Las células acuosas primarias (no recargables), como las células alcalinas de zinc-dióxido de manganeso, han usado montajes de colector con cierres herméticos de plástico con área superficial relativamente grande, que contienen una parte débil que puede romperse cuando la presión interna excede un límite predeterminado. Las células con electrolito no acuosas primarias y recargables, como las células con electrodos que contienen materiales de intercalación de metal de litio y litio, tienen, típicamente, montajes de colector con elementos de cierre hermético de paredes delgadas del plástico para minimizar la transmisión de vapor y respiraderos de alivio de la presión que son capaces de reducir muy rápidamente la presión interna.

30 Pueden encontrarse ejemplos de montajes convencionales de colector y diseños de respiraderos de liberación de la presión en: documentos de patentes estadounidenses números 4.963.446 (concedido a Roels y otros, 16 de octubre de 1990), 5.015.542 (concedido a Chaney, Jr. y otros, 14 de mayo de 1991), 5.156.930 (concedido a Daio y otros, 20 de octubre de 1992), 5.609.972 (concedidos a Kaschmitter y otros, 11 de mayo de 1997), 5.677.076 (concedido a Sato y otros, 14 de octubre de 1997), 5.741.606 (concedido a Mayer y otros, 21 de abril de 1998) y 5.766.790 (concedido a Kameishi y otros, 16 de junio de 1998). Cada uno de estos ejemplos tiene un gran volumen de montaje de colector o restricciones dimensionales que limitan el volumen dentro de la célula para los materiales constitutivos activos o una gran cantidad de componentes que hace la célula más costosa y difícil de fabricar.

Compendio

40 La presente invención se refiere a una célula de baterías electroquímicas que tiene un montaje de electrodo que comprende electrodos positivo y negativo y un separador entre los electrodos, un electrolito y una carcasa. La carcasa incluye un recipiente y un montaje de colector. El montaje de colector tiene un elemento de respiradero, que libera la presión, que es capaz de romperse cuando la presión interna de la célula de la batería electroquímica alcanza a una presión predefinida de liberación. El número y la disposición de los componentes dentro del montaje de colector requieren un pequeño volumen, de modo que permite un gran volumen para los materiales activos y que facilita la fabricación de una célula económica y fiable.

50 En una forma de realización de la presente invención, el montaje de colector incluye un elemento de retención y un resorte de contacto, cada uno de los cuales define una abertura a lo largo de un canal de liberación de presión dentro de la célula de la batería electroquímica. El montaje de colector incluye, también, un elemento de respiradero de liberación de la presión dispuesto entre el elemento de retención y el resorte de contacto y que cierra el canal de liberación de presión. Cuando la presión dentro de la célula de la batería electroquímica es, por lo menos, tan elevada como una presión predeterminada de liberación, el elemento de respiradero de liberación de la presión se rompe, lo que permite que el material del interior de la célula se fuge a través de la abertura del elemento de retención.

60 En otra realización de la invención, el elemento de retención y el saliente periférico del resorte de contacto cooperan con el elemento de respiradero de liberación de la presión para formar un cierre hermético entre el elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención. El elemento de retención puede aplicar una fuerza de compresión al resorte de contacto y al elemento de respiradero de liberación de la presión, por ejemplo, a través de un pliegue en el elemento de retención. Además, el resorte de contacto puede incluir, además, una proyección continua dentro de un saliente periférico del resorte de contacto para mantener un cierre hermético entre la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención, incluso si se reduce la fuerza de compresión aplicada al elemento de respiradero de liberación de la presión. Además, el elemento de respiradero de liberación de la presión puede estar unido, físicamente, al elemento de retención conductor eléctrico mediante fusión caliente, soldadura ultrasónica, o mediante la aplicación de un adhesivo.

ES 2 319 442 T3

En otra realización, el montaje de colector comprende medios de cierre hermético entre el elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención.

El elemento de respiradero de liberación de la presión puede incluir por lo menos una capa que comprende una composición que sea conductora o no conductora. El elemento de respiradero de liberación de la presión puede incluir un compuesto metálico, polímero o mezclas de estos. La construcción y la composición del elemento de respiradero de liberación de la presión pueden estar basadas en una frecuencia de transmisión de vapor del electrolito que proporcionará una baja pérdida de peso, como se desea, de la célula. La composición y el grosor del elemento de respiradero de liberación de la presión pueden estar basados, también, en la presión, predefinida o deseable, de liberación a la que se rompe el miembro de liberación de la presión. En una realización ilustrativa, un elemento de respiradero de liberación de la presión, que es un laminado de cinco capas de polietileno tereftalato/polietileno/aluminio/polietileno/polietileno de baja densidad/, y que tiene un grosor que se encuentra en el intervalo entre cerca de 0,0254 milímetros (0,001 pulgadas) y cerca de 0,254 milímetros (0,010 pulgadas), tiene una presión de liberación que se encuentra en el intervalo entre cerca de 1,38 MPa (14,1 kg/cm² o 200 libras/pulgada²) y cerca de 4,15 MPa (42,3 kg/cm² o 600 libras/pulgada²) a temperatura ambiente (de 20°C a 25°C).

Breve descripción de los dibujos

La invención puede comprenderse haciendo referencia a los dibujos siguientes. Los componentes de los dibujos no están, necesariamente, a escala. También en los dibujos, los mismos números de referencia designan partes correspondientes a lo largo de las diversas vistas.

La figura 1 es una vista en sección transversal de una célula de batería electroquímica según una realización de la invención;

la figura 2 es una vista en sección transversal de la parte superior de una célula de batería electroquímica y de un montaje de colector de la técnica anterior;

la figura 3 es una vista en sección transversal de la parte superior de una célula de batería electroquímica y de un montaje de colector según una realización de la invención;

la figura 4 es una vista en sección transversal de la parte superior de una célula de batería electroquímica y de un montaje de colector según una realización de la invención; y

La figura 5 es una vista en sección transversal de una membrana de prueba utilizada en un ensayo de Frecuencia de Transmisión de Vapor.

Descripción detallada

La figura 1 muestra una célula cilíndrica 100 de baterías electroquímicas según una forma de realización de la presente invención. La célula 100 de baterías electroquímicas de la presente invención tiene una carcasa 102 que incluye un recipiente 104 y un montaje 106 de colector. El recipiente 104 tiene un fondo cerrado y un extremo superior abierto que está cerrado por el montaje 106 de colector. El recipiente 104 tiene, también, un borde 107 que separa las partes superior e inferior del recipiente 104. Dispuesto dentro de la parte inferior del recipiente 104, hay un montaje 108 de electrodo que incluye un electrodo negativo o un ánodo 110, un electrodo positivo o cátodo 112, y un separador 114 dispuesto entre el ánodo 110 y el cátodo 112. En la realización ilustrativa mostrada en la figura 1, el ánodo 110, el cátodo 112 y el separador 114 son, cada uno, láminas delgadas que están arrolladas juntas en espiral, también conocido como diseño de "brazo de gitano" ("jelly roll"). La célula 100 de baterías electroquímicas es cilíndrica, sin embargo, una persona experta en la materia puede apreciar que realizaciones alternativas de la presente invención pueden incluir, también, células y electrodos de otras formas. El recipiente 104 puede ser de distintas formas geométricas, por ejemplo, prismático o rectangular.

Si la célula de baterías electroquímicas es una célula de baterías electroquímicas de litio, el ánodo 110 contiene metal de litio, que puede estar bajo la forma de hoja o de laminilla. Un cátodo 112 para una célula del litio contiene unos o más materiales activos, generalmente en forma de partículas. Puede ser utilizado cualquier material adecuado de cátodo activo, y puede incluir, por ejemplo, FeS₂, MnO₂, CF_x, y (CF)_n. Los materiales separadores adecuados son no conductores eléctricamente, pero son permeables a los iones del electrolito. Los electrolitos que son utilizados en una célula de baterías electroquímicas de litio comprenden, típicamente, disolventes orgánicos. Más abajo se describen detalles adicionales con respecto a las composiciones de los materiales utilizados para el ánodo 110, el cátodo 112, el separador 114 y el electrolito de litio, así como otras células diferentes de baterías electroquímicas.

El recipiente 104 puede ser un envase metálico con un fondo cerrado enterizo, pero también puede ser utilizado un tubo metálico que esté abierto, inicialmente, por ambos extremos. El recipiente 104 de la célula puede ser un acero que esté, opcionalmente, chapado, por ejemplo, con níquel, por lo menos en la parte exterior, para proteger la parte exterior del recipiente 104 de la corrosión o para proporcionarle un aspecto deseado. También, el tipo de acero puede depender, en parte, de la manera en la cual está formado el recipiente 104. Por ejemplo, los recipientes que se hacen usando un procedimiento de estirado, pueden estar hechos de un acero SAE 1006 o equivalente, recocido por difusión, con poco contenido de carbono, desoxidado con aluminio, con un tamaño de grano de ASTM 9 a 11 y forma de grano

ES 2 319 442 T3

desde ejes iguales hasta levemente alargada. Pueden utilizarse otros metales para cumplir necesidades particulares. Por ejemplo, para una célula 100 de baterías electroquímicas en la que el recipiente 104 esté en contacto eléctrico con el cátodo 112, la tensión del circuito abierto de la célula sea de cerca de 3 voltios o más, o la célula sea recargable, puede desearse para el recipiente un material más resistente a la corrosión que el acero. Tales materiales incluyen los aceros 5 inoxidables, los aceros inoxidables chapados con níquel, los aceros inoxidables revestidos de níquel, el aluminio y las aleaciones de estos, pero no están limitados a ellos.

El montaje 106 de colector que está dispuesto en la parte superior de la carcasa 102 puede incluir un terminal de contacto positivo 116, un elemento de retención 118 que define una abertura, un elemento 120 de respiradero para la 10 liberación de la presión, un resorte 122 de contacto que define una abertura, y una junta obturadora 124 que está situada entre estos componentes y el recipiente 104. El montaje 106 de colector puede incluir, opcionalmente, un dispositivo 126 de coeficiente positivo de temperatura (PTC, según sus siglas en inglés), que define una abertura, dispuesto entre el elemento de retención 118 y el terminal de contacto positivo 116. El terminal de contacto positivo 116, que resalta sobre el recipiente 104, es mantenido en su lugar por el borde superior interno doblado hacia adentro 128 del recipiente 15 104 y la junta obturadora 124.

El cátodo 112 del montaje 108 de electrodo está conectado eléctricamente con el montaje 106 de colector mediante el resorte 122 de contacto. El resorte 122 de contacto puede tener, por lo menos, una lengüeta 134 que es empujada contra el borde superior del colector de corriente 136 que está dispuesta en la parte superior del montaje 108 de 20 electrodo. El colector de corriente 136 es un sustrato eléctricamente conductor, por ejemplo un sustrato metálico, en el cual están dispuestos los materiales de cátodo, que se extiende más allá de los materiales de cátodo y del separador 114. El colector de corriente 136 puede estar hecho de cobre, de aleación de cobre, aluminio, aleación de aluminio, o de otros metales en tanto que sean estables en la parte interior de la célula. El colector de corriente 136 puede tener forma de lámina delgada, de hoja delgada de metal, de retícula o de metal expandido. El resorte 122 de contacto puede 25 estar hecho de uno o más materiales conductores que tengan características similares al resorte, incluidas por ejemplo, las aleaciones con tendencia a recobrar la forma. Cuando el montaje 106 de colector es colocado en el recipiente 104 durante el montaje, el colector de corriente 136 puede empujar contra la lengüeta 134 del resorte 122 de contacto, que tiene una composición que es resiliente frente a la fuerza. Esto ayuda a asegurar el contacto entre la lengüeta 134 y el colector de corriente 136. El resorte 122 de contacto puede tener más de una lengüeta 134 para entrar en contacto con el 30 colector de corriente 136. En algunas realizaciones, el contacto eléctrico entre la lengüeta 134 y el colector de corriente es mantenido mediante la fuerza similar a un resorte aplicada por la lengüeta 134 contra el colector de corriente 136. En otras realizaciones, la lengüeta 134 puede estar soldada al colector de corriente 136. En otras realizaciones adicionales, la lengüeta 134 está conectada al colector de corriente 136 con un elemento eléctricamente conductor, tal como una cinta o alambre metálico estrecho soldado a la lengüeta 134 y al colector de corriente 136. Las conexiones soldadas 35 pueden ser, a veces, más fiables, especialmente bajo condiciones de manipulación, almacenamiento o uso extremas, pero las conexiones de presión no requieren operaciones ni equipo de montaje adicionales.

El ánodo 110 está conectado eléctricamente a la superficie interior del recipiente 104 mediante un conductor metálico (no mostrado) de ánodo, y el montaje 108 de electrodo está separado, físicamente de otra manera, del recipiente 40 104 mediante un envolvente externo del separador 114 y un aislante 138 que está situado alrededor de la parte periférica de la parte superior del montaje 108 de electrodo para evitar que el colector de corriente 136 haga contacto con el recipiente 104. El contacto entre el borde inferior del cátodo 112 y el fondo del recipiente 104 se impide mediante la extensión plegada hacia el interior del separador 114 y un disco de fondo, eléctricamente aislante, (no mostrado) situado en el fondo del recipiente 104.

Durante el funcionamiento normal de la célula 100 de baterías electroquímicas, un dispositivo eléctrico (no mostrado) puede hacer contacto con el terminal de contacto positivo 116 del montaje 106 de colector en un extremo, y el terminal de contacto negativo en el extremo cerrado del recipiente 104. Se establece, así, un trayecto conductor entre el terminal negativo o recipiente 104, a través del conductor del ánodo, a través del montaje 108 de electrodo, a 50 través del colector de corriente 136, y hasta el montaje 106 de colector. El trayecto de corriente a través del montaje 106 de colector es a través de la lengüeta 134 del resorte 122 de contacto, a través del elemento de retención 118, alrededor del elemento de respiradero de liberación de la presión 120, y hasta el terminal de contacto positivo 116. El elemento de retención 118 puede estar hecho de uno o más materiales conductores, tales como materiales metálicos, bimetálicos, o materiales laminados de triple capa. Por ejemplo, el elemento de retención 118 puede ser un metal tal 55 como un acero chapado de níquel o acero inoxidable o un metal chapado de combinaciones de acero, acero inoxidable, cobre, aluminio, níquel o de aleaciones de estos.

El terminal de contacto positivo 116 debe tener buena resistencia a la corrosión por el agua en el entorno ambiental, así como buena conductividad eléctrica. El terminal de contacto positivo 116 puede estar hecho de un material conductor, tal como un acero laminado en frío chapado de níquel o un acero que esté chapado de níquel después de 60 que se hayan formado los terminales de contacto. El material usado puede depender, también, de la complejidad de la forma del terminal de contacto positivo 116. Si el terminal de contacto positivo 116 tiene una forma compleja, entonces puede utilizarse, por ejemplo, un acero inoxidable recocido blando de tipo 304 con tamaño de grano ASTM 8 a 9 para proporcionar la resistencia a la corrosión deseada en la facilidad de la formación del metal. Una vez formado, el 65 terminal de contacto positivo 116 puede ser chapado, también, con diversos metales, como el níquel.

La junta obturadora 124 proporciona un cierre hermético al montaje 106 de colector contra la parte superior del recipiente 104. La junta obturadora 124 puede extenderse desde el aislante 138, que separa físicamente el colector de

corriente 136 de la parte más baja del recipiente 104 debajo del borde 107, hasta el borde 128 de la parte superior del recipiente 104. El contorno de la parte superior del recipiente 104 incluye el borde 107 que proporciona una superficie de asiento 140 para el montaje 106 de colector. La junta obturadora 124 separa físicamente los componentes conductores del montaje 106 de colector a partir de la parte superior del recipiente 104 y, también, cierra herméticamente los bordes periféricos de los componentes del montaje 106 de colector para evitar la corrosión y la fuga de electrolito entre estos componentes. La junta obturadora 124 está dimensionada de manera que, tras la inserción del montaje 106 de colector en el recipiente 104 y el doblado, hacia dentro, del borde superior 128 del recipiente 104 y de la junta obturadora 124, la junta obturadora 124 sea comprimida para crear un cierre hermético entre la junta obturadora 124 y el recipiente 104, así como entre la junta obturadora 124 y las superficies interfaciales de los otros componentes del montaje 106 de colector.

La junta obturadora 124 puede estar hecha de un material cuya composición permita formar un cierre hermético por compresión y que también tenga una Frecuencia de Transmisión de Vapor (VTR, según sus siglas en inglés) baja para minimizar la entrada de agua en el interior de la célula y la pérdida de electrolito desde la célula 100 de baterías electroquímicas. La junta obturadora 124 puede estar hecha de una composición polimérica, por ejemplo, un termoplástico o un polímero termoendurecible, cuya composición está basada en parte en la compatibilidad química del ánodo 110, del cátodo 112 y del electrolito utilizado en la célula 100 de baterías electroquímicas. Ejemplos de materiales que pueden ser utilizados en una junta obturadora 124 para una célula no acuosa, como una célula de litio o de ion de litio, incluyen polipropileno, sulfuro de polifenileno, copolímero de éter vinílico de tetrafluoruro-perfluoroalquilo, tereftalato de polibutileno (PBT, según sus siglas en inglés), tetrafluoroetileno de etileno, poliftalamida, y mezclas de estos, pero no están limitados a estos. Un polipropileno adecuado que puede ser utilizado es PRO-FAX® 6524 de Basell Polyolephins, de Wilmington, Delaware, EEUU. Un sulfuro de polifenileno adecuado está disponible como TECHTRON® PPS de Boedeker Plastics, Inc. de Shiner, Tejas, EEUU. Los polímeros pueden contener, también, productos de relleno inorgánicos de refuerzo y compuestos orgánicos, además de la resina de base.

Un canal 142 de liberación de la presión de la célula 100 de baterías electroquímicas está definido por la abertura del elemento de retención 118 y la abertura del resorte 122 de contacto. El cierre de la célula 100 de baterías electroquímicas y el canal 142 de liberación de la presión están completados por el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 dispuesto a través de las aberturas en el elemento de retención 118 y en el resorte 122 de contacto. Un elemento de cierre hermético está formado entre la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 y uno, por lo menos, entre el elemento de retención 118 y el resorte 122 de contacto. Este cierre hermético puede ser un resultado del contacto de presión hermético en la superficie, o superficies, interfacial, que puede, en algunas realizaciones, ser mejorado mediante la compresión de la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 120. Opcionalmente, un adhesivo o un agente obturador puede ser aplicado a la superficie, o superficies, interfacial, según se describe más abajo. La parte periférica de, por lo menos, uno entre el elemento de retención 118 y el resorte 122 de contacto puede servir, también, para empujar la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 contra la superficie, o superficies, interfacial de cierre hermético como resultado de fuerzas axiales situadas en la junta obturadora 124 y las partes periféricas de los otros componentes del montaje 106 de colector, cuando el borde superior del recipiente 104 y de la junta obturadora 124 están doblados hacia adentro. Por esto, las características de predisposición del elemento de respiradero de liberación de la presión del elemento de retención 118 y del resorte 122 de contacto pueden alcanzarse mediante la utilización de materiales adecuados y formas geométricas adecuadas a lo largo del saliente periférico del resorte 122 de contacto y del elemento de retención 118.

Durante el funcionamiento normal de la célula 100 de baterías electroquímicas, se generan gases dentro de la célula por reacciones químicas. Ya que la presión interna aumenta dentro de la célula 100 de baterías electroquímicas, el contenido es contenido, substancialmente, dentro de la célula 100 de baterías electroquímicas, por el elemento de respiradero de liberación de la presión el miembro 120. A medida que la presión interna aumenta, el elemento 120 de respiradero para la liberación de la presión se puede deformar; sin embargo, la fuerza de compresión axial ejercida por el recipiente 104 en el montaje 106 de colector, como se ha descrito más arriba, puede hacer que el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 permanezca substancialmente en su lugar para impedir la fuga de los gases y del contenido de la célula a través de la abertura del elemento de retención 118. La compresión del montaje 106 de colector dentro de la célula 100 de baterías electroquímicas puede evitar, por lo menos, que el elemento 120 de respiradero para la liberación de la presión se desplace hacia el interior hasta el punto de formar una abertura en el canal 142 de liberación de la presión, entre la abertura del elemento de retención 118 y la abertura del resorte 122 de contacto, cuando la presión de la célula es menor que la presión de liberación predeterminada.

Sin embargo, cuando la presión dentro de la célula 100 de baterías electroquímicas es por lo menos tan alta como la presión de liberación predeterminada, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 se rompe y permite que material, en forma de gas, de líquido o en ambas formas, dentro de la célula se fugue a través de la abertura del elemento de retención 118. El material del interior de la célula puede fugarse a través del uno o más orificios 130 de respiradero en el terminal de contacto positivo 116. La presión de liberación predeterminada puede variar según el tipo químico y la integridad de la célula 100 de baterías electroquímicas, debido a los requisitos de seguridad y ambientales. Por ejemplo, en una batería de litio de tamaño AA o de tamaño AAA, la presión de liberación predeterminada, es decir, la presión a la que el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 crea una abertura, por ejemplo, por una ruptura, puede variar en un intervalo desde cerca de 1,03 MPa (10,5 kg/cm² o 150 libras/pulgada²) hasta cerca de 4,15 MPa (42,3 kg/cm² o 600 libras/pulgada²) y en algunas formas de realización, desde cerca de 1,38 MPa (14,1 kg/cm² o 200 libras/pulgada²) hasta cerca de 2,75 MPa (28,1 kg/cm² o 400 libras/pulgada²) a temperatura ambiente. La presión

ES 2 319 442 T3

a la cual el elemento de respiradero de liberación de la presión rompe, puede ser determinada presurizando una célula, por ejemplo, a través de un agujero pinchado en el recipiente.

Como se ha mencionado más arriba, la célula de baterías electroquímicas 100 puede incluir, opcionalmente, un dispositivo 126 de PTC que defina una abertura y que esté dispuesto entre el elemento de retención 118 y el terminal de contacto positivo 116. Durante el funcionamiento normal de la célula 100 de baterías electroquímicas, la corriente fluye a través del dispositivo 126 de PTC. Si la temperatura de la célula 100 de baterías electroquímicas alcanza un nivel anormalmente elevado, la resistencia eléctrica del dispositivo 126 de PTC aumenta para reducir el flujo de corriente. El dispositivo 126 de PTC puede ralentizar o evitar el calentamiento interno continuado y la acumulación de la presión de la célula que resultan de abusos eléctricos, tales como cortocircuitos externos, carga anormal y descarga profunda forzada. Sin embargo, si la presión interna continúa acumulándose hasta la presión de liberación predeterminada, el elemento 120 de respiradero de liberación de la presión se rompe para aliviar la presión interna.

El elemento de respiradero de liberación de la presión 120 dispuesto entre el elemento de retención 118 y el resorte 122 de contacto, incluye por lo menos una capa de una composición de metal, de polímero, o de mezclas de éstos. También es posible que el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 pueda incluir dos o más capas de diferentes composiciones de material. Por ejemplo, una segunda capa, que tenga una composición diferente de una primera capa, puede ser utilizada con objeto de unir el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 al elemento de retención 118 o al resorte 122 de contacto. En otro ejemplo, una segunda y una tercera capa que tengan una composición diferente de la primera capa, puede ser utilizada para unir el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 al elemento de retención 118 y al resorte 122 de contacto. También, pueden utilizarse capas múltiples que tengan dos o más composiciones para adaptar las propiedades de comportamiento, por ejemplo, la resistencia y la flexibilidad, del elemento de respiradero de liberación de la presión 120.

Composiciones adecuadas para el uso en el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 pueden incluir metales tales como aluminio, cobre, níquel, acero inoxidable, y aleaciones de éstos; y materiales poliméricos tales como polietileno, polipropileno, tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), ácido acrílico de etileno, ácido metacrílico de etileno, ácido metacrílico de polietileno, y mezclas de estos, pero no están limitados a estos. La composición del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede incluir, también, polímeros reforzados con metal, así como una capa única o un laminado de múltiples capas de metales o de polímeros o de ambos. Por ejemplo, la capa única puede ser un metal que sea substancialmente impermeable al agua, dióxido de carbono y electrolito, o una película no-metalizada de un polímero revestido con una capa de material oxidado que impida la transmisión de vapor, como, por ejemplo, SiO_x o Al_2O_x . El elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede, además, contener una capa adhesiva que contenga, por ejemplo, poliuretano, y una capa susceptible de ser cerrada herméticamente mediante calor que contenga, por ejemplo, poliolefinas de baja densidad.

Como alternativa, un adhesivo u otro tipo de material obturador pueden aplicarse a una parte del elemento de respiradero de liberación de la presión, al elemento de retención o a ambos, para mejorar el cierre hermético dentro del montaje de colector.

Al margen de la composición, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 debe ser resistente químicamente al electrolito contenido en la célula 100 y debe tener una frecuencia de transmisión de vapor (VTR en sus siglas en inglés) baja para proporcionar una baja velocidad de pérdida de peso para la célula 100 en un amplio margen de temperaturas ambientales. Por ejemplo, si el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 es un metal que es impenetrable por la transmisión de vapor, la VTR a través del grosor del elemento de liberación de la presión 120 es, substancialmente, cero. Sin embargo, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede incluir, por lo menos, una capa de material permeable al vapor, por ejemplo, materiales poliméricos, como se describe más arriba, que pueden funcionar, por ejemplo, como un adhesivo o como una capa elastomérica para lograr un cierre hermético entre el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 y por lo menos uno entre el elemento de retención 118 y el resorte 122 de contacto.

La VTR medida a 75°C de una capa del elemento de respiradero de liberación de la presión 120, según realizaciones ilustrativas de la presente invención, pueden ser menos que alrededor de 11,81 g·mm/(día·mm²) {3000 g·mil/(día·pulgada²)}, y en algunas realizaciones puede variar entre alrededor de 0,1969 g·mm/(día·mm²) {50 g·mil/(día·pulgada²)} a alrededor de 11,81 g·mm/(día·mm²) {3000 g·mil/(día·pulgada²)}, en realizaciones alternativas, desde alrededor de 0,3543 g·mm/(día·mm²) {90 g·mil/(día·pulgada²)} a alrededor de 9,84 g·mm/(día·mm²) {2500 g·mil/(día·pulgada²)}, y en otras realizaciones alternativas, entre alrededor de 0,3543 g·mm/(día·mm²) {90 g·mil/(día·pulgada²)} a alrededor de 5,9 g·mm/(día·mm²) {1500 g·mil/(día·pulgada²)}. La VTR puede variar según la composición del electrolito contenido en la célula 100 de baterías electroquímicas, además de la composición de una capa permeable al vapor del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 que puede ser elegida de manera que la VTR esté dentro de los límites deseados. Los elementos de respiradero de liberación de la presión que tienen más de una capa de material, y el procedimiento de ensayo para calcular la VTR son descritos más abajo con más detalle.

La presión de liberación predeterminada, o la presión a la cual el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 es llevada a ruptura, es función de sus propiedades físicas (por ejemplo, resistencia), sus dimensiones físicas (por ejemplo, grosor) y el área de abertura definida por el elemento de retención 118 y la abertura definida por el dispositivo 126 de PTC, cualquiera que sea más pequeño. Cuanto más grande sea el área expuesta del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 por el elemento de retención 118 y el dispositivo 126 de PTC, menor será

ES 2 319 442 T3

la presión predeterminada de liberación debida a la mayor fuerza colectiva ejercida por los gases internos de la célula 100 de baterías electroquímicas.

El grosor del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede ser menor de alrededor de 0,254 milímetros (0,010 pulgadas), y en algunas realizaciones puede variar desde alrededor de 0,0254 milímetros (0,001 pulgadas) a alrededor de 0,127 milímetros (0,005 pulgadas), y en otras realizaciones, el grosor puede variar entre alrededor de 0,0254 milímetros (0,001 pulgadas) a alrededor de 0,05 milímetros (0,002 pulgadas). La composición y el grosor del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede estar determinado por los habituales expertos en la materia, a la vista de la frecuencia de transmisión de vapor (VTR) y de requisitos predeterminados de presión de liberación.

La figura 2 muestra una vista en sección transversal de la parte superior de una célula de baterías electroquímicas 200 de la técnica anterior. La célula 200 de baterías electroquímicas incluye una carcasa 202 que incluya un recipiente 204 que tiene un borde 207 que separe las partes superior e inferior del recipiente 204, y un extremo abierto que está cerrado por el montaje 206 de colector. El montaje 206 de colector incluye un terminal de contacto positivo 216 que tiene uno o más orificios de respiradero 230, una junta obturadora 224, un dispositivo 226 de PTC, una tapa 244 de célula, un pasante aislante 246, una bola 248 de respiradero, y un resorte de contacto 222 que está en contacto físico con el colector de corriente 236 que se extiende desde el montaje de electrodo (no mostrado) en la parte inferior del recipiente 204. El colector de corriente 236 está, por otra parte, separado físicamente del recipiente 204 mediante un aislante 238. La tapa 244 de la célula tiene un pocillo 250 de respiradero que se proyecta hacia abajo alejándose del terminal de contacto positivo 216 interno hacia la célula de baterías electroquímicas 200. El pocillo 250 de respiradero tiene una abertura 252 de respiradero formada en el mismo que está cerrada herméticamente por la bola 248 de respiradero y por el pasante aislante 246 de respiradero cuando están asentados en el pocillo 250 de respiradero, de manera que el pasante aislante 246 está comprimido entre la bola 248 de respiradero y la pared vertical del pocillo 250 de respiradero. Cuando la presión interna de la célula 200 de baterías electroquímicas excede un nivel predeterminado, la bola 248 de respiradero y, en algunos casos, el pasante aislante 246 y la bola 248 de respiradero, son forzados a alejarse de la abertura 252 de respiradero y, al menos parcialmente, del pocillo 250 de respiradero para liberar el gas presurizado a través de la abertura de respiradero 252 y de los orificios de respiradero 230 de la célula 200 de baterías electroquímicas.

Haciendo referencia a la realización ilustrativa de la presente invención mostrada en la figura 1, la altura vertical, h1, de la parte superior, u hombro, del recipiente 104 de la célula 100 de baterías electroquímicas, es menor que la altura vertical, h2, de la parte superior del recipiente 204 de la célula 200 de baterías electroquímicas de la figura 2. La altura del hombro, h1 (figura 1), medida en la parte exterior del recipiente 104 desde la parte superior del recipiente 104 hasta la superficie de asiento 140 del borde 107, es menor que la altura del hombro, h2 (figura 2), medida en la parte exterior del recipiente 204, desde la parte superior del recipiente 204 a la superficie de asiento 240 del borde 207. El montaje 106 de colector mostrado en la figura 1 ocupa menos altura vertical, o altura del hombro, que el montaje 206 de colector de la técnica anterior de la figura 2, permitiendo de tal modo que un volumen más grande en la parte inferior del recipiente 104 de la célula 100 de baterías electroquímicas acomode materiales del electrodo activo. El elemento de respiradero de liberación de la presión 120 (figura 1), que es substancialmente plano, consume menos espacio vertical que la tapa 244 de la célula que tiene pocillo de respiradero 250 (figura 2). Consecuentemente, la parte superior de una célula 200 de baterías electroquímicas convencionales de litio/FeS₂ de tamaño de AA, tiene una altura h2 de hombro de alrededor de 3,175 milímetros (0,125 pulgadas), mientras la parte superior de la electroquímica 100 de litio/FeS₂ de tamaño de AA, en una realización ilustrativa de la presente invención, puede tener una altura h1 de hombro de alrededor de 2,667 milímetros (0,105 pulgadas) o menos. Además, el montaje 106 de colector (figura 1) tiene menos partes que el montaje 206 de colector (figura 2) de la técnica anterior, lo que permite mayores facilidad y flexibilidad en el montaje y la fabricación, lo que reduce, de ese modo, los costes.

La figura 3 es una vista en sección transversal de la parte superior de una célula 300 de baterías electroquímicas y del montaje 306 de colector, según otra realización ilustrativa de la invención. La célula de baterías electroquímicas 300 incluye una carcasa 302 que incluye un recipiente 304 que tiene un borde 307 entre las partes superior e inferior del recipiente 304, y un extremo abierto que está cerrado por el montaje 306 de colector. El montaje 306 de colector incluye un terminal de contacto positivo 316 que tiene uno o más orificios de respiradero 330, una junta obturadora 324, un elemento de retención 318 que define una abertura, un elemento de respiradero de liberación de la presión 320 y un resorte de contacto 322 que define una abertura y que tiene una lengüeta 334 que está en contacto físico con el colector de corriente 336 que se extiende desde el montaje de electrodo (no mostrado) en la parte inferior del recipiente 304. La abertura del elemento de retención 318 y la abertura del resorte de contacto 322 definen una abertura a lo largo del canal 342 de liberación de la presión, y el elemento de respiradero de liberación de la presión 320 está dispuesto a través de las aberturas del elemento de retención 318 y del resorte de contacto 322 para cerrar el canal 342 de liberación de la presión entre el elemento de retención 318 y el resorte de contacto 322. Opcionalmente, el montaje 306 de colector puede incluir un dispositivo 326 de PTC que defina una abertura, dispuesto entre el elemento de retención 318 y el terminal de contacto positivo 316.

El montaje 306 de colector es similar al montaje 106 de colector de la figura 1, sin embargo, el elemento de retención 318 tiene un pliegue 319, por ejemplo un pliegue en forma de C, que hace contacto, directamente, con el resorte de contacto 322 y el elemento de respiradero de liberación de la presión 320 y proporcionan una fuerza axial para mantener la periferia del elemento de respiradero de liberación de la presión 320 contra el elemento de retención 318 y el resorte de contacto 322. El pliegue 319 del elemento de retención 318 tiene una resistencia elevada en las direc-

ES 2 319 442 T3

ciones radial y axial, y puede resistir fuerzas de sellado de compresión radial y axial elevadas, para retener el elemento de respiradero de liberación de la presión 320, substancialmente en su lugar, cuando la presión interna aumenta en la parte interior de la célula 300 de baterías electroquímicas. Cuando aumenta la presión, el elemento de respiradero de liberación de la presión 320 puede deformarse o aparece una protuberancia, pero la fuerza de compresión puede mantener un cierre hermético entre el elemento de retención 318 y el elemento de respiradero de liberación de la presión 320 cuando la presión interna de la célula es menor que la presión de liberación predeterminada.

Además, el resorte de contacto 322 puede incluir un saliente periférico que tenga una proyección 332 que puede mejorar el cierre hermético entre la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 320 y el elemento de retención 318. El saliente periférico del resorte de contacto 322 puede ser un saliente anular continuo y la proyección 332 puede ser una proyección continua que rodea totalmente la abertura central en el resorte 322. Como alternativa, la proyección 332 puede ser discontinua, comprendiendo una pluralidad de proyecciones independientes. La proyección 332 tiene una forma que ayuda a mantener una fuerza de compresión contra la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 320 cuando el pliegue 319 del elemento de retención 318 experimenta la relajación del retroceso del resorte y del esfuerzo, y desplaza el resorte de contacto 322 alejándolo. La proyección 332 mostrada en la realización ilustrativa de la figura 3 es un borde rodado descendente y hacia adentro del saliente periférico del resorte de contacto 322; sin embargo, son posibles proyecciones que se proyecten en dirección ascendente y que tengan perfiles alternativos.

El resorte de contacto 322 puede tener, también, una pared que se extienda 323 que pueda ejercer una fuerza de compresión radial contra la junta obturadora 324. Esto puede mejorar la eficacia del cierre hermético del extremo abierto del recipiente 304 mediante la provisión de un cierre hermético interno adicional entre el resorte de contacto 322 y la junta obturadora 324. Esto puede aumentar la longitud de la superficie de cierre hermético interfacial entre la junta obturadora 324 y el montaje 306 de colector y mantener el electrolito de la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 320. También puede proteger el borde periférico del resorte de contacto 322 y el borde inferior del elemento de retención 318 del electrolito para impedir la corrosión.

Como alternativa, el elemento de retención puede tener forma de arandela, como en la célula 100 de la figura 1, y el saliente periférico del resorte de contacto puede incluir una parte que sea rizada encima y sobre un parte periférica del elemento de retención.

La figura 4 ilustra una célula 400 de baterías electroquímicas según una realización alternativa de la presente invención. La célula 400 de baterías electroquímicas incluye una carcasa 402 que incluye un recipiente 404 que tiene un borde 407 que separa las partes superior e inferior del recipiente 404, y un extremo abierto que está cerrado por el montaje 406 de colector. El montaje 406 de colector incluye un terminal de contacto positivo 416 que tiene uno o más orificios de respiradero 430, una junta obturadora 424, un elemento de retención 418 que tiene una abertura, un elemento de respiradero de liberación de la presión 420 y un resorte de contacto 422 que tiene una lengüeta 434 que está en contacto físico con el colector de corriente 436 que se extiende desde el montaje de electrodo (no mostrado) en la parte inferior del recipiente 404. Opcionalmente, el montaje 406 de colector puede incluir un dispositivo 426 de PTC dispuesto entre el elemento de retención 418 y el terminal de contacto positivo 416.

Como en el elemento de retención 318 de la célula 300 de baterías electroquímicas (figura 3), el elemento de retención 418 de la célula 400 de baterías electroquímicas (figura 4) tiene un pliegue 419, por ejemplo un pliegue con forma de C, que hace contacto con el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 y con el resorte de contacto 422. El elemento de retención 418, el resorte de contacto 422, y el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 cooperan para formar un cierre hermético del electrolito dentro del montaje 406 de colector. El resorte de contacto 422 tiene un saliente periférico con una proyección 432 en forma de ranura anular que se proyecta hacia abajo con un perfil en forma de V, aunque son posibles geometrías y perfiles alternativos de la proyección 432. El saliente periférico del resorte de contacto 422 puede ser un saliente continuo (por ejemplo, anular), y la proyección 432 puede ser continua (por ejemplo, una proyección anular) a lo largo del saliente periférico del resorte de contacto 422.

Como se ha descrito más arriba, la presión de liberación predefinida de la célula 400 de baterías electroquímicas, que es la presión a la cual se rompe el elemento de respiradero de liberación de la presión 420, puede ser controlada mediante la variación del tamaño de la abertura del elemento de retención 418. Para un grosor y un tipo de material dados, la presión de liberación de la célula de baterías electroquímicas puede ser disminuida mediante el aumento de la abertura definida por el elemento de retención 418, suponiendo que el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 tiene el mismo grosor y composición, porque se ejercerá más fuerza exterior en el elemento de respiradero de liberación de la presión 420. Por ejemplo, la abertura definida por el elemento de retención 418 es menor que la abertura definida por el elemento de retención 318 (figura 3) y, por lo tanto, la presión de liberación predefinida de la célula 400 de baterías electroquímicas es mayor que la presión de liberación predefinida de la célula 300 de baterías electroquímicas (figura 3). Lo antedicho supone, también, que la abertura del dispositivo 426 de PTC es, por lo menos, tan grande como la abertura definida por el elemento de retención 418.

En una realización alternativa, la célula 400 de baterías electroquímicas (figura 4) puede tener un montaje 406 de colector que puede incluir una junta obturadora interna opcional además de la junta obturadora 424. La junta obturadora interna está dispuesta entre el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 y, por lo menos, uno entre el elemento de retención 418 y el resorte de contacto 422, para proporcionar un cierre hermético del electrolito.

ES 2 319 442 T3

La junta obturadora interior puede mejorar la eficacia del cierre hermético del elemento de respiradero de liberación de la presión 420 contra los componentes metálicos circundantes cuando el montaje 406 de colector es colocado en el recipiente 404. La junta obturadora interior puede hacerse de uno entre diversos materiales, por ejemplo materiales elastoméricos, descritos más arriba en relación con la junta obturadora 124 (figura 1), y puede ser un material revestido de adhesivo para proporcionar un cierre hermético unido al adhesivo. La junta obturadora interior puede tener un perfil con forma de C dispuesto entre el elemento de retención 418 y ambos el resorte de contacto 422 y el elemento de respiradero de liberación de la presión 420, pero la junta obturadora interior puede tener una variedad de formas. Por ejemplo, la junta obturadora interior puede ser una arandela substancialmente plana dispuesta entre el elemento de retención 418 y la superficie superior de la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 420, entre el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 y la superficie superior de la parte periférica del resorte de contacto 422, o en ambas de estas posiciones. La junta obturadora interior puede tener, también, forma de L, orientada en posición vertical o invertida, de manera que una pared vertical de la junta obturadora interna está dispuesta alrededor de los bordes exteriores de las partes periféricas del elemento de respiradero de liberación de la presión 420 y el resorte de contacto 422, mientras haya un contacto eléctrico entre el resorte de contacto 422 y el elemento de retención 418. Una configuración como esta en forma de L, así como la geometría con forma de C, puede cerrar herméticamente el electrolito de la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión 420. Juntas elásticas interiores similares pueden ser incluidas en realizaciones alternativas de células 100, 300 de baterías electroquímicas, ilustradas en las figuras 1 y 3, respectivamente, así como en otras realizaciones.

En la célula 400, el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 incluye una primera capa 420a, una segunda capa 420b y una tercera capa 420c. Por ejemplo, la segunda capa 420b, que está dispuesta entre la primera capa 420a y el elemento de retención 418, y la tercera capa 420c, que está dispuesta entre la primera capa 420a y el resorte de contacto 422, pueden funcionar como un adhesivo o como una capa susceptible de ser cerrada herméticamente para cerrar herméticamente el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 contra el elemento de retención 418 y el resorte de contacto 422. Como en cualquiera de las realizaciones ilustrativas, el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 puede estar unido al elemento de retención 418 o al resorte de contacto 422, o a ambos, por uno de entre diversos métodos, por ejemplo, unión mediante adhesivo, soldadura eléctrica por puntos, soldadura ultrasónica u otra soldadura y métodos de fijación conocidos por los expertos en la materia. Es también posible que el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 pueda ser mantenido en su lugar mecánicamente, de manera que no se necesitan capas de adhesivo ni materiales susceptibles de ser cerrados herméticamente mediante calor. La segunda capa 420b y la tercera capa 420c pueden funcionar, también, como un revestimiento protector para impedir estropear o romper la primera capa 420a durante el montaje.

Como se ha descrito anteriormente con respecto a la célula 100 de baterías electroquímicas (figura 1), el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 (figuras 1, 3) y 420 (figura 4) puede incluir, por lo menos, una capa de una composición que contiene metal, polímero, o mezclas de éstos. Un laminado de tres capas adecuado que puede ser utilizado para el elemento de respiradero de liberación de la presión 420 es PET aluminio/copolímero de EAA, disponible como LIQUIFLEX® Grado 05396 35C-501C de Curwood de Oshkosh, Wisconsin, EEUU. Un laminado de cinco capas adecuado es PET/PE/Aluminio/PE/LLDPE disponible como BF-48 de Ludlow Coated Products de Columbus, Georgia, EEUU, que es una empresa subsidiaria, participada totalmente por Tyco International, Ltd. de Princeton, Nueva Jersey, EEUU.

Los intervalos de la VTR de cualquier capa permeable del elemento de respiradero de liberación de la presión 120 (figura 1), 320 (figura 3), y 420 (figura 4), como se ha descrito más arriba, pueden ser determinados usando un método adaptado a partir de ASTM E96-80 (método de ensayo estándar para la Transmisión de Vapor de Agua en materiales). Una membrana 501 de prueba (figura 5) que tiene una composición de una capa permeable del elemento de respiradero de liberación de la presión, por ejemplo los elementos de respiradero de liberación de la presión 120, 320, 420, está colocada sobre la parte superior de una botella de 15 ml (por ejemplo, botella de suero de Wheaton, 25 milímetros de diámetro x 54 milímetros de alto, número de cat. 06-406D), es decir, 25 milímetros de diámetro por 54 milímetros de alto y contiene 8 mililitros del electrolito que se va a utilizar en una célula. La membrana 501 de respiradero tiene una pared 503, una parte central 505 y una superficie 507 de ensayo dimensionado para proporcionar un cierre hermético contra la botella. El diámetro exterior de la pared 503 es de 19,56 milímetros y el diámetro interior de la pared 503 es de 14,33. La parte central 505 tiene un diámetro de 3,23 milímetros y una longitud debajo de la superficie 507 de ensayo de 1,91 milímetros. La superficie 507 de ensayo tiene un grosor de 0,508 milímetros y un área superficial de ensayo, que es el área anular entre la pared 503 y el cubo 505, de 1,529 cm². Se aplica grasa de vacío al borde de la botella, y un cierre hermético (por ejemplo, cierre hermético de aluminio de Wheaton, número de cat. 060405-15) que tiene un agujero central de 15,88 milímetros de diámetro es colocado sobre la membrana de ensayo y es doblado firmemente sobre la botella, de manera que la membrana 501 de ensayo permanecerá cerrando herméticamente la botella durante el ensayo. Se pesa la botella cerrada herméticamente y la botella se almacena a 75°C y se pesa a intervalos regulares dentro de un período de ensayo predeterminado (por ejemplo, mensualmente durante seis meses, diariamente durante dos semanas, etc.). El cambio de peso se determina a lo largo del período de ensayo y se calcula la primera VTR experimental. El mismo ensayo se realiza en una botella vacía cerrada herméticamente como se ha descrito anteriormente, y el cambio de peso se determina sobre los mismos intervalos regulares y período de ensayo, y se calcula el segundo VTR experimental. Cada una de la primera y segunda VTR experimental se calcula usando la pérdida de peso total media. Finalmente, la segunda VTR experimental calculada durante la operación del ensayo en la botella vacía se resta de la primera VTR experimental calculada durante la operación del ensayo en la botella que contiene el electrolito para obtener la VTR de la membrana del ensayo.

5 Materiales que pueden ser utilizados para el montaje de electrodo y para el electrolito en las formas de realización de la presente invención, que incluyen, pero no están limitadas a las realizaciones ilustrativas descritas más arriba en las figuras 1, 3, y 4, son descritos a continuación. El ánodo de una célula de baterías electroquímicas de litio contiene metal de litio, a menudo en forma de hoja o laminilla. La composición del litio puede variar, aunque su pureza es siempre
 10 alta. El litio puede estar aleado con otros metales, tales como aluminio, para proporcionar el comportamiento eléctrico deseado de la célula. El ánodo para una célula de ion de litio incluye uno o más materiales intercalables de litio. Por materiales intercalables se entiende que el material es capaz de la inserción y de la extracción de iones de litio en su estructura cristalina. Ejemplos de materiales adecuados incluyen carbonos tales como carbonos grafitico, mesofase y/o amorfo; óxidos de metales de transición como níquel, cobalto o manganeso; sulfuros de metales de transición,
 15 por ejemplo, los de hierro, molibdeno, cobre o titanio; y óxidos de metales amorfos, por ejemplo los que contienen silicona y estaño, pero no están limitados a estos. Estos materiales son, generalmente, materiales con partículas que están formados en la forma deseada.

Un cátodo para una célula del litio contiene uno o más materiales activos, generalmente en forma de partículas. Puede ser utilizado cualquier material de cátodo activo adecuado, y puede incluir, por ejemplo, FeS_2 , MnO_2 , CF_x y $(\text{CF})_N$. Un cátodo para una célula de ion litio contiene uno o más materiales intercalados de litio o susceptibles de ser intercalados de litio, generalmente en forma de partículas. Los ejemplos incluyen óxidos metálicos, tales como vanadio y tungsteno; óxidos de metales de transición litiados, por ejemplo, níquel, cobalto o manganeso; sulfuros de metales litiados, por ejemplo, los de hierro, de molibdeno, de cobre o de titanio; y carbonos litiados.

20 Los materiales separadores adecuados son permeables a los iones y no conductores eléctricamente. Los ejemplos de separadores adecuados incluyen membranas microporosas hechas de materiales tales como polipropileno, polietileno y polietileno de peso molecular ultra alto. Un material separador adecuado para las células de Li/FeS_2 está disponible como la membrana de polipropileno microporoso de CELGARD® 2400 de Celgard Inc., de Charlotte, Carolina del Norte, EEUU, y como la membrana del polietileno microporoso de Setella F20DHI disponible en Exxon Mobil Chemical Company de Macedonia, Nueva York, EEUU. Una capa de un electrolito sólido o un electrolito de polímero puede utilizarse, también, como separador.

Los electrolitos para células de litio o de ion litio son electrolitos no acuosos y contienen solamente agua en pequeñas cantidades, por ejemplo, menos de alrededor de 500 partes por millón en peso, como contaminante. Los electrolitos no acuosos adecuados contienen una o más sales de electrolito disueltas en un disolvente orgánico. Puede utilizarse cualquier sal adecuada, dependiendo de los materiales activos del ánodo y del cátodo y del comportamiento deseado de la célula. Los ejemplos incluyen bromuro de litio, perclorato de litio, hexafluorofosfato de litio, hexafluorofosfato de potasio, hexafluoroarsenato de litio, trifluorometanosulfonato de litio y yoduro de litio. Los disolventes orgánicos
 30 adecuados incluyen uno o más de entre los siguientes: carbonato de dimetilo; carbonato de dietilo; carbonato de dipropilo; carbonato de metiletilo; carbonato de etileno; carbonato de propileno; carbonato de 1,2-butileno; carbonato de 2,3-butileno; metaformiato; gamma-butirolactona; sulfolano; acetonitrilo; 3,5-dimetilisoxazola; n,n-dimetilformamida; y éteres. La combinación de sal y disolvente debe proporcionar electrolítico suficiente y conductividad eléctrica para cumplir los requisitos de descarga de la célula sobre el intervalo de temperaturas deseado. Cuando los éteres son utilizados en el disolvente, proporcionan generalmente poca viscosidad, buena capacidad de humedecimiento, buena
 35 prestación de descarga a temperatura baja y prestación de descarga de alta velocidad. Los éteres adecuados incluyen éteres acíclicos, tales como 1,2-dimetoxietano (DME); 1,2-dietoxietano; éter de di(metoxietilo); triglime, tetraglime y dietiléter; éteres cíclicos tales como 1,3-dioxolano (DIOX), tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano y 3-metil-2-oxazolidinona; y mezclas de éstos, sin estar limitados a los mismos.

Las células de baterías electroquímicas según la invención pueden ser de un tipo distinto de las células de litio y de ion de litio. Los ejemplos incluyen células primarias y recargables con electrolitos acuosos, tales como células alcalinas de zinc/ MnO_2 , zinc/ NiOOH , níquel/cadmio y níquel/hidruro metálico. Estos tipos de células pueden tener electrolitos alcalinos con solutos tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio o mezclas de éstos.

50 Las células de baterías electroquímicas 100, 300 y 400 pueden ser montadas mediante cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, la célula 100 de baterías electroquímicas de la figura 1 puede ser hecha mediante la inserción del montaje 108 de electrodo y del aislante 138 en el recipiente 104 de la célula y dispensando, luego, electrolito en el recipiente 104. La junta obturadora 124, el resorte 122 de contacto, el elemento de retención 118, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 y, opcionalmente, el dispositivo de PTC 126, son colocados, luego, en el extremo abierto del recipiente 104. El recipiente 104 es soportado en algunos momentos por el borde 107, mientras el montaje 106 de colector, que incluye la junta obturadora 124 y el terminal de contacto positivo 116, son empujados hacia abajo contra la parte 140 del asiento del borde 107 y el borde superior del recipiente 104 se dobla hacia adentro de manera que el recipiente 104 es comprimido contra la junta obturadora 124 para completar el cierre hermético del extremo abierto de la carcasa. Cualquier método adecuado puede ser utilizado para cerrar herméticamente la célula 100 de baterías electroquímicas, como deformar el recipiente 104 mediante plegado, engastado, embutición o reembutición.

En una realización alternativa, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede estar unido al elemento de retención 118 mediante uno o más métodos diferentes, tales como la fusión caliente, la soldadura ultrasónica, o mediante la aplicación de un adhesivo. Como se describe más arriba, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede ser una capa única o, como alternativa, un laminado de dos o más capas de materiales. En tal caso, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede ser unido al elemento de retención 118 para

ES 2 319 442 T3

formar un montaje inferior que es insertado, luego, en el recipiente 104 que sigue a la junta obturadora 124 y al resorte 122 de contacto. El dispositivo 126 de PTC y el terminal de contacto positivo 116 son colocados, luego, en el extremo abierto del recipiente 104 para cerrar herméticamente la célula 100 de baterías electroquímicas. Como alternativa, el elemento de respiradero de liberación de la presión 120 puede ser unido al resorte 122 de contacto y al elemento de retención 118 mediante uno de los métodos mencionados anteriormente.

La realización ilustrativa de la célula 300 de baterías electroquímicas (figura 3) incluye un elemento 318 de retención plegado que es formado mediante la colocación del elemento de respiradero de liberación de la presión 320 sobre el elemento de retención 318, la colocación del resorte de contacto 322 sobre el elemento de respiradero de liberación de la presión 320, y doblar, luego, el borde del elemento de retención 318 de modo que haga contacto con el resorte de contacto 310 para formar un montaje inferior. El elemento de respiradero de liberación de la presión 320 puede estar unido, opcionalmente, al elemento de retención 318 o al resorte de contacto 322 o a ambos, el elemento de retención y el resorte de contacto. Un montaje inferior similar puede ser formado para el uso en la célula 400 de baterías electroquímicas (figura 4). Cuando los resortes de contacto 322 y 422 incluyen proyecciones 332 y 432, respectivamente, los salientes periféricos de los resortes de contacto 322 y 422 son conformados para formar una de muchas posibles geometrías, tales como una corona circular o un polígono, con uno de muchos perfiles posibles, tales como una ranura en V o un borde redondeado, antes de que los resortes de contacto sean utilizados para formar los montajes inferiores.

Aunque la invención anterior ha sido descrita con un cierto detalle con objeto de aumentar la claridad de la comprensión, es evidente que determinados cambios y modificaciones pueden ser practicados dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, aunque la memoria descriptiva ha descrito, sobre todo, células de litio y de ion de litio, la invención también puede aplicarse a otros tipos de células. También, aunque las realizaciones descritas anteriormente han ilustrado un elemento de respiradero de liberación de la presión asociado con un terminal de contacto positivo que está conectado a un cátodo en descarga, el mismo mecanismo de liberación se podría emplear en un terminal negativo de célula. Por lo tanto, las presentes realizaciones se considerarán como ilustrativas y no restrictivas, y la invención no está limitada a los detalles dados en este documento, sino que se pueden modificar, y están limitadas, solamente, por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una célula de baterías electroquímicas que comprende una carcasa, un montaje de electrodo que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un separador dispuesto entre los electrodos, y un electrolito, comprendiendo la carcasa:
un recipiente con un extremo abierto en el cual están dispuestos el montaje de electrodo y el electrolito; y
un montaje de colector dispuesto entre el montaje de electrodo y el extremo abierto de la carcasa, comprendiendo el montaje de colector:
un elemento de retención que define una primera abertura;
un resorte de contacto que comprende un saliente periférico que define una segunda abertura, definiendo la primera y segunda aberturas un canal de liberación de presión; y
un elemento de respiradero de liberación de la presión que tiene un parte periférica dispuesta entre el elemento de retención y el resorte de contacto y que cierra el canal de liberación de presión, el elemento de respiradero de liberación de la presión capaz de romper, en respuesta a la presión de la célula interna, que es por lo menos tan alta como una presión de liberación predeterminada, de tal modo que permite que el material se fugue a través de la primera abertura del elemento de retención.
2. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende por lo menos una primera capa de una composición seleccionada a partir del grupo que consiste de: metal, polímero, y mezclas de estos.
3. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión tiene un grosor de 0,254 milímetros o menos.
4. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de retención, el saliente periférico del resorte de contacto, y la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión el miembro cooperan para formar un cierre hermético de electrolito dentro del montaje de colector.
5. La célula de la reivindicación 4, en la que el saliente periférico del resorte de contacto forma una corona circular continua.
6. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende una primera capa que tiene una frecuencia de transmisión de vapor de electrolito menor de 11,81 g·mm/(día·mm²).
7. La célula de la reivindicación 2, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende una segunda capa que comprende una composición seleccionada a partir del grupo que consiste de: polietileno, polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, ácido acrílico de etileno, ácido metacrílico de etileno, ácido metacrílico de polietileno, y mezclas de estos.
8. La célula de la reivindicación 7, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende una tercera capa, estando dispuesta la primera capa entre la segunda capa y la tercera capa, y comprendiendo la tercera capa una composición seleccionada a partir del grupo que consiste de: polietileno, polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, ácido acrílico etileno, ácido metacrílico de etileno, ácido metacrílico de polietileno, y mezclas de estos.
9. La célula de la reivindicación 8, en la que la primera capa comprende aluminio.
10. La célula de la reivindicación 1, en la que el montaje de colector comprende una primera junta obturadora dispuesta contra el recipiente y en la que la junta obturadora, el elemento de retención, el resorte de contacto y el elemento de respiradero de liberación de la presión están comprimidos juntos de tal modo que proporcionan un cierre hermético entre el elemento de retención y el resorte de contacto.
11. La célula de la reivindicación 1, en la que el montaje de colector comprende una segunda junta obturadora dispuesta entre el elemento de retención y por lo menos uno del resorte de contacto y el elemento de respiradero de liberación de la presión.
12. La célula de la reivindicación 1, en la que el saliente periférico del resorte de contacto comprende un saliente continuo, que rodea la primera abertura, teniendo el saliente continuo una proyección continua sobre ella.
13. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de retención y el elemento de respiradero de liberación de la presión están unidos juntos.

ES 2 319 442 T3

14. La célula de la reivindicación 12, en la que el resorte de contacto y el elemento de respiradero de liberación de la presión están unidos juntos.

5 15. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión se rompe a una presión que está en el intervalo entre 10,5 kg/cm² y 42,3 kg/cm² a una temperatura que está en el intervalo entre 20°C y 25°C.

10 16. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende una capa de una composición que comprende aluminio, y el elemento de respiradero de liberación de la presión tiene un grosor máximo de 0,254 milímetros.

15 17. La célula de la reivindicación 16, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende una segunda capa y una tercera capa de una composición seleccionada a partir del grupo que consiste de polietileno, polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, ácido acrílico de etileno, ácido metacrílico de etileno, ácido metacrílico de polietileno, y mezclas de estos.

18. La célula de la reivindicación 17, en la que la célula comprende, además, un terminal de contacto y un dispositivo de coeficiente de temperatura positivo dispuesto entre el terminal de contacto y el elemento de retención.

20 19. La célula de la reivindicación 18, en la que el electrodo positivo comprende FeS₂ y el electrodo negativo comprende metal de litio.

25 20. La célula de la reivindicación 19, en la que el elemento de retención tiene un borde periférico que es substancialmente circular.

21. La célula de la reivindicación 20, en la que la carcasa es cilíndrica.

30 22. La célula de la reivindicación 1, en la que el elemento de retención y el saliente del resorte de contacto cooperan con el elemento de respiradero de liberación de la presión para formar un cierre hermético entre el elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención.

35 23. La célula de la reivindicación 22, en la que la presión de rotura del elemento de respiradero de liberación de la presión está en el intervalo entre 10,5 kg/cm² y 42,3 kg/cm² a una temperatura que está en el intervalo entre 20°C y 25°C.

24. La célula de la reivindicación 22, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende por lo menos una primera capa de una composición seleccionada a partir del grupo que consiste de: metal, polímero y mezclas de estos.

40 25. La célula de la reivindicación 24, en la que una primera capa del elemento de respiradero de liberación de la presión comprende aluminio.

45 26. La célula de la reivindicación 25, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende una segunda capa que comprende una composición seleccionada a partir del grupo que consiste de: polietileno, polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, ácido acrílico de etileno, ácido metacrílico de etileno, ácido metacrílico de polietileno, y mezclas de estos.

50 27. La célula de la reivindicación 26, en la que el elemento de respiradero de liberación de la presión comprende una tercera capa, estando dispuesta la primera capa entre la segunda capa y la tercera capa, y comprendiendo la tercera capa una composición seleccionada a partir del grupo que consiste de: polietileno, polipropileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, ácido acrílico de etileno, ácido metacrílico de etileno, ácido metacrílico de polietileno, y mezclas de estos.

55 28. La célula de la reivindicación 27, en la que la segunda capa comprende polietileno y la tercera capa comprende polietileno.

29. La célula de la reivindicación 22, en la que el saliente periférico del resorte de contacto comprende un saliente continuo que rodea la primera abertura, teniendo el saliente continuo una proyección continua sobre el mismo.

60 30. La célula de la reivindicación 22, en la que el elemento de retención tiene un pliegue que aplica una fuerza de compresión al elemento de respiradero de liberación de la presión y al resorte de contacto.

65 31. La célula de la reivindicación 29, en la que el elemento de retención tiene un pliegue que aplica una fuerza de compresión a la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión y al saliente periférico del resorte de contacto.

ES 2 319 442 T3

32. La célula de la reivindicación 31, en la que el montaje de colector comprende, además:

un terminal de contacto;

una junta obturadora; y

un dispositivo de coeficiente de temperatura positivo dispuesto entre el terminal de contacto y el elemento de retención.

33. La célula de la reivindicación 32, en la que el elemento de retención y el elemento de respiradero de liberación de la presión están unidos juntos.

34. La célula de la reivindicación 33, en la que el electrodo positivo comprende FeS_2 y el electrodo negativo comprende metal de litio.

35. La célula de la reivindicación 33, en la que el elemento de retención tiene un borde periférico que es sustancialmente circular.

36. La célula de la reivindicación 33, en la que la carcasa es cilíndrica.

37. La célula de la reivindicación 1 que comprende, además, unos medios de cierre hermético entre el elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención.

38. La célula de la reivindicación 37, en la que los medios de cierre hermético comprenden una fuerza de compresión producida por la cooperación del elemento de retención, el saliente periférico del resorte de contacto y la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión.

39. La célula de la reivindicación 38, en la que los medios de cierre hermético comprenden un pliegue en el elemento de retención alrededor del saliente periférico del resorte de contacto y de la parte periférica del elemento de respiradero de liberación de la presión.

40. La célula de la reivindicación 39, en la que el montaje de colector comprende medios para mantener un cierre hermético entre el elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención cuando disminuye la fuerza de compresión entre el elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención.

41. La célula de la reivindicación 40, en la que los medios para mantener un cierre hermético entre el elemento de respiradero de liberación de la presión y el elemento de retención comprenden una proyección continua dentro del saliente periférico del resorte de contacto que rodea totalmente la segunda abertura.

42. La célula de la reivindicación 37, en la que el electrodo positivo comprende FeS_2 , y el electrodo negativo comprende metal de litio.

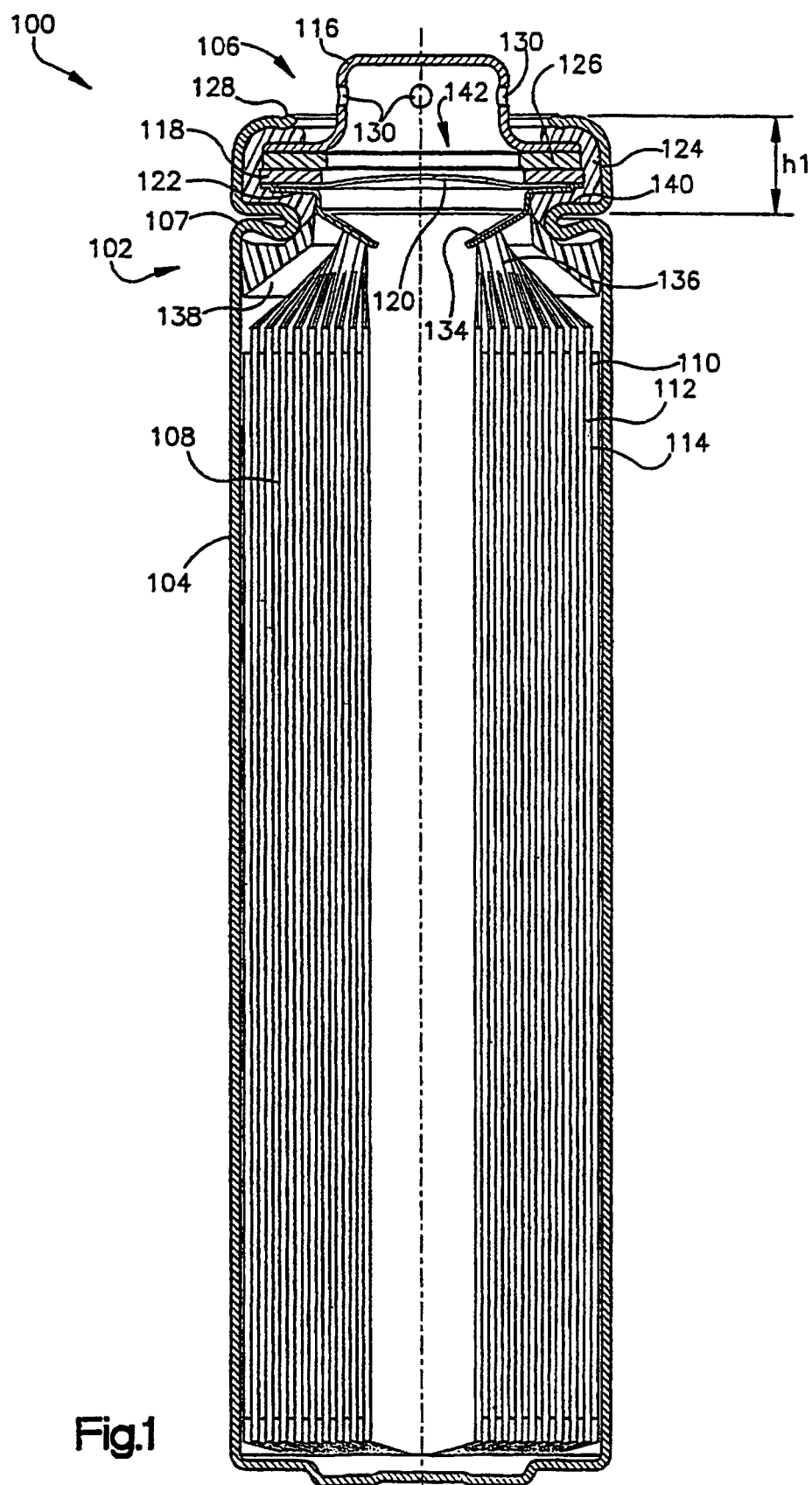


Fig.1

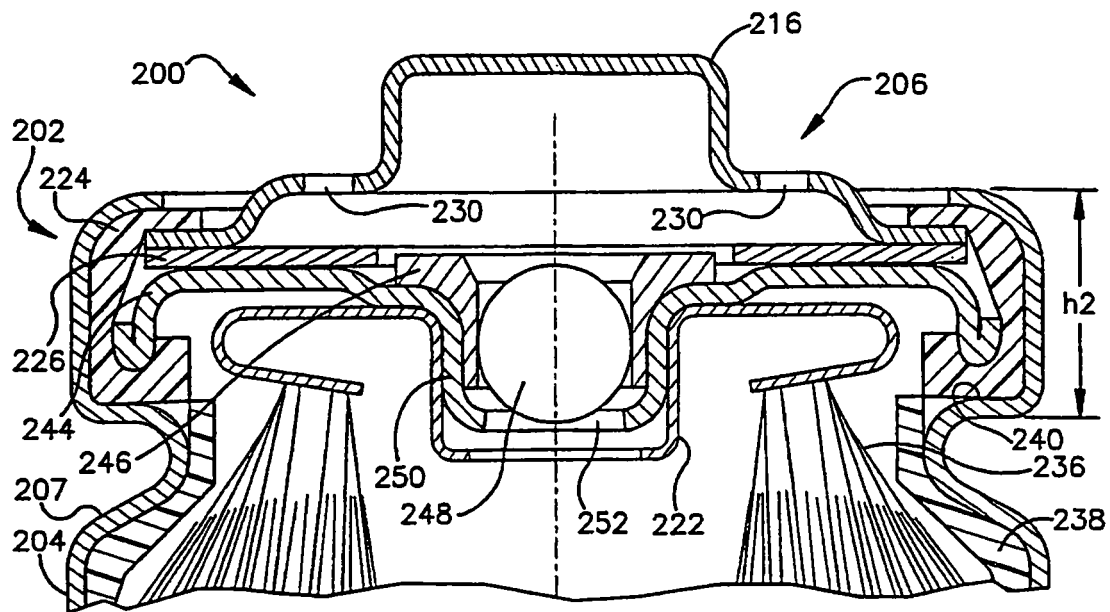


Fig.2
(TÉCNICA ANTERIOR)

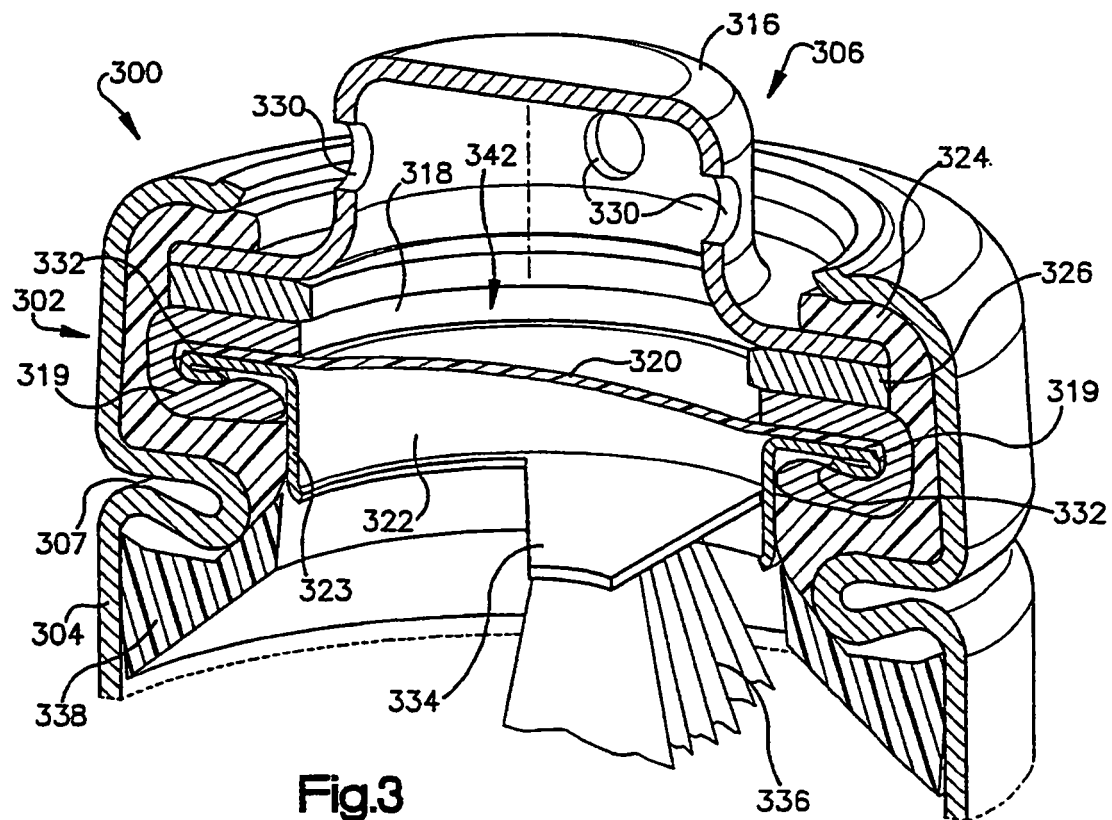
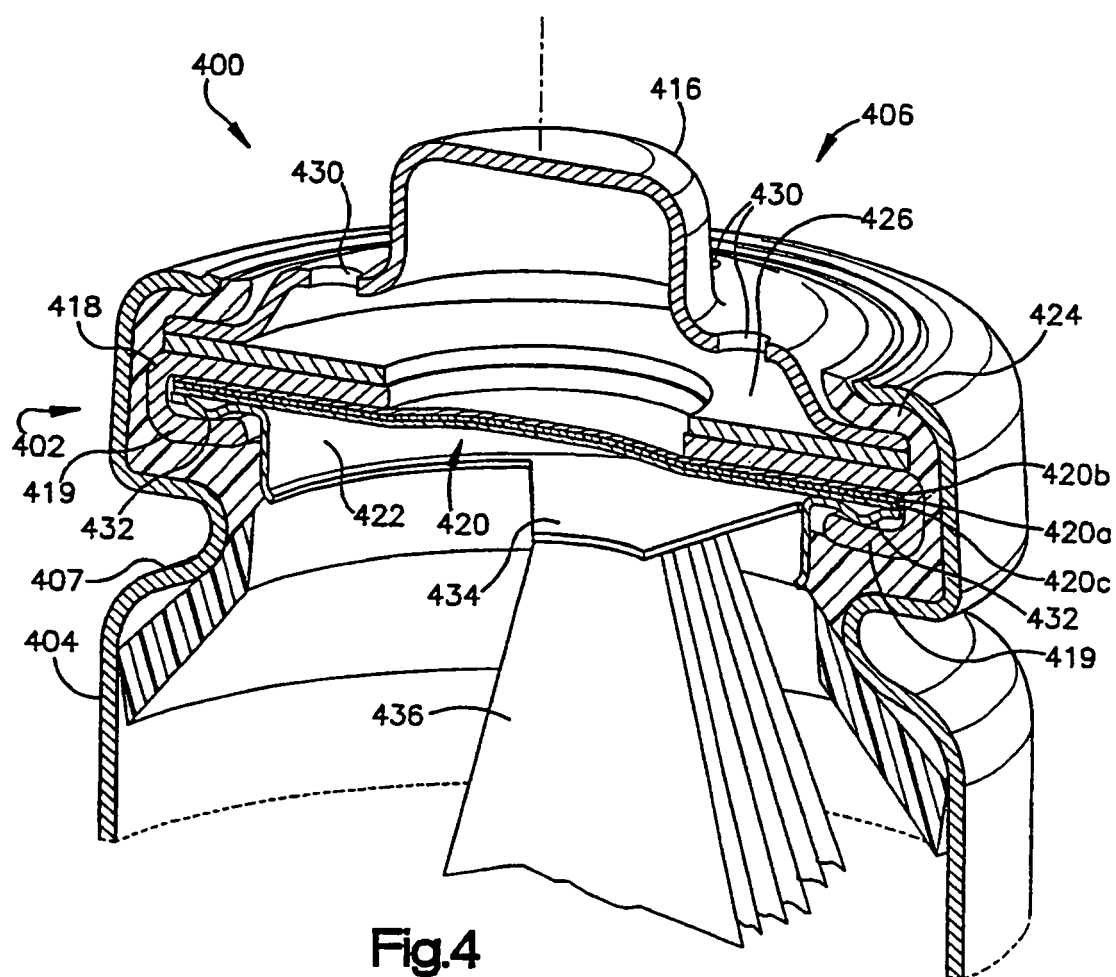


Fig.3



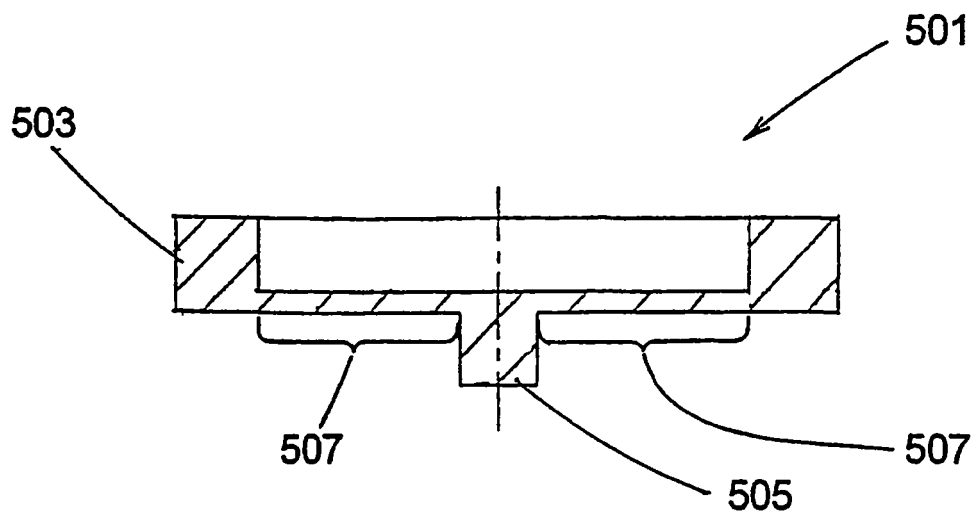


FIG. 5