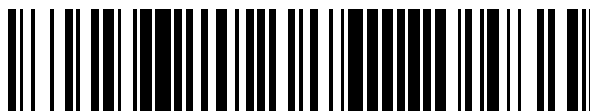


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 077**

51 Int. Cl.:

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/056 (2010.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0564 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2014** **E 14382393 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017** **EP 3010079**

54 Título: **Batería de sodio con electrolito de cerámica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.08.2017

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN CENTRO DE INVESTIGACIÓN
COOPERATIVA DE ENERGÍAS ALTERNATIVAS,
CIC ENERGIGUNE FUNDAZIOA (100.0%)
Parque Tecnológico de Álava, Albert Einstein 48,
Edificio CIC
01510 Miñano, Araba/Álava, ES**

72 Inventor/es:

**ARMAND, MICHEL;
ROJO, TEÓFILO;
SINGH, GURPREET;
OTAEGUI, LAIDA y
AGUESSE, FREDERIC**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 631 077 T3

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

DESCRIPCIÓN

Batería de sodio con electrolito de cerámica

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de las baterías secundarias, y más específicamente a baterías de sodio con temperaturas de funcionamiento reducidas y vida de funcionamiento larga. En particular, se refiere a una batería de sodio con electrolito de cerámica de baja temperatura que tiene un electrodo negativo que comprende sodio, un electrolito de cerámica, un cátodo que comprende una sal de sodio o mezclas de sales de baja temperatura de fusión, y un electrodo positivo que comprende un compuesto de inserción de sodio. La invención se refiere además a diseños particulares de una batería de sodio.

15 **Antecedentes**

En los últimos años, el futuro de la energía de la humanidad ha pasado a ser un tema de actualidad, que genera intereses sin precedentes en todo el mundo. En el centro está la sostenibilidad y la limpieza de un sistema de energía. La energía es necesaria para calentar hogares, hacer funcionar fábricas, iluminar ciudades y alimentar coches. Actualmente, la mayor parte de la energía procede de combustibles fósiles incluyendo petróleo, hulla y gas natural. Los combustibles fósiles han pasado a ser un recurso crítico sin el cual la manera actual de la vida civil no puede continuar. Como resultado, el desarrollo de una economía basada en energía sostenible y limpia ha pasado a ser una necesidad urgente para muchos países. La clave para una economía de energía sostenible y limpia es obtener energía de fuentes renovables y usarla con mínimos impactos dañinos para el medio ambiente. Las principales fuentes de energía renovables incluyen la solar, la hidráulica, la eólica, la mareomotriz, la geotérmica y la biomasa. Se prevé que todas estas fuentes de energía renovables desempeñarán un papel en la estructura de la energía sostenible futura.

Para utilizar mejor estas fuentes de energía, especialmente para las intermitentes tales como la eólica y la solar, se necesitan adelantos en tecnologías de almacenamiento de energía. Por ejemplo, si las fuentes de energía renovables se usan para producir electricidad, se necesitan dispositivos de almacenamiento para almacenar y distribuir la energía eléctrica. Adicionalmente, las tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica pueden usarse para optimizar las infraestructuras de generación y transmisión existentes y mejorar la calidad y fiabilidad de potencia globales.

Las baterías basadas en electrolitos sólidos inorgánicos ofrecen algunas ventajas en comparación con las baterías basadas en electrolitos líquidos orgánicos convencionales. Los electrolitos de cerámica son habitualmente más estables en un intervalo de tensión y temperatura más amplio, así como en entornos altamente oxidantes y reductores. Además, constituyen una barrera densa física frente a un contacto de electrodos positivo y negativo debido a una formación de dendritas de Na o un aumento de temperatura accidental y fusión de Na.

Las baterías de sodio-beta alúmina (NBB), basadas en un ánodo de Na fundido y un electrolito sólido de beta-alúmina, han ganado recientemente intereses crecientes como dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica para integración renovable y aplicaciones en red, junto con el transporte comercial o en flota. Existen principalmente dos tipos de NBB que se han estudiado ampliamente, basándose en el material catódico particular: la batería ZEBRA y la batería de sodio-azufre.

Las baterías ZEBRA usan un cloruro de metal tal como NiCl_2 , FeCl_2 y ZnCl_2 como material activo en el cátodo. Normalmente necesita un electrolito secundario fundido (es decir, NaAlCl_4) en el cátodo para garantizar un transporte de iones de sodio fácil entre el electrolito de beta-alúmina y los materiales catódicos sólidos. La batería ZEBRA se inventó por primera vez en 1985 por el grupo Zeolite Battery Research Africa Project (ZEBRA) liderado por el Dr. Johan Coetzer. Ha habido muchas actividades de investigación y desarrollo y publicaciones para las baterías Zebra en los últimos 25 años. Una de las principales desventajas de estas baterías es que sólo pueden realizar hasta un par de miles de ciclos y funcionan a 300°C . Uno de los principales mecanismos de fallas es un cortocircuito eléctrico debido a la corrosión de los aislantes o la rotura del material cerámico de alúmina como resultado de las temperaturas de funcionamiento.

Actualmente, sólo Fiamm[®] en Italia fabrica baterías Zebra comerciales para una variedad de aplicaciones. Usan una aleación de Ni-Fe mezclada con NaCl como cátodo, que se carga en un tubo de beta-alúmina. El tubo se inserta en una lata de acero inoxidable rectangular. La celda se ensambla en estado descargado de modo que no existe la necesidad de tratar con sodio metálico. Sus celdas típicas tienen una capacidad de 38 Ah. También están desarrollándose diversos módulos y envases para diferentes aplicaciones. El principal problema que impide que las baterías ZEBRA penetren en un mercado amplio es todavía el coste. Actualmente, las baterías ZEBRA cuestan 300-500 €/kWh. General Electric también está lanzando una producción en masa de baterías ZEBRA para aplicaciones locomotoras y de potencia de reserva.

65

Existen algunos otros esfuerzos en el desarrollo de baterías ZEBRA para diferentes aplicaciones. Los principales enfoques son: (1) reducir la temperatura de funcionamiento para mejorar la durabilidad y los bajos costes de componentes y de funcionamiento; (2) usar un diseño de celda innovador para mejorar el rendimiento y el coste. Por ejemplo, Eagle Picher está desarrollando una batería ZEBRA plana para integración renovable y aplicaciones en red. El programa está financiándose por el Departamento de Energía estadounidense a través del programa ARPA-E. Está usando un diseño apilado económico para mejorar el rendimiento a menores temperaturas, lo que conduce a una tecnología de almacenamiento global menos costosa. El nuevo diseño simplifica enormemente el procedimiento de fabricación para membranas de beta-alúmina (o NASICON) (una tecnología facilitadora clave), que proporciona una ruta posterior a la producción de baterías modulares, ajustables a escala, a la mitad del coste de los diseños tubulares existentes (<http://arpa-e.energy.gov>). El Laboratorio Nacional del Noroeste del Pacífico también está trabajando en el diseño plano de baterías Zebra, junto con la optimización de componentes de celda [<http://energyenvironment.pnnl.gov/presentations/pdf/Planar%20Zebra.pdf>].

Las baterías de sodio-azufre usan azufre como cátodo. La tecnología se desarrolló inicialmente en Ford en la década de 1960 para aplicaciones automotrices, pero no ha habido mucha actividad en esfuerzo de desarrollo industrial en los EE.UU. La tecnología de Na-S ha avanzado principalmente en Japón en los últimos 30 años. Actualmente, las baterías de Na-S sólo se fabrican en Japón por NGK que está produciendo 90 MWh/año. La batería cuesta más de 400 €/kWh. Las baterías de sodio-azufre también funcionan a altas temperaturas (300-350°C). Esta alta temperatura es necesaria tanto para el electrolito de beta-alúmina como para los constituyentes del cátodo para lograr actividades electroquímicas satisfactorias. Las principales desventajas de las baterías de sodio-azufre son: 1) el comportamiento corrosivo intrínseco de masas fundidas de polisulfuro, que limita las selecciones de material tanto para el colector de corriente del cátodo como para la carcasa de batería; y 2) las altas temperaturas de funcionamiento y el modo de fallas de celda de circuito abierto. Si el electrolito de beta-alúmina se enfrenta a una falla mecánica durante el funcionamiento de la batería, los sulfuros fundidos entran en contacto directo con el sodio fundido (>98°C) y las reacciones entre ellos son inherentemente vigorosas.

US2010/279174 A1 describe una celda electroquímica que comprende bentonita como material de intercalación, donde el electrolito está fundido.

WO2014/159542 A1 describe una batería que comprende un ánodo de sodio fundido, y un electrodo de membrana de NaSiCON, donde la batería funciona entre 100 y 150 °C.

US2007/218361 A1 describe una batería que comprende ánodo metálico de sodio, un óxido mixto que contiene sodio en el cátodo, y un electrolito no acuoso.

Por tanto, todavía existe mucho interés en el desarrollo de baterías de sodio con electrolito de cerámica de bajo coste para aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica que sean más seguras y funcionen a baja temperatura.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han desarrollado una batería de iones de sodio como dispositivo de almacenamiento de energía que presenta menores temperaturas de funcionamiento, mejor vida útil y seguridad mejorada en comparación con las baterías de sodio-azufre y/o ZEBRA. Estas propiedades las hacen adecuadas para una variedad de aplicaciones incluyendo, pero sin limitarse a, integración renovable y aplicaciones en red, así como transporte comercial y en flota.

La batería de sodio de la invención se caracteriza por usar un electrolito cerámico combinado con un compuesto de inserción de sodio en el cátodo y un segundo electrolito, también conocido como catolito. Cuando se usa un compuesto de inserción de sodio en el cátodo y un catolito en combinación con un electrolito sólido cerámico, la temperatura de funcionamiento puede disminuir desde 300°C hasta por debajo del punto de fusión del componente anódico (sodio metálico), lo que reduce la corrosión de los componentes de la batería y permite nuevos diseños con mejor robustez, prolongando por tanto la vida de la batería. La disminución de la temperatura de funcionamiento también permite el uso de componentes de celda económicos tales como alojamiento, sellado y colectores de corriente de aluminio que reducen los costes de funcionamiento y mejoran la seguridad de la batería y la vida útil.

Además, tal como se muestra en la parte experimental, aunque el sodio metálico presente en el ánodo permanece en estado sólido en las condiciones de funcionamiento, puede obtenerse un buen contacto entre el sodio metálico sólido del ánodo y el electrolito de cerámica, sin pérdidas por polarización significativas.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una batería de iones de sodio que comprende:

- a) un compartimento de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo, comprendiendo dicho electrodo positivo un compuesto seleccionado de:

ES 2 631 077 T3

- un óxido a base de sodio y metal de transición de fórmula (I):



5 en la que M es un ion de metal de transición o una combinación de iones multivalentes que comprenden al menos un ion de metal de transición; $0 < x \leq 1$; $0 < y \leq 1$; $w \geq 2$;

y

- 10 - una sal de metal de sodio de fórmula (II):



15 en la que M es un ion de metal de transición o una combinación de iones multivalentes que comprenden al menos un metal de transición; X es S o P; $0 < x \leq 3$; $0 < y \leq 2$; $1 \leq v \leq 3$; $0 \leq z \leq 3$.

b) un compartimento de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo, comprendiendo dicho electrodo negativo sodio metálico sólido o una aleación que comprende sodio metálico sólido;

- 20 c) una composición de electrolito que comprende:

- un electrolito sólido cerámico conductor de iones de sodio, en el que dicho electrolito cerámico tiene una cara anódica en contacto con el compartimento de electrodo negativo y una cara catódica en contacto con el compartimento de electrodo positivo, de manera que dicho electrolito sólido cerámico separa los compartimentos de electrodos negativo y positivo;

25

- un catolito, comprendiendo dicho catolito un compuesto seleccionado de:

- 30 - una sal metálica representada por la fórmula (III) o una mezcla de la misma, disuelta opcionalmente en un disolvente orgánico o en un líquido iónico:



en la que:

35

M es un catión seleccionado de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo; e
Y es un anión seleccionado de $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ y $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$,
en el que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de flúor o un grupo fluoroalquilo.

y

40

- una sal seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , y una mezcla de las mismas, disuelta en un disolvente orgánico o en un líquido iónico; en la que dicho catolito se ubica dentro del compartimento de electrodo positivo en contacto con el electrodo positivo y con la cara catódica del electrolito sólido cerámico;

45

- y opcionalmente, un anolito, comprendiendo dicho anolito un compuesto seleccionado de:

- una sal metálica representada por la fórmula (III) o una mezcla de la misma, disuelta opcionalmente en un disolvente orgánico o en un líquido iónico:

50



en la que:

55 M es un catión seleccionado de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo; e
Y es un anión seleccionado de $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ y $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$,
en el que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de flúor o un grupo fluoroalquilo;

y

60

- una sal seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 , y una mezcla de las mismas, disuelta en un disolvente orgánico o en un líquido iónico;

en la que dicho anolito se ubica dentro del compartimento de electrodo negativo en contacto con el electrodo negativo y con la cara anódica del electrolito sólido cerámico.

65 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema de módulos que comprende al menos dos baterías apiladas tal como se definió anteriormente.

Un aspecto adicional de las invenciones se refiere al uso de una batería tal como se definió anteriormente, como dispositivo de almacenamiento de energía.

5 **Breve descripción de las figuras**

Figura 1. Esquema de la batería de sodio con cerámica de la invención.

10 Figura 2. Diseño de celda de una batería de sodio con cerámica en una configuración plana. (a) Sin anolito y (b) con anolito.

Figura 3: Diseño de celda de una batería de iones de sodio en una configuración tubular.

15 Figura 4. Rendimiento de la batería de iones de sodio de temperatura media (55°C) con y sin $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ como electrolito, NaFSI/C₃C₁pyrr[FSI] como catolito y Na[Fe_{0,4}Ni_{0,3}Ti_{0,3}]O₂ como cátodo de inserción: (a) Primer ciclo, (b) retención de capacidad a lo largo de los ciclos.

20 Figura 5. Rendimiento de la batería de iones de sodio de temperatura media (55°C) con y sin $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ como electrolito, NaFSI/C₃C₁pyrr[FSI] como catolito y Na[Mg_{0,2}Mn_{0,8}]O₂ como cátodo de inserción: (a) Quinto ciclo, (b) retención de capacidad a lo largo de los ciclos.

Descripción detallada de la invención

25 En un primer aspecto, la presente invención proporciona una batería de iones de sodio que presenta menores temperaturas de funcionamiento, mejor vida útil y seguridad mejorada en comparación con las baterías de sodio-azufre y/o ZEBRA, lo que hace que dicha batería de iones de sodio sea muy adecuada para una variedad de aplicaciones tales como integración renovable y aplicaciones en red.

30 La figura 1 ilustra el concepto de la batería de sodio con cerámica de baja temperatura de la invención, que incluye, entre otros componentes, un compartimento de electrodo positivo (1) que comprende un compuesto de inserción de Na; un compartimento de electrodo negativo (2) que comprende sodio metálico sólido; y un electrolito de cerámica conductor de iones de sodio sólido (3) que separa los compartimentos de electrodos tanto positivo como negativo. Esta batería transporta iones de sodio que se difunden a través del electrolito de cerámica sólido ubicado entre ambos compartimentos de electrodos.

35 La batería de la invención puede usarse como batería primaria pero también como una batería secundaria que puede cargarse y descargarse a través de reacciones de electrodo tal como se muestra a continuación.

A continuación se muestran estas reacciones químicas generadas durante el funcionamiento electroquímico de la batería:



45 Más específicamente, durante la carga, los iones de sodio se difunden del cátodo de inserción de Na (compartimento de electrodo positivo) al ánodo (compartimento de electrodo negativo) a través del electrolito de cerámica en el que toman un electrón del circuito externo y se reducen para dar metal de sodio.

50 En la descarga, el sodio se oxida para dar iones de sodio en el electrodo negativo, cediendo un electrón al circuito externo para generar potencia. Los iones de sodio se difunden al lado del electrodo positivo, impulsados espontáneamente por la reacción electroquímica.

A continuación se describe una explicación detallada de los componentes de la batería de iones de sodio con cerámica usados en la presente invención.

55 Electrodo positivo

El compartimento de electrodo positivo aloja el electrodo positivo que constituye el cátodo de la batería de la invención. Este electrodo positivo comprende un compuesto de inserción de Na seleccionado de:

- 60 - un óxido a base de sodio y metal de transición de fórmula (I):



en la que M es un ion de metal de transición o una combinación de iones multivalentes que comprenden al menos un ion de metal de transición; $0 < x \leq 1$; $0 < y \leq 1$; $w \geq 2$;

y
- una sal de metal de sodio de fórmula (II):



en la que M es un ion de metal de transición o una combinación de iones multivalentes que comprenden al menos un metal de transición; X es S o P; $0 < x \leq 3$; $0 < y \leq 2$; $1 \leq v \leq 3$; $0 \leq z \leq 3$.

En las fórmulas químicas (I) y (II), M representa un ion de metal de transición o una combinación de iones multivalentes que comprenden al menos un ion de metal de transición.

En una realización preferida, M se selecciona de iones de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, osmio, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, zinc, cadmio, magnesio, calcio, berilio, estroncio, bario, aluminio, boro, niobio, antimonio, telurio, tantalio, bismuto y selenio, más preferiblemente de iones de hierro, manganeso, cobalto, níquel y titanio o combinaciones de los mismos.

En la fórmula química (I) anterior, una razón de composición "x" de Na es un número real que satisface la relación de $0 < x \leq 1$, una razón de composición "y" de M es un número real que satisface la relación de $0 < y \leq 1$, una razón de composición "w" de O es un número real que satisface la relación de $w \geq 2$.

Ejemplos particulares del compuesto de fórmula (I) son Na_xFeO_2 , Na_xMnO_2 , $\text{Na}_x(\text{Fe}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_2$, $\text{Na}_x(\text{Mg}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_2$, $\text{Na}_x(\text{Fe}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Ti}_\gamma)\text{O}_2$, en los que $0 < x \leq 1$; $0 < \alpha + \beta \leq 1$; $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$. Más particularmente, el compuesto de fórmula (I) puede ser $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}]\text{O}_2$ o $\text{Na}[\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}]\text{O}_2$.

En el compuesto de fórmula (II), X se selecciona de azufre y fósforo, dando lugar por tanto a un fosfato de metal de sodio, un fluorofosfato de metal de sodio, un sulfato de metal de sodio o un fluorosulfato de metal de sodio dependiendo de la presencia o ausencia del átomo de flúor.

En la fórmula química (II) anterior, una razón de composición "x" de Na es un número real que satisface la relación de $0 < x \leq 3$, una razón de composición "y" de M es un número real que satisface la relación de $0 < y \leq 2$, una razón de composición "v" de XO_4 es un número real que satisface la relación de $1 \leq v \leq 3$ y una razón de composición "z" de F es un número real que satisface la relación de $0 \leq z \leq 3$.

En una realización particular X es P, es decir, el compuesto de fórmula (II) es un fosfato de metal de sodio o un fluorofosfato de metal de sodio.

Ejemplos particulares del compuesto de fórmula (II) son NaFePO_4 , $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-n}\text{Mn}_n\text{PO}_4\text{F}$ ($0 < n < 1$), $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 < x < 1$) o NaVPO_4F .

Estos compuestos de inserción de Na pueden sintetizarse mediante cualquier método conocido por un experto en la técnica como los mencionados en las siguientes publicaciones: Barker, J., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2003, 6 (1), A1-A4; Gover R.K.B. *et al.*, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 1495-1500; Liu Zhi-ming, *et al.*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2008, 18, 346-350; Zhao, J. *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 6854-6959; Zaghbi, K., *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 9612-9617; Recham, N. *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156 (12), A993-A999; Yabuuchi, N. *et al.*, *Nature Materials*, 2012, 11, 512-517.

En una realización particular, el electrodo positivo comprende además un aditivo conductor que actúa como material de conducción. Los ejemplos de aditivos conductores incluyen negro de carbono o negro de acetileno. La adición de un aditivo conductor proporciona unas características de ciclos de carga y descarga excelentes y puede obtenerse una alta densidad de energía.

El contenido del aditivo conductor en el electrodo positivo es preferiblemente no mayor del 40% en masa y no menor del 5% en masa de electrodo positivo con el fin de lograr las características de ciclos de carga y descarga requeridas y una alta densidad de energía. Se indica que un aditivo conductor no tiene que estar necesariamente contenido en el electrodo positivo si el electrodo positivo tiene conductividad.

Adicionalmente, puede usarse cualquier aglutinante que puede adherir firmemente el compuesto de inserción de Na contenido en el electrodo positivo y el aditivo conductor entre sí. Sin limitarse particularmente, se prefieren politetrafluoroetileno (PTFE), poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poli(etileno-propileno-dieno) en el que el contenido de dieno es del 10% o menos conocido como EPDM.

El contenido de aglutinante en el electrodo positivo es preferiblemente no mayor del 40% en masa y no menor del 1% en masa con el fin de lograr una buena adhesión entre el compuesto de inserción de Na y el aditivo conductor.

Composición de electrolito

La composición de electrolito comprende un electrolito sólido cerámico conductor de iones de sodio que conduce iones de sodio durante su uso entre los electrodos negativo y positivo.

Este electrolito sólido tiene una cara catódica que define el compartimento de electrodo positivo y una cara anódica que define el compartimento de electrodo negativo. Por tanto, el electrolito sólido actúa como separador de los compartimentos de electrodos positivo y negativo.

Los materiales adecuados para el electrolito sólido pueden incluir β -alúmina, β' -alúmina y β'' -alúmina. Otros materiales de electrolito a modo de ejemplo incluyen silicofosfatos, tales como NASICON ($\text{Na}_{3-x}\text{Zr}_2\text{Si}_{2+x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$) en el que $-1 \leq x \leq 2$ y materiales cerámicos vítreos, tales como vidrios de sulfuro de silicio alcalino.

En una realización preferida, el electrolito sólido cerámico conductor de iones de sodio incluye beta"-alúmina o NASICON, más preferiblemente, el electrolito sólido incluye beta"-alúmina.

El electrolito sólido cerámico conductor de iones de sodio puede dimensionarse y conformarse para tener un perfil de sección transversal que sea cuadrado, poligonal, circular o en forma de trébol, para proporcionar un área superficial máxima para el transporte de iones de sodio, y puede tener una razón de anchura con respecto a la longitud que es mayor de aproximadamente 1:10 a lo largo de un eje vertical.

El electrolito sólido puede estabilizarse mediante la adición de pequeñas cantidades de un dopante. El dopante puede incluir uno o más óxidos seleccionados de litia, magnesia, zirconia, óxido de zinc e itria. Estos estabilizadores pueden usarse solos o en combinación o incluso combinados con otros materiales. En una realización particular, el electrolito sólido comprende beta"-alúmina y puede incluir uno o más dopantes.

La composición de electrolito comprende además un segundo electrolito que se ubica dentro del compartimento de electrodo positivo en contacto con el electrodo positivo y que se conoce comúnmente en la bibliografía como catolito. En la presente invención, dicho catolito comprende un compuesto seleccionado de:

- una sal metálica representada por la fórmula (III) o una mezcla de la misma, disuelta opcionalmente en un disolvente orgánico o en un líquido iónico:



en la que:

M es un catión seleccionado de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo; e

Y es un anión seleccionado de $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ y $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$, en el que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de flúor o un grupo fluoroalquilo;

y

- una sal seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 y una mezcla de las mismas, disuelta en un disolvente orgánico o en un líquido iónico.

En una realización preferida, la sal metálica de fórmula (III) es $\text{M}[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]$, en la que M es un catión seleccionado de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo, y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de F y CF_3 , más preferiblemente ambos son F o ambos son CF_3 . Cuando R^1 y R^2 son ambos F, el anión resultante es un anión bis(fluorosulfonil)imiduro (denominado "anión FSI" a continuación en el presente documento). Cuando R^1 y R^2 son ambos CF_3 , el anión resultante es un anión bis(trifluorometilsulfonil)imiduro (denominado "anión TFSI" a continuación en el presente documento).

Por tanto, en una realización particular, el catolito incluye una sal de MFSI, una sal de MTFSI, una mezcla de dos o más sales de MFSI, una mezcla de dos o más sales de MTFSI, o una mezcla de una o más sales de MFSI y una o más sales de MTFSI, que contiene iones FSI y/o iones TFSI como aniones y contiene iones de M que representan un cualquier tipo de metal alcalino o metal alcalinotérreo como cationes.

En otra realización preferida, el catión M puede ser un metal alcalino seleccionado de litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb) y cesio (Cs).

En otra realización preferida, el catión M puede ser un metal alcalinotérreo seleccionado de magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr) y bario (Ba).

Los ejemplos de sales que van a usarse como catolito incluyen sales sencillas de LiFSI, NaFSI, KFSI, RbFSI, CsFSI, Mg(FSI)₂, Ca(FSI)₂, Sr(FSI)₂ y Ba(FSI)₂, LiTFSI, NaTFSI, KTFSI, RbTFSI, CsTFSI, Mg(TFSI)₂, Ca(TFSI)₂, Sr(TFSI)₂ y Ba(TFSI)₂ o combinaciones de dos o más de las mismas.

5 En una realización más preferida, la sal es una sal de sodio de fórmula $\text{Na}[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]$, en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de flúor o un grupo fluoroalquilo. En una realización preferida, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de F y CF_3 , más preferiblemente ambos son F o ambos son CF_3 . Estas sales preferidas responden a NaFSI y NaTFSI según la nomenclatura anterior.

10 En otra realización preferida, el catolito es una combinación de dos o más sales de fórmula (III). Se prefiere más el uso de una mezcla eutéctica que tiene dos o más sales de fórmula (III). En el contexto de la presente invención, por el término "mezcla eutéctica" se entiende una mezcla de sales de fórmula (III) que tiene un punto de fusión notablemente menor que el punto de fusión de cada sal que constituye la mezcla.

Se prefiere más el uso de una sal de sistema binario compuesta por una mezcla de NaFSI y KFSI o una sal de un sistema binario compuesta por una mezcla de NaFSI y NaTFSI.

15 En una realización particular, la sal de fórmula (III) se disuelve en un disolvente orgánico, tal como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), di, tri o tetra-glimas, dimetil éter de polietilenglicol de M_w comprendido entre 200 y 2000 o una mezcla binaria o ternaria de los disolventes mencionados anteriormente.

20 En otra realización particular, la sal de fórmula (III) se disuelve en un líquido iónico. Los ejemplos de líquidos iónicos incluyen los que resultan de la combinación de cationes de tipo imidazol, más particularmente cationes de tipo alquilimidazol tales como cationes 1-etil-3-metilimidazolio; cationes de tipo pirrolidinio, más particularmente cationes de tipo alquilpirrolidinio tales como cationes N-etil-N-metilpirrolidinio, cationes N-metil-N-propilpirrolidinio o cationes N-metil-N-butilpirrolidinio; cationes piperidinio, más particularmente cationes alquilpiperidinio tales como metil-propilpiperidinio; cationes de tipo piridinio, más particularmente cationes de tipo alquilpiridinio tales como cationes 1-metilpiridinio; cationes de tipo amonio cuaternario, tales como cationes trimetilhexilamonio; cationes de tipo pirazol; cationes fosfonio o cationes sulfonio; con un anión seleccionado de $\text{R}^3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^4$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ y $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$, en el que R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de flúor y un grupo fluoroalquilo.

30 En otra realización, el catolito es una sal de Na seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 y mezclas de las mismas disueltas en un disolvente orgánico, tal como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), di, tri o tetra-glimas, dimetil éter de polietilenglicol de M_w comprendido entre 200 y 2000 o una mezcla binaria o ternaria de los disolventes mencionados anteriormente.

35 En otra realización particular, el catolito es una sal de Na seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 y mezclas de las mismas disueltas en un líquido iónico.

40 Los ejemplos de líquidos iónicos incluyen los que resultan de la combinación de cationes de tipo imidazol, más particularmente cationes de tipo alquilimidazol tales como cationes 1-etil-3-metilimidazolio; cationes de tipo pirrolidinio, más particularmente cationes de tipo alquilpirrolidinio tales como cationes N-etil-N-metilpirrolidinio, cationes N-metil-N-propilpirrolidinio o cationes N-metil-N-butilpirrolidinio; cationes piperidinio, más particularmente cationes alquilpiperidinio tales como metil-propilpiperidinio; cationes de tipo piridinio, más particularmente cationes de tipo alquilpiridinio tales como cationes 1-metilpiridinio; cationes de tipo amonio cuaternario, tales como cationes trimetilhexilamonio; cationes de tipo pirazol; cationes fosfonio o cationes sulfonio; con un anión seleccionado de $\text{R}^3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^4$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ y $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$, en el que R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de flúor y un grupo fluoroalquilo.

45 En una realización particular, la composición de electrolito comprende además un tercer electrolito que se ubica dentro del compartimento de electrodo negativo en contacto con el electrodo negativo y que se conoce comúnmente en la bibliografía como anolito.

En una realización particular de la invención, dicho anolito comprende una sal metálica de fórmula (III) tal como se definió anteriormente, o una mezcla de dos o más sales de la misma.

55 En una realización preferida, la sal de fórmula (III) puede ser cualquiera de las mencionadas anteriormente para la composición del catolito.

La sal de fórmula (III) también puede disolverse en un disolvente orgánico o en un líquido iónico, tal como los ya descritos para la composición del catolito.

60 En una realización particular, el anolito es una sal de Na seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 y mezclas de las mismas disueltas en un disolvente orgánico o en un líquido iónico tal como los mencionados anteriormente.

65 En una realización preferida, la composición del anolito comprende di, tri o tetra-glimas, dimetil éter de polietilenglicol de M_w comprendido entre 200 y 2000 y sus mezclas.

En otra realización particular, la composición de electrolito comprende además una capa de un material poroso en el lado de cátodo del electrolito de sodio sólido en contacto con el mismo, impregnándose esta capa del material poroso en el catolito.

En otra realización particular, el electrolito de cerámica sólido se intercala entre dos capas de un material poroso, impregnándose una en el catolito y la otra en el anolito.

En ambas realizaciones particulares, el material poroso puede componerse, independientemente, por fibra de vidrio, polipropileno o polietileno.

Electrodo negativo

El electrodo negativo constituye el ánodo de la batería y comprende, como componente principal, sodio metálico sólido o una aleación que comprende sodio metálico sólido. El contenido de sodio en el electrodo negativo es mayor del 50% en masa.

Tal como se apreciará por el contexto de esta divulgación, el electrodo negativo se ubica dentro del compartimento de electrodo negativo en comunicación de fluido con el electrolito sólido.

En las figuras 2 y 3, que se explican en detalle a continuación en el presente documento, se representan dibujos esquemáticos de las configuraciones plana y tubular.

Puesto que la batería de la invención permite trabajar cerca de la temperatura ambiente, el sodio metálico permanece en estado sólido en las condiciones de funcionamiento.

El uso de sodio metálico sólido es ventajoso con respecto al sodio fundido puesto que mejora considerablemente la seguridad de la batería. De hecho, el sodio fundido se comporta como líquido y puede producirse una fuga y un cortocircuito debido a la alta reactividad de este metal alcalino.

Además, a temperaturas mayores que el punto de fusión, el metal de sodio no humedece la superficie del electrolito de cerámica sólido. Sin embargo, al contrario de lo que se esperaría, se ha encontrado un buen contacto/adhesión entre el electrolito de cerámica y el sodio metálico en estado sólido sin pérdidas por polarización significativas. Por tanto, debido a este comportamiento inesperado, la batería de la invención funciona a temperaturas por debajo del punto de fusión del sodio, incluyendo la temperatura ambiente.

En una realización particular, el electrodo negativo comprende además aditivos que incluyen un eliminador de oxígeno. Los eliminadores de oxígeno de metal adecuados incluyen uno o más de manganeso, vanadio, zirconio, aluminio o titanio.

Se notifica extensamente que el humedecimiento de Na fundido y beta-alúmina es problemático (J. L. Sudworth, *The Sodium Sulphur Battery*, 1985, pág. 230), por tanto, se han usado otros aditivos útiles que incluyen materiales que aumentan el humedecimiento de la superficie del electrolito sólido que define el compartimento de electrodo negativo. Sin embargo, inesperadamente, en el caso particular en el que el sodio está presente en fase sólida como en la presente invención, el contacto de Na/beta-alúmina no era problemático y se lograron rendimientos similares a los obtenidos sin el electrolito sólido de beta-alúmina (figura 4 y figura 5).

En una realización particular, el compartimento de electrodo negativo, la composición de electrolito y el compartimento de electrodo positivo se incorporan en una caja de batería. Esta caja de batería incluye terminales de electrodo que se extienden desde el interior hacia el exterior de la caja de batería. El colector de corriente de electrodo negativo está en comunicación eléctrica con el compartimento del ánodo, y el colector de corriente de electrodo positivo está en comunicación eléctrica con el compartimento del cátodo. Los materiales adecuados para el colector de corriente del ánodo pueden incluir aluminio, tungsteno, titanio, níquel, cobre, molibdeno, y combinaciones de dos o más de los mismos. Otros materiales adecuados para el colector de corriente del ánodo pueden incluir carbono. El colector de corriente de electrodo positivo puede ser un alambre, una paleta o una malla formado de aluminio, paladio, oro, níquel, cobre, carbono o titanio. El colector de corriente puede estar chapado o revestido.

Tal como se apreciará por los expertos en la técnica, la batería de la presente invención puede implementarse en una variedad de configuraciones y diseños. Por ejemplo, puede tomar una configuración plana (figuras 2a y 2b) o una configuración tubular (figura 3) en la que los diferentes componentes están contenidos en el interior de un ensamblaje o alojamiento tubular para formar la batería.

En una realización particular, la batería tiene una configuración plana. Haciendo referencia a la figura 2a, la batería plana incluye un compartimento de electrodo negativo (1) que comprende el sodio metálico sólido o fundido, y un compartimento de electrodo positivo (2), en la que ambos compartimentos están separados por el electrolito de

cerámica sólido (3). En esta figura particular, dicho electrolito sólido (3) está en contacto en su lado de cátodo con fibra de vidrio (4) impregnada en el catolito. El compartimento de electrodo positivo (2) comprende el compuesto de inserción de Na que constituye el electrodo positivo que está sumergido en la composición de catolito tal como se definió anteriormente.

5 El compartimento de electrodo negativo (1) está cubierto con una carcasa negativa (5), mientras que el compartimento de electrodo positivo (2) está cubierto con una carcasa positiva (6). Ambas carcasas están compuestas, por ejemplo, por un material conductor, tal como un metal. La carcasa negativa (5) y la carcasa positiva (6) están fijadas mediante un elemento fijo (7), tal como un perno y una tuerca.

10 Adicionalmente, se proporciona un material aislante eléctrico (8) alrededor de una parte periférica del compartimento de electrodo positivo (2), y también se proporciona un material aislante eléctrico (8) alrededor de una parte periférica del compartimento de electrodo negativo (1) o/y el compartimento de electrodo positivo (2). Por tanto, ambos compartimentos están aislados eléctricamente entre sí.

15 Se proporciona un colector de corriente (9) conectado eléctricamente a la carcasa positiva (6) en una parte superior del compartimento de electrodo positivo (2).

20 La figura 2b también describe la misma configuración plana que también tiene fibra de vidrio (10) en el lado de ánodo del electrolito sólido.

25 En otra realización particular, la batería de la invención tiene una configuración tubular. En esta configuración la batería incluye un alojamiento o carcasa de celda que tiene una superficie interior que define un volumen. El electrolito sólido está dispuesto en el volumen. Dicho electrolito tiene una primera superficie que define al menos una parte de un primer compartimento (compartimento de electrodo negativo), y una segunda superficie que define el segundo compartimento (compartimento de electrodo positivo). El primer compartimento está en comunicación iónica con el segundo compartimento a través del electrolito sólido. Tal como se usa en el presente documento, la frase "comunicación iónica" se refiere al paso de iones entre el primer compartimento y el segundo compartimento a través del electrolito sólido.

30 Haciendo referencia a la figura 3, se proporciona una batería que tiene una configuración tubular. Más particularmente, se representa una vista de sección transversal frontal de la batería. La batería incluye un alojamiento o carcasa de celda (10) que tiene una superficie interior que define un volumen en el que se ubican todos los componentes de la batería. El electrolito de cerámica sólido (3) está dispuesto en el interior del alojamiento (10). Dicho electrolito (3) tiene una primera superficie que define el compartimento de electrodo negativo (1) que comprende el sodio metálico, y una segunda superficie que define el compartimento de electrodo positivo (2). Por tanto, dicho electrolito también actúa como separador entre ambos compartimentos. Adicionalmente, un colector de corriente del ánodo (11) está conectado al compartimento de electrodo negativo (1) y un colector de corriente positiva (9) está dispuesto en el interior del compartimento de electrodo positivo (2). El compartimento de electrodo positivo comprende el compuesto de inserción de Na que constituye el electrodo positivo que está sumergido en la composición de catolito tal como se definió anteriormente.

40 Se proporciona un material aislante eléctrico (8) alrededor del perímetro del alojamiento (10) de manera que los compartimentos de electrodo negativo y electrodo positivo están eléctricamente aislados entre sí. El compartimento de electrodo negativo y el compartimento de electrodo positivo también pueden fijarse mediante un elemento fijo, tal como un perno y una tuerca.

45 Opcionalmente, pueden disponerse una o más estructuras de cuña dentro del volumen del alojamiento. Estas estructuras de cuña soportan el electrolito sólido dentro del volumen del alojamiento. Estas estructuras de cuña pueden proteger al electrolito de cerámica sólido frente a las vibraciones provocadas por el desplazamiento de la batería durante su uso, y por tanto reducen o eliminan el movimiento del electrolito sólido en relación con el alojamiento.

50 La batería de la invención puede usarse como dispositivo de almacenamiento de energía, que puede recargarse a lo largo de una pluralidad de ciclos de carga-descarga. El dispositivo de almacenamiento de energía puede emplearse en una variedad de aplicaciones, y la pluralidad de ciclos para recarga depende de factores tales como corriente de carga y descarga, profundidad de descarga, límites de tensión de celda, y similares.

55 Pueden apilarse múltiples baterías para formar una pila o sistema de módulos. Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un sistema de módulos que comprende al menos dos baterías apiladas tal como se definió anteriormente. Este sistema comprende unidades de repetición de batería apiladas en un módulo con una salida de potencia variable que depende de la aplicación final.

60 Las unidades de repetición de batería están conectadas por medio de diseños que minimizan las pérdidas óhmicas y garantizan un suministro de potencia suficiente.

65

Los materiales usados para interconectar las unidades de repetición de batería pueden ser metálicos o cerámicos, con los recubrimientos/tratamientos requeridos para garantizar la compatibilidad con otros componentes. Las conexiones electroquímicas entre las unidades de repetición individuales para formar la pila o el sistema de módulos pueden ser o bien en serie o bien en paralelo.

5 En una realización particular, cada unidad de repetición de batería, en configuración o bien plana o bien tubular, está conectada en paralelo con la unidad de repetición de batería adyacente para formar un haz. El conjunto de haces se conectan adicionalmente en serie para aumentar la especificaciones de potencia específicas.

10 En otra realización particular, cada unidad de repetición de batería, en configuración o bien plana o bien tubular, está conectada en serie con la unidad de repetición de batería adyacente para formar un haz. El conjunto de haces se conectan adicionalmente en paralelo o en serie para acumular las especificaciones de potencia específicas.

15 La pila o el sistema de módulos puede sellarse por medio de pastas de cerámica o metal y/o fieltros que resisten las condiciones de funcionamiento.

Ejemplos

20 Ejemplo 1. Batería de sodio con cerámica con y sin electrolito sólido de beta"-alúmina con configuración plana que usa $\text{Na}[\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}]\text{O}_2$ como electrodo positivo y que funciona a 55°C

Fabricación del electrodo positivo

25 Se molieron en un molino de bolas cantidades estequiométricas de Na_2CO_3 (pureza del 99,5% suministrado por Sigma Aldrich), Fe_2O_3 (pureza del 99% suministrado por Alfa Aesar), NiO (pureza de Ni del 78,5% suministrado por Alfa Aesar) y TiO_2 (pureza del 99,9% suministrado por Alfa Aesar) a 300 rpm durante 1 hora y se prensó el polvo resultante para dar un aglomerado. Se calcinó el aglomerado en aire a 900°C durante 16 horas y se enfrió bruscamente en N_2 líquido para obtener de ese modo $\text{Na}[\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}]\text{O}_2$. Tras el enfriamiento brusco, se introdujo y se almacenó el aglomerado en una cámara sellada con guantes llena de Ar (< 5 ppm de H_2O) con el fin de evitar cualquier contaminación por humedad.

30 Se mezclaron el $\text{Na}[\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}]\text{O}_2$ obtenido anteriormente, negro de carbono (suministrado por Timcal) y poli(fluoruro de vinilideno) (suministrado por Alfa Aesar) diluido en N-metilpirrolidona (suministrada por Sigma Aldrich) en una razón másica de 75:15:10 y después de eso se recubrieron sobre una lámina de Al para fabricar el electrodo positivo. Se cortó el electrodo positivo en discos de 10 mm de diámetro, se calandró a una presión en un solo eje de 5 toneladas y se secó a vacío.

Fabricación del catolito

40 Se disolvió NaFSI (fabricado por Solvionic) en bis(fluorosulfonil)imiduro de N-propil-N-metilpirrolidinio (fabricado por Solvionic), denominado $\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}[\text{FSI}]$ a continuación en el presente documento, con una razón molar de 2:8 y se agitó durante 2 horas en el interior de una cámara sellada con guantes llena de Ar (< 5 ppm de H_2O) con el fin de evitar cualquier contaminación por humedad.

Fabricación de la batería

Se ensamblaron las celdas en una cámara sellada con guantes llena de Ar en una configuración de celda de tipo botón CR2032 con partes de acero inoxidable como colectores de corriente tanto del ánodo como del cátodo.

50 Se colocó el electrodo positivo fabricado como anteriormente encima de la parte inferior de la celda de tipo botón.

Se colocó una fibra de vidrio (fabricada por Whatman) encima del electrodo positivo y se añadió el catolito fabricado como anteriormente.

55 Se colocó un disco de beta"-alúmina de 0,5 mm de grosor (si se aplica) (fabricado por Ionotec) encima de la fibra de vidrio impregnada con el catolito.

60 Se colocó el electrodo negativo compuesto por metal de sodio (fabricado por Panreac) encima del disco de beta"-alúmina o encima de la fibra de vidrio. Se aplicó presión con el fin de garantizar un buen contacto entre el electrodo negativo y el electrolito sólido.

Se usó la parte superior o la celda de tipo botón para la recogida de corriente del ánodo y el sellado para fabricar de ese modo la batería.

Evaluación

Se sometieron a prueba celdas en esta configuración plana a 55°C, en las que el sodio está en estado sólido. La figura 4a muestra las primeras curvas de carga-descarga galvanostáticas con y sin $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~126 mAh/g y ~140 mAh/g respectivamente) en el intervalo de tensión de 3,75–2,6 V.

De manera inesperada, no se observa ningún aumento significativo en la polarización, lo que demuestra que la contribución óhmica en el rendimiento electroquímico del electrolito sólido y la superficie de contacto del ánodo/electrolito sólido (es decir el contacto de Na/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$) es insignificante. Una capacidad ligeramente menor de la celda con $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ se atribuye a la carga de material catódico no optimizada y a la variabilidad en la fabricación de celdas.

En la figura 4b se representa gráficamente el rendimiento de ciclos a lo largo de 70 ciclos para dos celdas con y sin $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un desvanecimiento de capacidad comparable, lo que demuestra que la adición del electrolito sólido no afecta al rendimiento de ciclos.

Ejemplo 2. Batería de sodio con cerámica con y sin electrolito sólido de $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ con configuración plana que usa $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}]\text{O}_2$ como electrodo positivo y que funciona a 55°C

Para fines comparativos, con el fin de demostrar que se obtienen resultados equivalentes con el nuevo sistema propuesto para diferentes materiales catódicos de inserción, se han analizado celdas con un cátodo de inserción diferente. Se sometieron a prueba celdas con y sin $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, mostrando de nuevo de manera inesperada bajas pérdidas por polarización incluso con la adición de un electrolito sólido de 0,5 mm de grosor. En particular, una batería que tenía $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}]\text{O}_2$ de tipo P2 como electrodo positivo y NaFSI:C₃C₁pyrr[FSI] con una razón molar de 2:8 como catolito mostró una capacidad de carga/descarga en el quinto ciclo de aproximadamente 150 mAh/g cuando se sometió a prueba en la configuración de celda de tipo botón a 55°C con y sin electrolito sólido de $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Fabricación del electrodo positivo

Se molieron en un molino de bolas cantidades estequiométricas de Na_2CO_3 (pureza del 99,5% fabricado por Sigma Aldrich), Mn_2O_3 (pureza del 98% suministrado por Alfa Aesar) y MgO (pureza del 99% suministrado por Alfa Aesar) a 300 rpm durante 1 hora y se prensó el polvo resultante para dar un aglomerado. Se calcinó el aglomerado en aire a 900°C durante 15 horas y se enfrió libremente en el interior del horno para obtener de ese modo $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}]\text{O}_2$. Tras el enfriamiento, se introdujo el aglomerado y se almacenó en una cámara sellada con guantes llena de Ar (< 5 ppm de H₂O) con el fin de evitar cualquier contaminación por humedad.

Se mezclaron el $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}]\text{O}_2$ obtenido anteriormente, negro de carbono (fabricado por Timcal) y poli(fluoruro de vinilideno) (suministrado por Alfa Aesar) diluido en N-metilpirrolidona (suministrada por Sigma Aldrich) en una razón másica de 75:15:10 y después de eso se recubrieron sobre una lámina de Al para fabricar el electrodo positivo. Se cortó el electrodo positivo en discos de 10 mm de diámetro, se calandró a una presión en un solo eje de 5 toneladas y se secó a vacío.

Fabricación del catolito

Se disolvió NaFSI (fabricado por Solvionic) en C₃C₁pyrr[FSI] (fabricado por Solvionic) con una razón molar de 2:8 y se agitó durante 2 horas en el interior de una cámara sellada con guantes llena de Ar (< 5 ppm de H₂O) con el fin de evitar cualquier contaminación por humedad.

Fabricación de la batería

Se ensamblaron las celdas en una cámara sellada con guantes llena de Ar en una configuración de celda de tipo botón CR2032 con partes de acero inoxidable como colectores de corriente tanto del ánodo como del cátodo.

Se colocó el electrodo positivo fabricado anteriormente encima de la parte inferior de la celda de tipo botón.

Se colocó una fibra de vidrio (fabricada por Whatman) encima del electrodo positivo y se añadió el catolito fabricado anteriormente.

Se colocó un disco de beta"-alúmina de 0,5 mm de grosor (si se aplica) (fabricado por Ionotec) encima de la fibra de vidrio impregnada con el catolito.

Se colocó el electrodo negativo compuesto por metal de sodio (fabricado por Panreac) encima del disco de beta"-alúmina o encima de la fibra de vidrio. Se aplicó presión con el fin de garantizar un buen contacto entre el electrodo negativo y el electrolito sólido.

Se usó la parte superior o la celda de tipo botón para la recogida de corriente del ánodo y el sellado para fabricar de ese modo la batería.

Evaluación

5 Se sometieron a prueba celdas en esta configuración plana a 55°C, en las que el sodio está en estado sólido. La figura 5a muestra el rendimiento electroquímico logrado con y sin beta"-alúmina (~150 mAh/g) en el intervalo de tensión de 3,9–1,5 V. La figura 5b muestra el rendimiento de la batería con y sin beta"-alúmina a lo largo de 30 ciclos.

10 De manera equivalente a lo que se demostró en el ejemplo 1, de manera inesperada no se observó ningún aumento significativo en las pérdidas por polarización con la adición del electrolito de cerámica. Por tanto, puede concluirse que aunque podría esperarse que la adición de la β "-Al₂O₃ afectaría significativamente al rendimiento de celda debido al escaso contacto del ánodo/electrolito sólido, la adición de la β "-Al₂O₃ hace más seguro al sistema sin
15 afectar considerablemente al rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Una batería de iones de sodio que comprende:

5 a) un compartimento de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo, comprendiendo dicho electrodo positivo un compuesto seleccionado de:

- un óxido a base de sodio y metal de transición de fórmula (I):

10
$$\text{Na}_x\text{M}_y\text{O}_w \text{ (I)}$$

en la que M es un ion de metal de transición o una combinación de iones multivalentes que comprenden al menos un ion de metal de transición; $0 < x \leq 1$; $0 < y \leq 1$; $w \geq 2$;

15 y
- una sal de metal de sodio de fórmula (II):

$$\text{Na}_x\text{M}_y(\text{XO}_4)_v\text{F}_z \text{ (II)}$$

20 en la que M es un ion de metal de transición o una combinación de iones multivalentes que comprenden al menos un metal de transición; X es S o P; $0 < x \leq 3$; $0 < y \leq 2$; $1 \leq v \leq 3$; $0 \leq z \leq 3$;

b) un compartimento de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo, comprendiendo dicho electrodo negativo sodio metálico sólido o una aleación que comprende sodio metálico sólido;

25 c) una composición de electrolito que comprende:

- un electrolito sólido cerámico conductor de iones de sodio, en el que dicho electrolito cerámico tiene una cara anódica en contacto con el compartimento de electrodo negativo y una cara catódica en contacto con el compartimento de electrodo positivo, de manera que dicho electrolito sólido cerámico separa los compartimentos de electrodos negativo y positivo;

30 - un catolito, comprendiendo dicho catolito un compuesto seleccionado de:

35 - una sal metálica representada por la fórmula (III) o una mezcla de la misma, disuelta opcionalmente en un disolvente orgánico o en un líquido iónico:

$$\text{MY (III)}$$

40 en la que:
M es un catión seleccionado de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo; e
Y es un anión seleccionado de $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ y $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$, en el que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de flúor o un grupo fluoroalquilo;

45 y
- una sal seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 y una mezcla de las mismas, disuelta en un disolvente orgánico o en un líquido iónico;

en la que dicho catolito se ubica dentro del compartimento de electrodo positivo en contacto con el electrodo positivo y con la cara catódica del electrolito sólido cerámico; y

50 - opcionalmente, un anolito, comprendiendo dicho anolito un compuesto seleccionado de:

55 - una sal metálica representada por la fórmula (III), o una mezcla de la misma, disuelta opcionalmente en un disolvente orgánico o en un líquido iónico:

$$\text{MY (III)}$$

60 en la que:
M es un catión seleccionado de un metal alcalino y un metal alcalinotérreo; e
Y es un anión seleccionado de $[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ y $\text{BF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^-$, en el que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de flúor o un grupo fluoroalquilo;

65 y
- una sal seleccionada de NaSbF_6 , NaAsF_6 , NaBF_4 , NaClO_4 , NaPF_6 y una mezcla de las mismas, disuelta en un disolvente orgánico o en un líquido iónico;

en la que dicho anolito se ubica dentro del compartimento de electrodo negativo en contacto con el electrodo negativo y con la cara anódica del electrolito sólido cerámico.

- 5 2. Batería de iones de sodio según la reivindicación 1, en la que el ion de metal de transición en las sales de metal de fórmulas (I) y (II) se selecciona de iones de titanio, vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, osmio, cobalto, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, zinc, cadmio, magnesio, calcio, berilio, estroncio, bario, aluminio, boro, niobio, antimonio, telurio, tantalio, bismuto, selenio y combinaciones de los mismos.
- 10 3. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que el óxido a base de sodio y metal de transición de fórmula (I) se selecciona de Na_xFeO_2 , Na_xMnO_2 , $\text{Na}_x(\text{Fe}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_2$, $\text{Na}_x(\text{Mg}_\alpha\text{Mn}_\beta)\text{O}_2$, $\text{Na}_x(\text{Fe}_\alpha\text{Ni}_\beta\text{Ti}_\gamma)\text{O}_2$, en los que $0 < x \leq 1$; $0 < \alpha + \beta \leq 1$; $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$.
- 15 4. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que la sal de metal de sodio de fórmula (II) se selecciona de NaFePO_4 , $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-n}\text{Mn}_n\text{PO}_4\text{F}$ ($0 < n < 1$), $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 < x < 1$) y NaVPO_4F .
- 20 5. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el electrodo positivo comprende además un aditivo conductor.
- 25 6. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el electrolito sólido cerámico conductor de iones de sodio se selecciona de β -alúmina, β' -alúmina y β'' -alúmina, $\text{Na}_{3-x}\text{Zr}_2\text{Si}_{2+x}\text{P}_{1+x}\text{O}_{12}$ en el que $-1 \leq x \leq 2$, y vidrios de sulfuro de silicio alcalino.
- 30 7. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de electrolito comprende además una capa de un material poroso en la cara catódica del electrolito sólido de sodio en contacto con el mismo, impregnándose esta capa del material poroso en el catolito.
- 35 8. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la sal metálica de fórmula (III) se selecciona de LiFSI, NaFSI, KFSI, RbFSI, CsFSI, Mg(FSI)₂, Ca(FSI)₂, Sr(FSI)₂ y Ba(FSI)₂, LiTFSI, NaTFSI, KTFSI, RbTFSI, CsTFSI, Mg(TFSI)₂, Ca(TFSI)₂, Sr(TFSI)₂ y Ba(TFSI)₂, o combinaciones de dos o más de las mismas.
- 40 9. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la sal metálica de fórmula (III) es $\text{Na}[\text{R}^1\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}^2]$, en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de flúor y un grupo fluoroalquilo.
- 45 10. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el catolito comprende una mezcla de NaFSI y KFSI o una mezcla de NaFSI y NaTFSI.
- 50 11. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la sal metálica de fórmula (III) o mezclas de la misma se disuelven en un disolvente orgánico.
12. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la sal metálica de fórmula (III) o mezclas de la misma se disuelven en un líquido iónico.
13. Batería de iones de sodio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que se diseña en una configuración plana o tubular.
14. Un sistema de módulos que comprenden al menos dos baterías apiladas según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Uso de una batería según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como dispositivo de almacenamiento de energía.

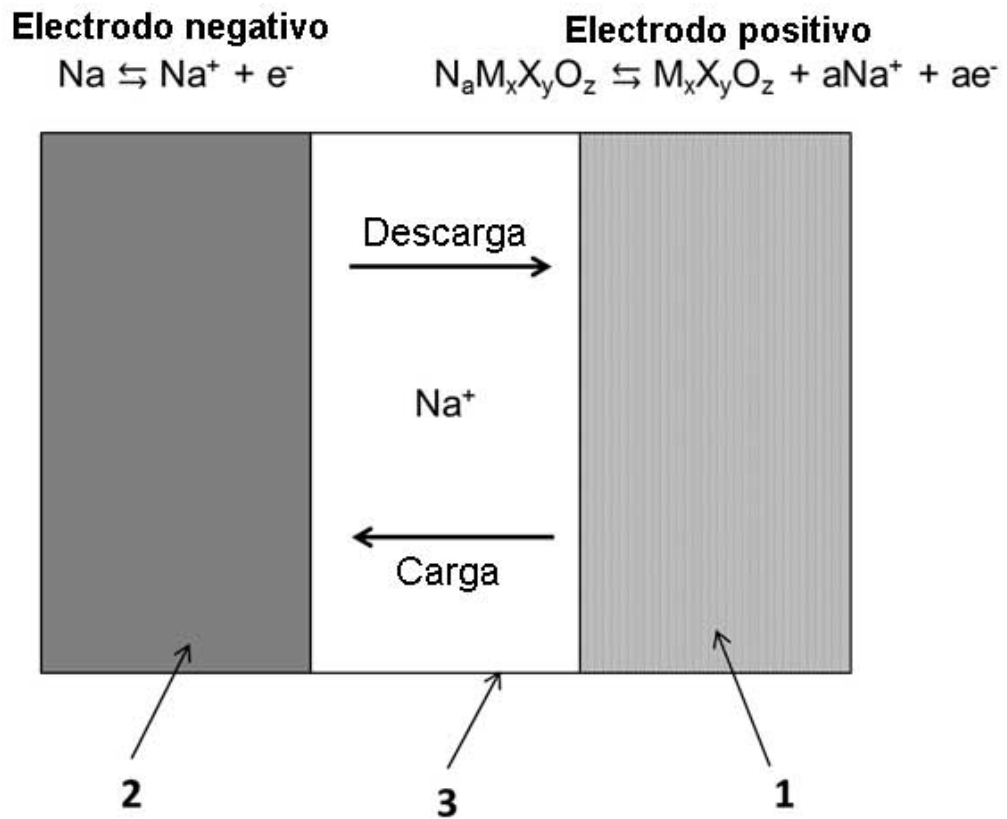


Figura 1

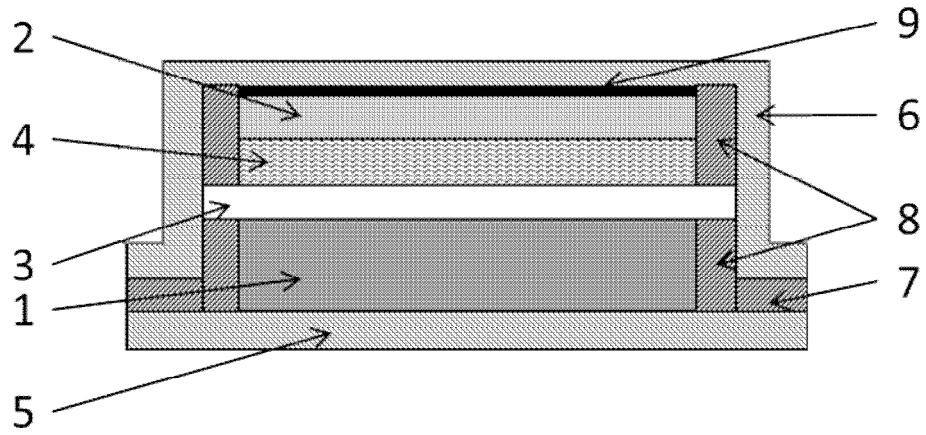


Figura 2a

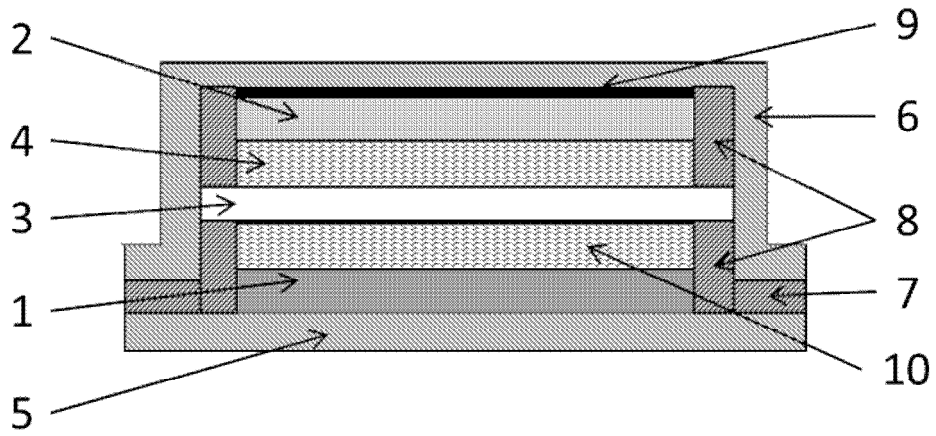


Figura 2b

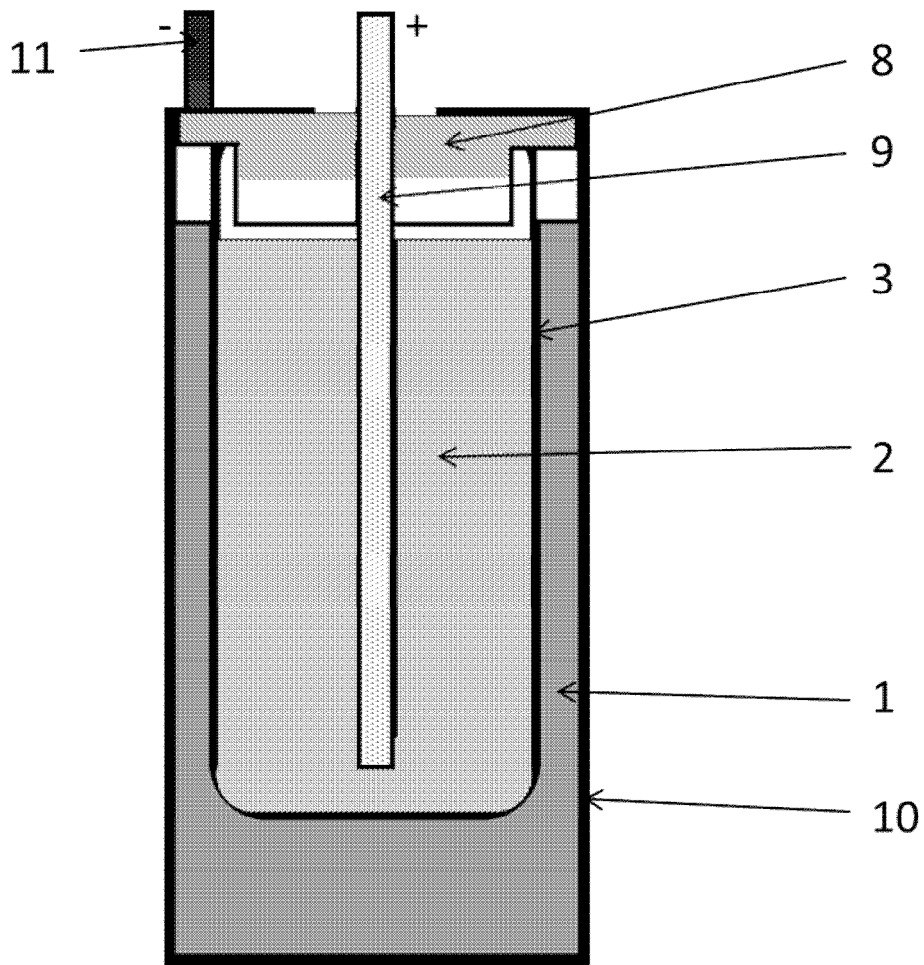


Figura 3

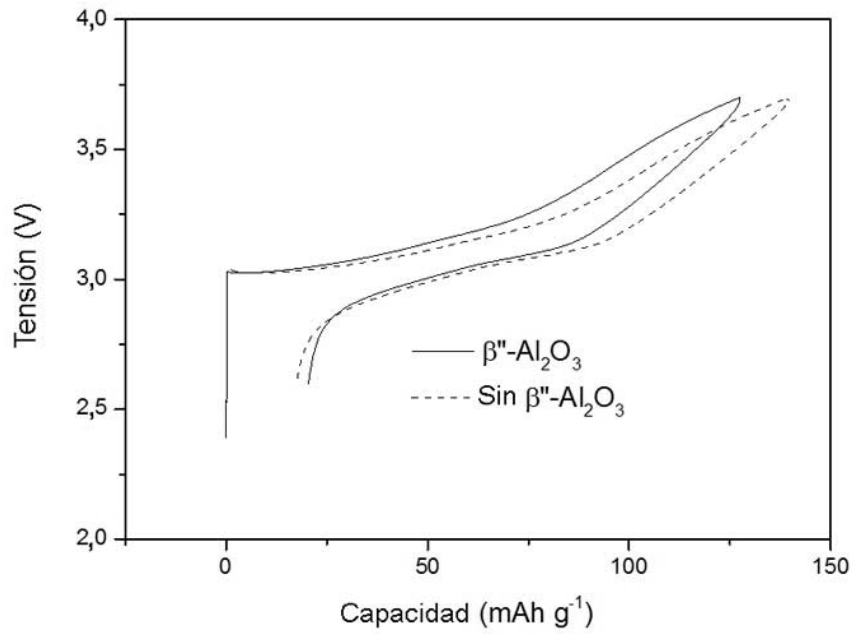


Figura 4a

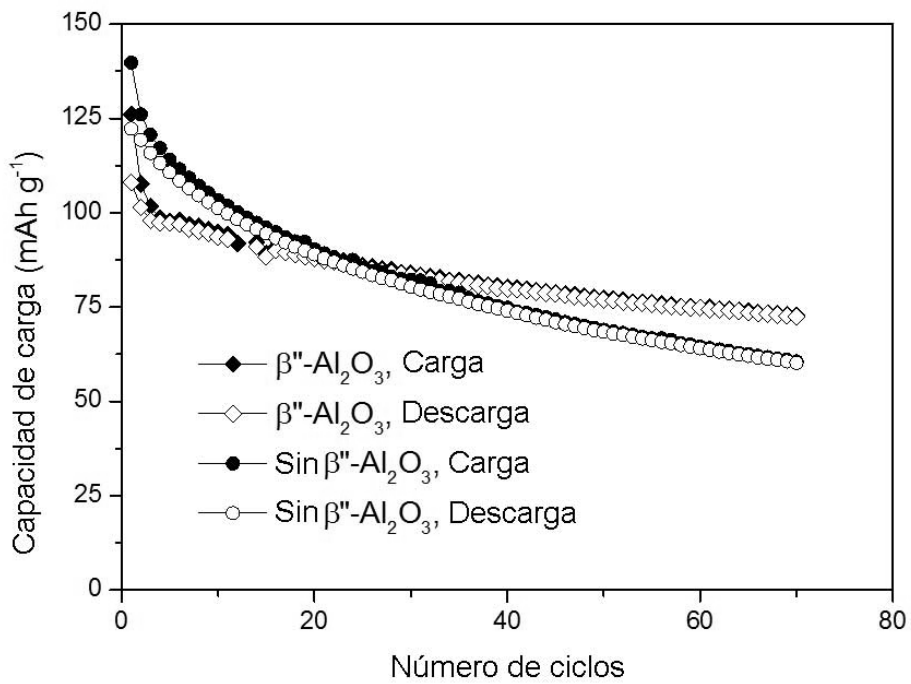


Figura 4b

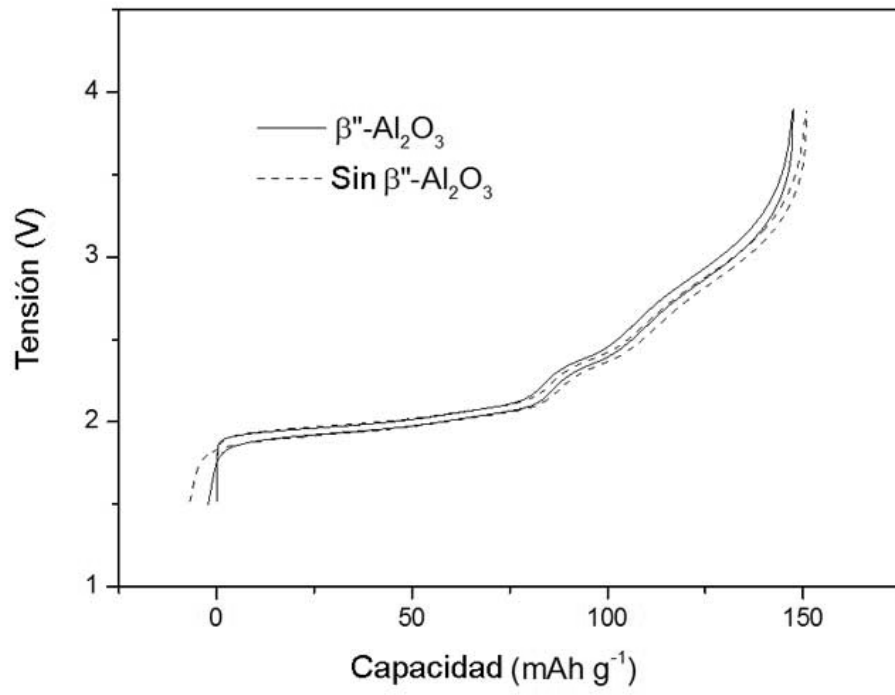


Figura 5a

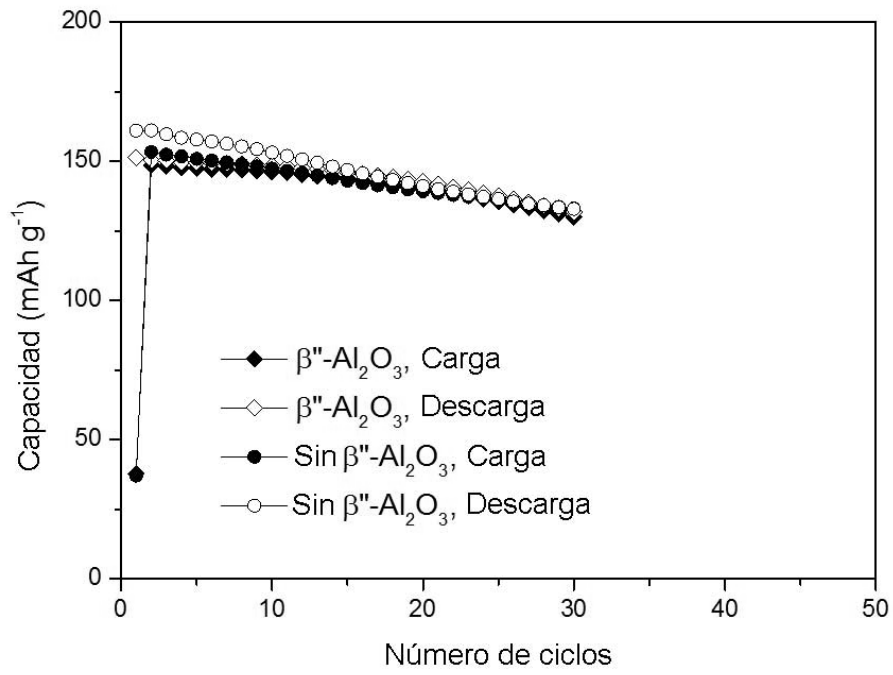


Figura 5b