

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

T3

1 Número de publicación: **2 701 848** 

51 Int. CI.:	
H01M 10/34	(2006.01)
H01M 10/38	(2006.01)
H01M 4/32	(2006.01)
H01M 4/38	(2006.01)
H01M 4/58	(2010.01)
H01M 4/64	(2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacion	al: 2	23.09.20	14 P	CT/US2014/	056952
87 Fecha y número de publicación internacional:	26.03.2	2015	WO1504	42573	
96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea:	23.09.2	2014	E 14846	6022 (3)	
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea:	07.11.2	2018	EP 305	0152	

itular/es:
NIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA 00.0%) 150 South Olive Street, Suite 2300 os Angeles, CA 90015, US wentor/es:
ARAYAN, SRI R.; ANOHAR, ASWIN; ANG, CHENGUANG; RAKASH, SURYA G.K. y NISZFELD, ROBERT gente/Representante:
PI A A A A

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 níquel-hierro de alta eficiencia

#### 5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

### Declaración relativa a la investigación o el desarrollo con patrocinio federal

La invención se realizó con apoyo del gobierno con el contrato n.º DEAR0000136 otorgado por la Advanced 10 Research Projects Agency-Energy (Agencia de Proyectos de Investigación Avanzada-Energía) - U.S. Department of Energy (Departamento de Energía de los Estados Unidos). El gobierno tiene determinados derechos sobre la invención.

### Campo técnico

15

En al menos un aspecto, la presente invención se refiere a electrodos de hierro para baterías recargables.

#### Antecedentes

- 20 Son necesarios sistemas de almacenamiento de energía eléctrica escalables, robustos y de alta eficiencia para satisfacer la variabilidad e intermitencia intrínsecas de la electricidad generada a partir de recursos solares y eólicos. Tales sistemas de almacenamiento de energía conservarán la energía durante periodos de producción en exceso, y liberarán la energía durante periodos de aumento en la demanda de electricidad. Las baterías recargables son particularmente adecuadas para esta aplicación debido a su escalabilidad, eficiencia energética y a su flexibilidad
- para ubicarse en casi cualquier sitio. Aunque muchos sistemas de baterías recargables están disponibles 25 comercialmente y están sometiéndose a prueba para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala, casi ninguno de ellos es lo suficientemente robusto o rentable como para cumplir con las crecientes necesidades del mercado de nivelación de carga, nivelación de picos y micro-redes. Por tanto, el desarrollo de sistemas viables para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala sigue siendo un reto.
- 30

Las baterías basadas en hierro disponibles comercialmente se basan en una tecnología bastante robusta desarrollada en los años 1940. Estas baterías usan electrodos de hierro con una eficiencia de carga del 70%. Por consiguiente, las baterías tienen que sobrecargase en aproximadamente el 100% para lograr carga completa. Sin embargo, estas baterías no pueden descargarse antes de aproximadamente cinco horas. Para lograr los niveles de

- rendimiento requeridos, las baterías incluyen cinco veces la capacidad requerida en los electrodos. Tal 35 sobredimensionamiento de los electrodos reduce la energía específica por masa, aumentándose de ese modo el coste por kilovatio-hora de la energía almacenada. La baja eficiencia de carga del electrodo de hierro ha continuado siendo un problema desde los primeros informes sobre el uso del electrodo de hierro. La reacción parásita de desprendimiento de hidrógeno disminuye la eficiencia de energía bidireccional de la batería y da como resultado
- 40 pérdida de agua desde el electrolito. Por tanto, la supresión completa del desprendimiento de hidrógeno durante la carga, o una eficiencia de carga de casi el 100%, es crucial para la implementación a gran escala de las baterías basadas en hierro.

Por consiguiente, existe la necesidad de una batería mejorada que sea de funcionamiento más eficiente.

#### Sumario de la invención

La presente invención resuelve uno o más problemas de la técnica anterior proporcionando en al menos una realización una batería recargable que tiene un electrodo de hierro. La batería recargable incluye un electrodo de 50 hierro que comprende una composición de carbonil-hierro dispersa sobre un sustrato fibroso eléctricamente conductor. La composición de carbonil-hierro incluye carbonil-hierro y polvo de sulfuro de hierro y polvo de óxido de bismuto. Un contraelectrodo está separado del electrodo de hierro. Un electrolito está en contacto con el electrodo de hierro y el contraelectrodo de manera que durante la descarga se oxida el hierro en el electrodo de hierro produciéndose reducción en el contraelectrodo de manera que se desarrolla un potencial eléctrico. Durante la carga, se reducen óxidos e hidróxidos de hierro en el electrodo de hierro produciéndose oxidación en el contraelectrodo.

55

60

45

Todavía en otra realización, se proporciona un método para formar un electrodo de hierro. El método incluye una etapa de combinar polvo de carbonil-hierro con al menos un aditivo para crear una combinación de formación de electrodo. Una malla metálica se recubre con la combinación de formación de electrodo. La combinación de formación de electrodo se sinteriza bajo una atmósfera libre de oxígeno para formar el electrodo de hierro.

Todavía en otra realización, se proporciona un método para formar un electrodo de hierro. El método incluye una etapa de combinar carbonil-hierro que tiene un contenido en óxido que es menor de aproximadamente el 0,3 por ciento en peso con uno o más aditivos y un aglutinante opcional para formar una combinación de formación de

electrodo. De manera característica, el carbonil-hierro tiene partículas de hierro con un tamaño medio de partícula de desde aproximadamente 2 hasta 5 micrómetros. La combinación de formación de electrodo se introduce en el molde que tiene una malla de níquel o recubierta con níquel colocada en el mismo. La combinación de formación de electrodo se prensa a una temperatura de 140° - 180°C bajo una presión de 50 a 200 psi para formar un electrodo de hierro con la malla impregnada en él.

Todavía en otra realización, se proporciona un método para formar un electrodo de hierro. El método incluye una etapa de combinar carbonil-hierro que tiene un contenido en óxido que es menor de aproximadamente el 0,3 por ciento en peso con uno o más aditivos y un aglutinante opcional para formar una combinación de formación de electrodo. De manera característica, el carbonil-hierro tiene partículas de hierro con un tamaño medio de partícula de

- 10 electrodo. De manera característica, el carbonil-hierro tiene partículas de hierro con un tamaño medio de partícula de desde aproximadamente 2 hasta 5 micrómetros. La combinación de formación de electrodo se envuelve con una malla de níquel o recubierta con níquel para formar una estructura envuelta. La estructura envuelta se aplana para formar una bolsa que contiene las partículas de carbonil-hierro junto con los aditivos.
- 15 Todavía en otra realización, se proporciona un método para formar un electrodo de hierro. El método incluye una etapa de combinar carbonil-hierro y al menos un aditivo para formar una combinación de formación de electrodo. La combinación de formación de electrodo se aplica a una malla de níquel para formar un pre-electrodo de hierro. El pre-electrodo de hierro se carga y se descarga para formar un electrodo de hierro que puede funcionar en ciclos.
- 20 Otras realizaciones a modo de ejemplo de la invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada proporcionada a continuación en el presente documento. Debe entenderse que la descripción detallada y los ejemplos específicos, aunque dan a conocer realizaciones a modo de ejemplo de la invención, están destinados para fines de ilustración únicamente y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

#### 25 Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención se entenderán más completamente a partir de la descripción detallada y los dibujos adjuntos, en los que:

30 La figura 1 es una ilustración esquemática de una batería que incluye una realización de un electrodo de hierro.

La figura 2 es una ilustración esquemática de una batería que incluye una realización de un electrodo de hierro.

La figura 3. Curva de carga y descarga para la batería de níquel-hierro que demuestra alta eficiencia de carga.

35

60

5

La figura 4. Eficiencia de carga en función del ciclado a una velocidad de carga de C/2 y una velocidad de descarga de C/20. La banda se refiere a la eficiencia de carga de electrodos de hierro comerciales del estado de la técnica de baterías de níquel-hierro comerciales.

- 40 La figura 5. Capacidad de descarga de electrodos de hierro en función de la velocidad de descarga normalizada. Velocidad de descarga normalizada expresada como 1/n veces la capacidad nominal en amperios-hora, donde n es el número de horas de descarga (por ejemplo, 1/n= 0,5 corresponde a descarga en dos horas de toda la capacidad).
- 45 La figura 6A. Eficiencia de carga de un electrodo de hierro comercial y electrodos de carbonil-hierro con óxido de bismuto y sulfuro de hierro como electrodo aditivo.

La figura 6B. Variación de eficiencia de carga de un electrodo de carbonil-hierro que contiene óxido de bismuto y sulfuro de hierro con ciclado repetido. Obsérvese que los ciclos 9 a 11 se dedicaron a mediciones de velocidad-50 capacidad y por tanto no se recogieron datos de eficiencia de carga.

La figura 7A. Reducción electrolítica galvanoestática de electrodo de óxido de bismuto en electrolito de hidróxido de potasio al 30%.

55 La figura 7B. Patrón de difracción de rayos X (XRD) para el electrodo de óxido de bismuto tras la reducción de la figura 7A.

La figura 8A. Patrón de XRD para el electrodo de carbonil-hierro que contiene diferentes cantidades de óxido de bismuto al 5% p/p.

La figura 8B. Patrón de XRD para el electrodo de carbonil-hierro que contiene diferentes cantidades de óxido de bismuto al 10% p/p.

Las figuras 9A-F. Micrografías electrónicas de barrido (SEM) de partículas de hierro con diferentes aditivos en

electrolito de hidróxido de potasio al 30%. (A, B) Carbonil-hierro, (C, D) carbonil-hierro y sulfuro de hierro, (E, F) carbonil-hierro y óxido de bismuto.

La figura 10. Gráficos de polarización catódica de Tafel para electrodos de hierro de placa prensada completamente cargados de diversas composiciones en hidróxido de potasio al 30% p/v.

Las figuras 11A y 11B. Capacidad de descarga de electrodos de hierro en función de la velocidad de descarga normalizada.

10 La figura 12. Curva de polarización anódica para un electrodo de hierro de placa prensada completamente cargado con diferentes composiciones en hidróxido de potasio al 30% p/v a una velocidad de barrido de 0,17 mVs<sup>-1</sup>.

La figura 13. Patrón de XRD para el electrodo de carbonil-hierro de placa prensada modificado con óxido de bismuto y con sulfuro de sodio añadido al electrolito tras ciclado prolongado.

15

La figura 14 proporciona curvas de potencial-carga medidas sobre electrodos de carbonil-hierro de placa prensada con aditivo de sulfuro de hierro que muestra el efecto del 1% y el 5% de sulfuro de hierro sobre las propiedades de descarga.

20 La figura 15 proporciona un diagrama de barras que compara la capacidad de descarga de un electrodo de hierro de placa prensada con y sin aditivo formador de poros.

La figura 16 proporciona la capacidad de descarga de un electrodo de carbonil-hierro de placa prensada modificado con FeS a diferentes velocidades de descarga.

25

La figura 17 es un diagrama de barras que proporciona una comparación de las velocidades relativas de desprendimiento de hidrógeno con un electrodo comercial y un electrodo de carbonil-hierro de placa prensada en presencia de aditivos de bismuto.

30 La figura 18 proporciona una comparación de durabilidad de electrodos de hierro de placa prensada con y sin un aditivo de sulfuro de hierro.

La figura 19 proporciona una comparación de características fabricadas de electrodo de carbonil-hierro con aditivos de sulfuro y formación de poros.

35

La figura 20 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga frente al número de ciclos para un electrodo de hierro de placa de bolsa aplanada.

La figura 21 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo en que se incluye lana de acero 40 para interconectar las partículas de hierro.

La figura 22 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga de un electrodo sinterizado.

La figura 23 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo de hierro sinterizado por 45 microondas con carbonil-hierro.

La figura 24 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga en que también se incluye lana de acero en los electrodos de hierro sinterizados por microondas para interconectar las partículas de hierro y servir como colector de corriente en el electrodo.

50

La figura 25 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga de un electrodo de hierro sinterizado con sulfuro de hierro (II) a diferentes velocidades de descarga.

La figura 26 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo de hierro sinterizado modificado con sulfuro de hierro (II) durante el ciclado de carga/descarga prolongado para demostrar su durabilidad.

La figura 27 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para este ejemplo que tiene un agente de formación de poros.

60 La figura 28 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para este ejemplo que tiene un agente de formación de poros y un aditivo de carbono.

La figura 29 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para este ejemplo que tiene un agente de formación de poros y un aditivo de carbono *in situ*.

La figura 30 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga frente a la porosidad del electrodo.

La figura 31 proporciona una micrografía electrónica de barrido de microperlas de sílice usadas para preparar 5 electrodos de hierro poroso.

La figura 32 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo preparado a partir de polvo de carbonil-hierro, formador de poros, aditivos para reducir la pasivación y lana de acero.

10 La figura 33 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga de una célula de Ni-Fe usando un electrodo de hierro preparado con carbonil-hierro y aditivo de sulfuro de hierro.

La figura 34 proporciona curvas de carga-descarga de una célula de Ni-Fe con electrodo de carbonil-hierro y aditivo de sulfuro de hierro.

15

20

La figura 35 proporciona gráficos para el rendimiento de una célula de Ni-Fe a diferentes velocidades de descarga.

La figura 36 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para una célula de Ni-Fe con un electrodo de hierro sinterizado compuesto por carbonil-hierro, carbonato de amonio o bicarbonato de amonio, sulfuro de hierro (II) y aditivo de carbono conductor.

La figura 37 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo de espuma de níquel.

La figura 38 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo de espuma de níquel que contiene aditivos de carbono.

#### Descripción detallada de la(s) realización/realizaciones preferida(s)

Ahora se hará referencia en detalle a composiciones, realizaciones y métodos preferidos actualmente de la presente
 invención, que constituyen los mejores modos de poner en práctica la invención conocida actualmente para los inventores. Las figuras no son necesariamente a escala. Sin embargo, ha de entenderse que las realizaciones dadas a conocer son meramente a modo de ejemplo de la invención que puede realizarse de formas diversas y alternativas. Por tanto, los detalles específicos dados a conocer en el presente documento no han de interpretarse como limitativos, sino meramente como una base representativa para cualquier aspecto de la invención y/o como
 una base representativa para enseñar a un experto en la técnica a emplear de diversos modos la presente invención.

Excepto en los ejemplos, o donde se indique expresamente de otro modo, ha de entenderse que todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso
están modificadas por la palabra "aproximadamente" para describir el alcance más amplio de la invención.

- Generalmente se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos indicados. Además, a menos que se indique expresamente otra cosa: los valores en porcentaje, "partes de" y razón son en peso; el término "polímero" incluye "oligómero", "copolímero", "terpolímero", "bloque", "al azar", "bloque segmentado" y similares; la descripción de un grupo o una clase de materiales como adecuado o preferido para un fin dado en relación con la invención implica
- 45 que las mezclas de cualesquiera dos o más de los miembros del grupo o la clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción, y no excluye necesariamente las interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla una vez mezclados; la primera definición de un acrónimo u otra abreviatura se aplica a todos los usos posteriores en el presente documento de la misma abreviatura y se aplica,
- 50 cambiando lo que se deba cambiar, a variaciones gramaticales normales de la abreviatura definida inicialmente; y, a menos que se indique expresamente otra cosa, la medición de una propiedad se determina mediante la misma técnica a la que se hace referencia previamente o más tarde para la misma propiedad.
- También ha de entenderse que esta invención no se limita a las realizaciones y los métodos específicos descritos a continuación, ya que las condiciones y/o los componentes específicos, naturalmente, pueden variar. Además, la terminología usada en el presente documento se usa solo con el fin de describir realizaciones particulares de la presente invención y no se pretende que sea limitativa en modo alguno.
- También debe observarse que, tal como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, la forma singular "un", "una" y "el/la" comprende referentes en plural a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Por ejemplo, se pretende que la referencia a un componente en el singular comprenda una pluralidad de componentes.

Con referencia a la figura 1, se proporciona una ilustración esquemática de una batería de níquel-hierro que

incorpora los electrodos de hierro de la presente invención. La batería 10 incluye el depósito 12 de batería que contiene el electrolito 14 líquido. Normalmente, el electrolito 14 es una disolución acuosa alcalina, y en particular, una disolución acuosa de hidróxido de potasio. El electrodo 16 de hierro y el electrodo 18 de níquel, que está separado del electrodo de hierro, están sumergidos en el electrolito 14. El electrodo de hierro incluye hierro metálico

- 5 y óxidos e hidróxidos de hierro, mientras que el electrodo de níquel incluye óxido de níquel (o hidróxido de níquel) y oxihidruro de níquel dependiendo del grado de carga o descarga de la batería. Además, el electrodo 18 de níquel soporta la oxidación y reducción del hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>) y el oxihidróxido de níquel (NiOOH), respectivamente. En algunas variaciones, el electrodo 18 de níguel incluye una espuma de níguel gue incorpora el hidróxido de níquel y el oxihidróxido de níquel. Las semirreacciones para los electrodos de la batería 10 recargable 10
- son tal como sigue:

(+) Electrodo: 
$$2NiOOH + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$$

(-) Electrodo: Fe + 
$$2OH^{-} \leftrightarrow Fe (OH)_2 + 2e^{-}$$

15

Se produce descarga en el sentido de izguierda a derecha, mientras gue se produce carga en el sentido de derecha a izquierda.

- Con referencia a la figura 2, una vista en perspectiva esquemática de una batería de hierro-aire. La batería 20 de hierro-aire recargable incluye el depósito 22 de batería que contiene el electrolito 24 líquido. Normalmente, el 20 electrolito 24 es una disolución acuosa alcalina, y en particular, una disolución acuosa de hidróxido de potasio. El electrodo 26 de hierro y el electrodo 28 de aire, que está separado del electrodo de hierro, están sumergidos en el electrolito 24. El electrodo de hierro incluye hierro metálico y óxidos e hidróxidos de hierro dependiendo del estado de carga de la batería. El electrodo 28 de aire incluye la capa 32 de catalizador estructurado dispuesta sobre, y
- normalmente en contacto con, la capa 34 de difusión de gas. Durante el funcionamiento, se suministra aire al 25 electrodo 28 de aire. Detalles adicionales de una batería de hierro-aire útil se exponen en la patente estadounidense n.º 8.758.948; cuya divulgación en su totalidad se incorpora al presente documento como referencia. La reacción celular global en una batería de hierro-aire que conduce a la generación de energía eléctrica se facilita en la siguiente ecuación:
- 30

35

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow Fe (OH)_2$$

La reacción al revés en esta ecuación tiene lugar durante la carga. Durante la descarga, el hierro en el electrodo negativo se oxida a hidróxido de hierro (II) y el oxígeno se reduce en el electrodo positivo para formar agua e hidróxidos. Estos procesos se invierten durante la carga de la batería. Las reacciones de electrodo individuales durante la descarga vienen dadas por:

(+) Electrodo:  $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e - \leftrightarrow 2OH^-$ ;

40

(-) Electrodo: Fe +  $20H^{-} \leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2e^{-}$ 

En cada uno de los diseños de batería expuestos anteriormente, las siguientes reacciones de desprendimiento de hidrógeno degradan el rendimiento de la batería:

45

$$Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$$

$$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$$

Realizaciones de la invención expuestas a continuación buscan disminuir los efectos de estas reacciones parásitas.

50

55

En una variación de las baterías expuestas anteriormente, el electrolito incluye una mezcla de hidróxido de potasio e hidróxido de litio. En un ajuste, la concentración de hidróxido de potasio es de desde el 2,5 hasta el 35 por ciento en peso del peso total del electrolito y la del hidróxido de litio es de desde el 0,1 hasta el 1 por ciento en peso del peso total del electrolito. En un ajuste, el electrolito incluye sulfuro de sodio, sulfuro de potasio o una combinación de los mismos como aditivo puesto que estos compuestos son solubles en el electrolito. Normalmente, tales aditivos de electrolito están en el intervalo de 1-5 g/l.

En una variación, el electrodo 16 de hierro y/o el electrodo 26 de hierro incluyen una composición de carbonil-hierro para su inclusión en las baterías recargables de las figuras 1 y 2. La composición de carbonil-hierro incluye 60 partículas de carbonil-hierro dispersas sobre un sustrato fibroso eléctricamente conductor. De manera característica, la composición de carbonil-hierro incluye carbonil-hierro y al menos un aditivo. Se usan aditivos para proporcionar diversas funciones tales como reducir la pasivación durante la descarga, generar porosidad y capacidad de descarga específica, lograr capacidad para cargar y descargar a altas velocidades, lograr alta eficiencia sin

desprendimiento de hidrógeno durante la carga y la parada, estabilizar la capacidad a lo largo de cientos de ciclos, aumento de la velocidad de formación del electrodo. Los ejemplos de aditivos útiles incluyen, pero no se limitan a, óxido de bismuto, óxido de bismuto y sodio, sulfuro de bismuto, sulfuro de cobre, sulfuro de níquel, sulfuro de cinc, sulfuro de plomo, sulfuro de mercurio, sulfuro de indio, sulfuro de galio, sulfuro de estaño, y combinaciones de los

- 5 mismos. Se encuentra que el sulfuro de hierro (FeS) es particularmente útil. En un ajuste, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 1 hasta el 10 por ciento en peso del peso total de la composición de carbonil-hierro. En otro ajuste, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de desde atroximadamente el 2 hasta el 8 por ciento en peso del peso total de la composición de carbonil-
- 10 hierro. En otros ajustes, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de, al menos, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso o el 1% en peso del peso total de la composición de carbonil-hierro. En todavía otros ajustes, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de como máximo, el 12% en peso, el 10% en peso, el 8% en peso, el 7% en peso o el 6% en peso total de la composición de carbonil-hierro. En todavía de la composición de carbonil-hierro. En una cantidad de como máximo, el 12% en peso, el 10% en peso, el 8% en peso, el 7% en peso o el 6% en peso total de la composición de carbonil-hierro. En
- 15 un ajuste, la composición de carbonilo de hierro incluye sulfuros de hierro en estas cantidades, mientras que está sustancialmente libre de átomos de bismuto, plomo, mercurio, indio, galio y estaño. En un ajuste adicional, la composición de carbonilo de hierro incluye sulfuros de hierro en estas cantidades, mientras que está sustancialmente libre de átomos de bismuto. En este contexto, sustancialmente libre significa que la cantidad de estos átomos es menor de, en orden creciente de preferencia, el 0,2 por ciento en peso, el 0,2 por ciento en peso,
- 20 0,1 por ciento en peso, el 0,05 por ciento en peso o el 0,01 por ciento en peso.

En un ajuste, el sustrato fibroso eléctricamente conductor incluye una pluralidad de filamentos que contienen hierro. La lana de acero es un ejemplo de un sustrato de este tipo. El electrodo de hierro normalmente incluye una malla metálica (por ejemplo, una malla de níquel o revestida con níquel) sobre la que se dispone la composición de carbonil-hierro. En una variación, la composición de carbonil-hierro tiene ventajosamente una porosidad de desde aproximadamente el 30 hasta el 70 por ciento en volumen o desde aproximadamente el 40 hasta el 60 por ciento en volumen o desde aproximadamente el 45 hasta el 55 por ciento en volumen. Tal como se usa en el presente documento, "porosidad" significa el volumen actual de una muestra que son poros, es decir, espacio vacío. En un ajuste, el electrodo 16 de hierro y/o el electrodo 26 de hierro de las figuras 1 y 2 también incluye un aglutinante
polimérico tal como polietileno, PVDF, y similares. En un ajuste, el aglutinante está en una cantidad del 5 al 20 por ciento en peso del peso total del electrodo.

El electrodo de hierro puede fabricarse mediante las técnicas de placa prensada, placa de bolsa, o mediante técnicas sinterización tal como se expone a continuación en más detalle. La sinterización da como resultado partículas de carbonil-hierro fusionadas entre sí mediante sinterización con partículas de carbonil-hierro conectadas por regiones de material sinterizado definiendo de ese modo una pluralidad de poros interconectados. En una variación, se usa sinterización por microondas. En otra variación, se usa una técnica de sinterización capa por capa tridimensional para construir el electrodo de hierro. Tales técnicas pueden reducir costes y permitir la adaptación de las estructuras de electrodo. Además, estas técnicas permiten que se logre un valor predeterminado de la porosidad
40 (por ejemplo, el 30-70 por ciento) a diferencia de la mayor parte de la sinterización de la técnica anterior que produce

- materiales densos. Los ejemplos de estas técnicas tridimensionales incluyen, pero no se limitan a, sinterización por láser y sinterización por haz de electrones.
- En otra realización, se proporciona un método para fabricar el electrodo de hierro para su uso en las baterías recargables de las figuras 1 y 2. El método incluye una etapa de combinar polvo de carbonil-hierro con al menos un aditivo para crear una combinación de formación de electrodo. Entonces se recubre una malla metálica con la combinación de formación de electrodo. En un ajuste, la combinación de formación de electrodo se combina con un sustrato fibroso eléctricamente conductor tal como lana de acero (por ejemplo, grado n.º 0000 superfina o n.º 0 realizada por Rhodes American). La combinación de formación de electrodo se sinteriza bajo una atmósfera libre de
- 50 oxígeno para formar el electrodo de hierro. En una variación, la combinación de formación de electrodo se sinteriza de manera térmica normalmente a una temperatura de desde 700 hasta 1000°C. Ventajosamente, el periodo de tiempo de calentamiento limita el grado de sinterización y por tanto la cantidad de porosidad (por ejemplo, del 30 al 70 por ciento). Normalmente, el periodo de tiempo de calentamiento es de desde 10 minutos hasta 2 horas, dando como resultado los periodos de tiempo más prolongados porosidades inferiores. En otra variación, la combinación de
- 55 formación de electrodo se sinteriza mediante radiación de microondas. Todavía en otra variación, la combinación de formación de electrodo se sinteriza mediante una técnica tridimensional tal como se expuso anteriormente. Con el fin de evitar la formación de óxidos indeseables sobre las partículas de hierro, la combinación de formación de electrodo se purga con un gas que no incluye átomos de oxígeno (no tiene oxígeno molecular ni agua) durante la sinterización. Tal como se expuso anteriormente, los ejemplos de aditivos útiles incluyen, pero no se limitan a, óxido
- 60 de bismuto, óxido de bismuto y sodio, sulfuro de bismuto, sulfuro de cobre, sulfuro de níquel, sulfuro de cinc, sulfuro de plomo, sulfuro de mercurio, sulfuro de indio, sulfuro de galio, sulfuro de estaño, y combinaciones de los mismos. Se encuentra que el sulfuro de hierro (FeS) es particularmente útil. En un ajuste, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 1 hasta el 10 por ciento en peso del peso total de la combinación de formación de electrodo. En otro ajuste, el aditivo de

manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 2 hasta el 8 por ciento en peso del peso total de la combinación de formación de electrodo. En otros ajustes, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de al menos, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, o el 1% en peso del peso total

- 5 de la combinación de formación de electrodo. Todavía en otros ajustes, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de como máximo, el 12% en peso, el 10% en peso, el 8% en peso, el 7% en peso o el 6% en peso del peso total de la combinación de formación de electrodo. En una variación particularmente útil, la combinación de formación de electrodo incluye además un agente de formación de poros de modo que el electrodo de hierro logra las porosidades expuestas anteriormente. Los
- ejemplos agentes de formación de poros adecuados incluyen, pero no se limitan a carbonato de potasio, carbonato 10 de sodio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, y combinaciones de los mismos. Todavía en otra variación, la combinación de formación de electrodo incluye además microperlas de sílice. En un ajuste, las microperlas de sílice tienen un diámetro promedio de desde aproximadamente 10 hasta 25 micrómetros. Cuando se usan microperlas de sílice, el método incluye además una
- 15 etapa de disolver las microperlas de sílice para aumentar la porosidad del electrodo de hierro. Aún en otra variación, la combinación de formación de electrodo incluye además un carbono eléctricamente conductor tal como negro de acetileno, grafito, nanofibras de grafito, nanotubos de carbono, y combinaciones de los mismos. En otro ajuste, el método incluye además una etapa de incorporar el electrodo de hierro en una batería. Todavía en otro ajuste, el método incluye además una etapa de someter la batería a varios ciclos de carga y descarga para disolver el agente 20 de formación de poros.

25

En otra realización, se proporciona un método para formar electrodos de hierro de placa prensada para su incorporación en las baterías recargables de las figuras 1 y 2. El método incluye una etapa de combinar carbonilo de hierro que tiene un contenido en óxido que es menor de aproximadamente el 0,3 por ciento en peso con uno o más aditivos para formar una combinación de formación de electrodo. En un ajuste, la combinación de formación de electrodo también incluye un aglutinante polimérico tal como polietileno, PVDF, y similares. En un ajuste, el aglutinante está en una cantidad del 5 al 20 por ciento en peso del peso total de la combinación de formación de electrodo. Normalmente, el carbonilo de hierro incluye partículas que tienen un tamaño medio de partícula de desde

- aproximadamente 2-5 micrómetros. En un ajuste, la combinación de formación de electrodo también incluye un 30 aglutinante polimérico tal como polietileno, PVDF, y similares. En un ajuste, el aglutinante está en una cantidad del 5 al 20 por ciento en peso del peso total de la combinación de formación de electrodo. La combinación de formación de electrodo se introduce en un molde que tiene una malla de níquel o recubierta con níquel colocada en el mismo. La combinación de formación de electrodo se prensa a una temperatura de desde 140°C hasta 180°C bajo una presión de 50-200 psi para formar un electrodo de hierro con la malla impregnada en él. Tal como se expuso
- 35 anteriormente, los ejemplos de aditivos útiles incluyen, pero no se limitan a, óxido de bismuto, óxido de bismuto y sodio, sulfuro de bismuto, sulfuro de cobre, sulfuro de níquel, sulfuro de cinc, sulfuro de plomo, sulfuro de mercurio, sulfuro de indio, sulfuro de galio, sulfuro de estaño, y combinaciones de los mismos. Se encuentra que el sulfuro de hierro (FeS) es particularmente útil. En un ajuste, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 1 hasta el 10 por ciento en peso del
- 40 peso total de la combinación de formación de electrodo. En otro ajuste, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 2 hasta el 8 por ciento en peso del peso total de la combinación de formación de electrodo. En otros ajustes, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de al menos, el 1% en peso, el 2% en peso, el 3% en peso, el 4% en peso, o el 1% en peso del peso total de la combinación de
- 45 formación de electrodo. Todavía en otros ajustes, el aditivo de manera individual, y en particular el sulfuro de hierro cuando se usa, está presente en una cantidad de como máximo, el 12% en peso, el 10% en peso, el 8% en peso, el 7% en peso, o el 6% en peso del peso total de la combinación de formación de electrodo. En un ajuste cuando se usa sulfuro de hierro, el sulfuro de hierro se muele hasta un tamaño medio de partícula de desde aproximadamente 15 hasta 35 micrómetros. En una variación particularmente útil, la combinación de formación de electrodo incluye
- 50 además un agente de formación de poros de modo que el electrodo de hierro logra las porosidades expuestas anteriormente. Los ejemplos de agentes de formación de poros adecuados incluyen, pero no se limitan a carbonato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, y combinaciones de los mismos. Todavía en otra variación, la combinación de formación de electrodo incluye además microperlas de sílice. Aún en otra variación, la combinación de formación de electrodo incluye
- 55 además un carbono eléctricamente conductor tal como negro de acetileno, grafito, nanofibras de grafito, nanotubos de carbono, y combinaciones de los mismos. En un ajuste, las microperlas de sílice tienen un diámetro promedio de desde aproximadamente 10 hasta 25 micrómetros. Cuando se usan microperlas de sílice, el método incluye además una etapa de disolver las microperlas de sílice para aumentar la porosidad del electrodo de hierro. En otro ajuste, el método incluye además una etapa de incorporar el electrodo de hierro en una batería. Todavía en otro ajuste, el 60 método incluye además una etapa de someter la batería a varios ciclos de carga y descarga para disolver el agente
- de formación de poros.

En otra realización, se proporciona un método para fabricar un electrodo de placa de bolsa. El método incluye una etapa de combinar carbonilo de hierro y al menos un aditivo para formar una combinación de formación de electrodo.

Normalmente, la combinación de formación de electrodo incluye además un aglutinante polimérico. La combinación de formación de electrodo se envuelve de manera apretada con una malla de níquel para formar un pre-electrodo de hierro. El pre-electrodo de hierro se somete a una pluralidad de ciclos de carga y descarga para formar un electrodo de hierro. El electrodo de hierro se aplana en ocasiones tras prepararse. En una variación, la combinación de formación de electrodo incluye además lana de acero tal como se expuso anteriormente.

### Ejemplo 1

5

Los electrodos normalmente consistieron en el 81% p/p de carbonil-hierro (calidad SM, BASF), el 10% p/p de carbonato de potasio y el 9% p/p de aglutinante de polietileno (MIPELON, Mitsui Chem., EE.UU.). Aún en otra formulación, se sustituyó el 5% del carbonil-hierro por sulfuro de bismuto (Aldrich). Se extendió la mezcla de polvo sobre una rejilla de níquel desengrasada y se prensó a una temperatura de 140°C y una presión de 5 kg cm<sup>-2</sup>. La cantidad de hierro en estos electrodos correspondió a una capacidad calculada (teórica) de aproximadamente 2 amperios-hora. Se obtuvieron electrodos de hierro comerciales a partir de baterías de níquel-hierro fabricadas por

Sichuan Changong Battery Co., y estos electrodos consistieron en magnetita y grafito, en gran medida. No se dispone de la composición exacta de estos electrodos. Se sometieron a prueba los electrodos de hierro en una célula de tres electrodos. Se usó un electrodo de batería de óxido de níquel del tipo sinterizado como contraelectrodo. Se usó una disolución de hidróxido de potasio (al 30% p/v), similar a la usada en baterías recargables basadas en hierro, como electrolito. Todos los potenciales se midieron frente a un electrodo de 20 referencia de mercurio/óxido de mercurio (MMO) (Eo<sub>MMO</sub>= +0,098 V frente al electrodo de hidrógeno normal).

Se midieron la eficiencia de carga, la capacidad de velocidad de descarga y la respuesta a ciclado de carga/descarga repetido con un sistema de ciclado de batería de 16 canales (MACCOR-4200). Los estudios de polarización en estado estacionario se realizaron con un potenciostato/galvanostato (VMC-4, PAR Ametek).

25

La eficiencia de carga se calculó conforme a lo siguiente:

Eficiencia de carga (%) =  $\{(Q_{carga} - Q_{H2}) / Q_{carga}\} \times 100$ 

 $donde Q_{carga}$  es la carga total y  $Q_{H2}$  es la carga usada en el desprendimiento de hidrógeno.

*Eficiencia de carga.* Específicamente, se encontró que la eficiencia de carga del electrodo de carbonil-hierro sin ningún aditivo era del 90  $\pm$  1%. Los electrodos formulados con carbonil-hierro y sulfuro de bismuto mostraron una eficiencia de carga incluso mayor de 96  $\pm$  1%. Este alto valor de eficiencia de carga para el electrodo de carbonil-hierro con sulfuro de bismuto representa una disminución de diez veces en la cantidad de hidrógeno desprendido

- 35 hierro con sulfuro de bismuto representa una disminución de diez veces en la cantidad de hidrógeno desprendido durante la carga. El ciclado repetido de estos electrodos no mostró ningún descenso de este alto valor de eficiencia de carga. La figura 3 muestra el rendimiento de una batería de níquel-hierro sobre la carga y la descarga. La capacidad casi igual durante la carga y la descarga verifica la eficiencia de carga > el 96%.
- 40 Se ha logrado una disminución adicional en la velocidad de desprendimiento de hidrógeno mediante la adición de sulfuro de bismuto al material de carbonil-hierro. El sulfuro de bismuto es un sólido eléctricamente conductor, insoluble en el electrolito de hidróxido de potasio. Durante la carga, el sulfuro de bismuto se transforma en bismuto elemental tal como sigue:

45 
$$Bi_2S_3 + 6e^- \cong 2Bi + 3S^{2-}E^0 = -0,818 V$$

El potencial de electrodo para la reducción de sulfuro de bismuto para dar bismuto es más positivo que el de la reacción del electrodo de hierro y por tanto el proceso de carga realizado a -1 V (frente a NHE) facilita la formación de bismuto elemental. La presencia de bismuto elemental en los electrodos cargados se confirmó mediante estudios de difracción de rayos X de polvo (XRD). La figura 4 muestra que la alta eficiencia de carga se conservó a lo largo

50 de difracción de rayos X de polvo (XRD). La figura 4 muestra que la alta eficiencia de carga se co de al menos 25 ciclos.

55

60

Capacidad de velocidad de descarga. Para cumplir con las demandas de almacenamiento de energía a gran escala, las baterías deben poder cargarse y descargarse completamente en de una a dos horas. El rendimiento a diferentes velocidades de descarga se describe mediante el término "capacidad de velocidad". Cuanto mayor es la capacidad de velocidad, menor es la batería requerida para una cantidad particular de energía almacenada. Con el nuevo electrodo de carbonil-hierro que contiene sulfuro de bismuto, se logra alta capacidad de velocidad de descarga junto con la eficiencia de carga mejorada. A una velocidad de descarga de dos horas, con la adición de sulfuro de bismuto se observa un aumento de veinte veces en la capacidad en comparación con el electrodo comercial y un aumento de cincuenta veces en comparación con el electrodo de carbonil-hierro solo (figura 5). También se observa que la carga másica específica de los electrodos comerciales es aproximadamente 8 veces mayor que la de los electrodos

carga másica específica de los electrodos comerciales es aproximadamente 8 veces mayor que la de los electrodos de carbonilo. Esta carga mayor también puede contribuir a la capacidad de velocidad menor de los electrodos comerciales.

La capacidad de descarga específica del electrodo con sulfuro de bismuto incluso a una velocidad de descarga de una hora corresponde a aproximadamente el 60% de la capacidad de descarga máxima del electrodo. El electrodo comercial casi no produce capacidad a estas altas velocidades de descarga. La excelente capacidad de velocidad de los electrodos formulados con sulfuro de bismuto se atribuye a la formación *in situ* de sulfuros de hierro. En las

5 mediciones de XRD en electrodos ciclados que incorporaban sulfuro de bismuto, se pudieron detectar fases de sulfuro de hierro correspondientes a FeS y Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). Puede deducirse que los iones sulfuro (procedentes de la reducción del sulfuro de bismuto) reaccionaron con el hidróxido de hierro (II) para formar sulfuro de hierro (II) tal como sigue:

10 
$$S^{2-} + Fe(OH)_2 = FeS + 2OH^{-}$$

El sulfuro de hierro (II) puede reaccionar con iones sulfuro para formar diversos sulfuros de hierro de valencia mixta que son electrónicamente conductores como el sulfuro de hierro (II). La incorporación *in situ* de tales sulfuros de hierro electrónicamente conductores contrarrestará la pasivación producida por el producto de descarga, el hidróxido de hierro (II), un aislante electrónico.

- Por tanto, los compuestos de sulfuro de hierro mantienen la conductividad electrónica en la superficie de contacto permitiendo que se soporte la reacción de descarga a altas velocidades. Esto está respaldado por el trabajo previo sobre el efecto beneficioso de los aditivos de sulfuro. La alta eficiencia de carga del 96% combinada con un alto nivel
- sobre el efecto beneficioso de los aditivos de sulfuro. La alta eficiencia de carga del 96% combinada con un alto nivel
   de utilización de 0,3 Ah g<sup>-1</sup> y la rápida capacidad de descarga para el electrodo de hierro logrado en este trabajo permiten desarrollar un electrodo de hierro muy económico y eficiente.

Ejemplo 2

15

- Los electrodos de hierro estudiados en este caso consistieron en una mezcla de polvo de carbonil-hierro (calidad SM, BASF), combinado con carbonato de potasio y aglutinante de polietileno (Mitsui Chem., EE.UU.). Para evaluar el efecto del óxido de bismuto, se estudiaron electrodos de hierro que contenían el 5 y el 10% p/p de aditivo de óxido de bismuto. Se mezclaron los polvos de carbonil-hierro, aglutinante y óxido de bismuto y se extendieron sobre una rejilla de níquel desengrasada y entonces se prensaron a una temperatura de 140°C a una presión de 5 kg cm<sup>-2</sup>. La
- 30 masa de hierro en estos electrodos fue de aproximadamente 2 gramos, lo que correspondió a una capacidad calculada (teórica) de aproximadamente 2 amperios-hora.

Se sometieron a prueba los electrodos de hierro en una célula electroquímica de tres electrodos. El electrolito fue una disolución de hidróxido de potasio (al 30% p/v), similar a la usada en baterías alcalinas recargables basadas en hierro. Se usó un electrodo de batería de óxido de níquel sinterizado como contraelectrodo y un electrodo de mercurio/óxido de mercurio (MMO) (E<sub>MMO</sub><sup>o</sup> = +0,098 V frente al electrodo de hidrógeno normal) fue el electrodo de referencia. A menos que se indique otra cosa, todos los valores de potenciales de electrodo notificados en este caso

son con referencia al electrodo de MMO. Tras la fabricación, los electrodos de hierro se cargaron y se descargaron

- de 30 a 40 veces durante lo cual el electrodo experimentó "formación", tras lo que se logró una capacidad de electrodo estable. Tras la formación, se determinó la eficiencia de carga y la capacidad de velocidad de los electrodos de hierro. De manera similar, también se han determinado la eficiencia de carga y la capacidad de velocidad de descarga de electrodos de hierro a partir de baterías de níquel-hierro disponibles comercialmente (Sichuan Changong Battery Co., China). Se midieron la eficiencia de carga y la capacidad de electrodo a diversas velocidades de descarga usando un sistema de ciclado de batería de 16 canales (MACCOR-4200) y un
- 45 potenciostato/galvanostato (VMC-4, PAR Ametek). La eficiencia de carga del electrodo de hierro se determinó cargando el electrodo a su capacidad nominal a la velocidad de C/2 y luego descargando a la velocidad de C/20 hasta un potencial de punto de corte de -0,75 V (Nota: C es la capacidad nominal del electrodo en amperios-hora, y C/n es la corriente de carga/descarga en amperios). Se calculó que la razón de la capacidad de descarga con respecto a la carga de entrada era la eficiencia de carga. Las mediciones de polarización en estado estacionario se
- 50 realizaron con un potenciostato/galvanostato (VMC-4, PAR Ametek). Los datos de difracción de rayos X (XRD) de los materiales de electrodo se obtuvieron en un difractómetro Rigaku Ultima IV (fuente de Cu Kα).

55

60

35

En un conjunto separado de experimentos, se estudiaron partículas de carbonil-hierro sumergidas en hidróxido de potasio sin ninguna polarización externa. Se expusieron aproximadamente 2 gramos de polvo de carbonil-hierro a aproximadamente 30 ml de disolución de hidróxido de potasio al 30% p/v en un tubo de centrífuga. Se desaireó la disolución completamente usando argón y se selló el tubo. Se dejó el polvo de hierro en el electrolito durante un periodo de 30 días. En un experimento similar, se reemplazó el 5% p/p del carbonil-hierro por polvos de o bien óxido de bismuto o bien sulfuro de hierro. Puesto que era poco práctico recoger la pequeña cantidad de hidrógeno generada en estos tubos durante el periodo de 30 días, se anotó cualitativamente la velocidad de liberación de hidrógeno a partir de la velocidad de formación de burbujas y la liberación de polvo de hierro. Al final del periodo de 30 días, se examinó la morfología de superficie de las partículas de hierro mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM 7001).

Eficiencia de carga. Se determinó que la eficiencia de carga de electrodos de hierro a partir de las baterías de

níquel-hierro comerciales era de aproximadamente el 70%. El electrodo de carbonil-hierro preparado de manera interna sin ningún aditivo tuvo una eficiencia de carga significativamente mayor del 89% (figura 6a) y la velocidad de desprendimiento de hidrógeno durante la carga fue cinco veces menor en comparación con el electrodo de hierro comercial. Este alto valor de eficiencia de carga para los electrodos de carbonil-hierro se atribuyó a la alta pureza del

- 5 carbonil-hierro. El polvo de carbonil-hierro se fabrica mediante la descomposición de pentacarbonilo de hierro y el hierro resultante no tiene ninguna impureza como magnesio, calcio etc., que se sabe que facilitan la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Como resultado, la velocidad de desprendimiento de hidrógeno en los electrodos basados en carbonil-hierro es muy pequeña en comparación con la de los electrodos de hierro comerciales.
- Puesto que un objetivo es lograr una eficiencia de carga próxima al 100%, se utilizó la mejora adicional del electrodo de carbonil-hierro usando aditivos que inhibían selectivamente el desprendimiento de hidrógeno. Se sabe que elementos tales como plomo, cadmio, mercurio y bismuto muestran los sobrepotenciales más altos para la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Por consiguiente, se ha considerado que la adición de estos elementos reduce las velocidades de desprendimiento de hidrógeno. Se encontró que diversos tipos de compuestos de organoazufre eran
- 15 beneficiosos para suprimir el desprendimiento de hidrógeno en el electrodo de hierro. Entre los aditivos inorgánicos, el bismuto es relativamente no tóxico y ecológico. Recientemente se ha notificado el efecto beneficioso del sulfuro de bismuto como aditivo sobre la eficiencia de carga del electrodo de hierro. En la presente invención, se midió el efecto del óxido de bismuto como aditivo de electrodo sobre la eficiencia de carga del electrodo de hierro. Con el 5% de óxido de bismuto como aditivo, la eficiencia de carga del electrodo de carbonil-hierro fue de aproximadamente el
- 20 90% (figura 6A). Cuando se elevó la concentración de óxido de bismuto en el electrodo de hierro hasta el 10%, la eficiencia de carga mejoró hasta el 92%. Este valor de eficiencia de carga fue considerablemente mayor que el del electrodo comercial al 70%. Quedó claro que la presencia de óxido de bismuto mejoró adicionalmente la eficiencia del electrodo de carbonil-hierro suprimiendo la reacción de desprendimiento de hidrógeno. Además, se encontró que este alto valor de eficiencia de carga del electrodo de hierro modificado con óxido de bismuto era estable a lo largo
- 25 de al menos 20 ciclos de carga y descarga repetidos (figura 6B), lo que sugiere la viabilidad práctica de usar óxido de bismuto para mejorar la eficiencia de carga del electrodo de hierro.

Reducción electrolítica de óxido de bismuto para dar bismuto. Para investigar los cambios que experimentó el aditivo de óxido de bismuto durante la carga del electrodo de hierro, se estudió la reducción electrolítica del óxido de bismuto sin ningún material activo de hierro. En estos electrodos, se combinó óxido de bismuto con un aglutinante de polietileno y se prensó en caliente sobre una rejilla de níquel. En otra formulación, se mezcló el 12% p/p de negro de acetileno con el óxido de bismuto y el aglutinante antes del prensado en caliente. Estos electrodos se polarizaron catódicamente a una corriente constante de 500 mA (0,33 A·g<sup>-1</sup>) en el electrolito de la batería. Las curvas de potencial-carga mostraron una meseta bien definida correspondiente a la reducción de óxido de bismuto para dar

35 bismuto elemental (figura 7A). Una vez completa la reducción de óxido de bismuto, el desprendimiento de hidrógeno fue la única reacción que tuvo lugar, tal como se indica por la inflexión en la curva de potencial-carga (figura 7A). La entrada de carga total en la región de meseta correspondió a la reducción de óxido de bismuto para dar bismuto elemental tal como se muestra en la siguiente ecuación:

Cuando estaba presente negro de acetileno en este electrodo, el potencial en meseta estaba significativamente más próximo al potencial de electrodo predicho a partir de la ecuación de Nernst (corregida para hidróxido de potasio 5,36 M). La diferencia entre los potenciales en meseta para la reducción electrolítica de óxido de bismuto, con y sin negro de acetileno, fue de aproximadamente 500 mV. Este sobrepotencial mayor para la reducción de óxido de bismuto. La resistencia óhmica del electrodo de óxido de bismuto medida a 10 kHz (señal de CA de pico a pico de 2 mV) fue de 0,66 Ohm. Con la adición de negro de acetileno, un carbono eléctricamente conductor, la resistencia de alta frecuencia del electrodo se redujo hasta 0,27 Ohm y el potencial en meseta se aproximó al potencial reversible para
50 el par óxido de bismuto/bismuto. La investigación por XRD de estos electrodos confirmó la reducción completa de óxido de bismuto para dar bismuto elemental (figura 7B).

Cuando estaba presente óxido de bismuto como aditivo en el electrodo de hierro, la resistencia de alta frecuencia de este electrodo fue similar a la del electrodo con solo óxido de bismuto y negro de acetileno porque las partículas de hierro proporcionaron una matriz conductora. Puesto que el potencial de reducción convencional para el par óxido de bismuto/bismuto es más positivo que el de para la reducción de hidróxido de hierro (II) para dar hierro, se esperaba que el óxido de bismuto experimentara reducción electrolítica para dar bismuto elemental cuando se cargó un electrodo de hierro. Las mediciones mediante XRD en electrodos de hierro modificados con óxido de bismuto que se habían sometido a carga, confirmaron la presencia de bismuto elemental (figuras 8A, B).

60

Corrosión de partículas de hierro. Además de realizar las mediciones de la eficiencia de carga en el electrodo de hierro, también se examinó la morfología de superficie del polvo de carbonil-hierro expuesto a una disolución al 30% p/v de hidróxido de potasio en presencia de diversos aditivos. Las micrografías electrónicas de barrido de las partículas de hierro obtenidas tras 30 días de exposición al electrolito se muestran en las figuras 9A-9F. Cuando se

expuso carbonil-hierro al electrolito de hidróxido de potasio, las partículas de hierro lisas se volvieron rugosas y se cubrieron con hidróxido de hierro (figura 9-A, B). Además, se observó la generación de un número considerable de burbujas de hidrógeno que correspondían a la reacción de corrosión.

5 Fe + 
$$2H_2O \rightarrow Fe (OH)_2 + H_2$$

También se observó corrosión similar cuando se mezcló carbonil-hierro con sulfuro de hierro. Se sabe que el sulfuro de hierro impide la pasivación del hierro. Como resultado, no fue sorprendente que se acelerara la corrosión del hierro para dar hidróxido de hierro (II) por la presencia de sulfuro de hierro (figura 9-C, D).

10

Sin embargo, en presencia de óxido de bismuto, la superficie de las partículas de hierro parecía ser lisa y no parecía haber experimentado ninguna corrosión por el medio alcalino (figura 9-E, F). Además, no se observaron burbujas de hidrógeno durante el periodo de exposición. Por tanto, quedó claro que la corrosión del hierro se inhibía sustancialmente por la deposición de bismuto según

15

$$Bi_2O_3 + 3H_2O + 3Fe \rightarrow 2Bi + 3Fe(OH)_2$$

Además, una vez que se depositó el bismuto, dejó de producirse la formación de hidróxido de hierro. También se realizó un experimento similar con sulfuro de bismuto, y no se observó ningún desprendimiento de hidrógeno y la morfología de las partículas de carbonil-hierro fue similar al caso con óxido de bismuto. Por tanto, se pudo confirmar 20 directamente el papel del bismuto elemental en impedir el desprendimiento de hidrógeno.

Parámetros cinéticos para el desprendimiento de hidrógeno. Para medir el efecto del bismuto sobre la velocidad de desprendimiento de hidrógeno, se determinaron los parámetros cinéticos (corriente de intercambio y pendiente de 25 Tafel) para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en los electrodos de carbonil-hierro con el aditivo de óxido de bismuto. Se obtuvieron los datos de polarización en estado estacionario (figura 10) en el electrodo de hierro en el estado completamente cargado donde la única reacción que se produjo durante la polarización catódica fue desprendimiento de hidrógeno. Los parámetros cinéticos se obtuvieron ajustando los datos de polarización en estado estacionario a la ecuación de Tafel:

30

35

$$Log_{10}(I_{H2}/I_{o}) = (E-E_{H}^{r})/b$$

donde I<sub>o</sub> y b son la corriente de intercambio y la pendiente de Tafel, respectivamente. E<sub>H</sub><sup>r</sup> es el potencial de electrodo reversible para la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el electrolito de la batería. IH2 es la corriente asociada con desprendimiento de hidrógeno y E es el potencial de electrodo durante la polarización catódica. Se determinó la corriente de intercambio aparente a partir de la ordenada en el origen de la recta de Tafel a

- sobrepotencial cero. Para comparar diversos electrodos, la corriente de intercambio se normalizó a la capacidad de descarga de los electrodos, ya que la capacidad de descarga es proporcional al área electroquímicamente activa del electrodo.
- 40

La corriente de intercambio normalizada disminuyó en un factor de seis en presencia del 5% de óxido de bismuto y disminuyó incluso más cuando la concentración de óxido de bismuto en el electrodo fue del 10%. Sin embargo, la corriente de intercambio normalizada para los electrodos con el aditivo de óxido de bismuto fue aproximadamente el 60% mayor que la del electrodo con sulfuro de bismuto notificada anteriormente. Tales diferencias en la corriente de intercambio normalizada podrían surgir de las diferencias en la morfología del bismuto formadas por la

- 45 electrodeposición de las partículas de óxido de bismuto y sulfuro de bismuto que afectarán al área electroquímicamente activa sobre la que se distribuye el bismuto. Por ejemplo, las diferencias en el tamaño de partícula inicial del aditivo podrían dar lugar a una morfología y distribución finales diferentes del bismuto. Los valores ligeramente inferiores de la eficiencia de carga observados con óxido de bismuto en comparación con sulfuro de bismuto estuvieron de acuerdo con la corriente de intercambio normalizada superior para el desprendimiento de 50
- hidrógeno observado en los electrodos de óxido de bismuto.

También se encontró que la adición de sulfuro de hierro al electrodo de hierro modificado con óxido de bismuto no cambió los parámetros cinéticos para el desprendimiento de hidrógeno significativamente. De acuerdo con este 55 hallazgo, la eficiencia de carga del electrodo de hierro modificado con óxido de bismuto y sulfuro de hierro no fue diferente del electrodo de hierro con solo el aditivo de óxido de bismuto (figura 6A).

La pendiente de Tafel del electrodo de carbonil-hierro no modificado fue mayor que la de los electrodos con aditivo de óxido de bismuto. El mayor valor de pendiente de Tafel pudo deberse a la resistencia de la capa de óxido 60 escasamente conductora presente en el electrodo de hierro. Tales valores elevados de las pendientes de Tafel para el desprendimiento de hidrógeno en electrodos recubiertos con película se han notificado para acero inoxidable y zirconio en medios alcalinos. Para una superficie conductora que resulta de la deposición de bismuto, las pendientes de Tafel fueron sustancialmente menores que en el carbonil-hierro solo. Los valores similares de la pendiente de Tafel para los electrodos que contenían óxido de bismuto y sulfuro de bismuto confirmaron que una superficie cubierta con bismuto se expuso a la disolución en estos dos electrodos.

Usando los valores de corriente de intercambio y pendiente de Tafel para el desprendimiento de hidrógeno en los diversos electrodos, se calculó la eficiencia de carga y se compararon estos con los valores obtenidos mediante la medición directa de la capacidad de descarga (figura 6A).

La eficiencia de carga se calculó usando la siguiente ecuación:

Eficiencia de carga (%) = { $(Q_{carga} - Q_{H2}) / Q_{carga}$ } x 100

10

5

donde Q<sub>caraa</sub> era la carga de entrada total y Q<sub>H2</sub> era la carga usada en el desprendimiento de hidrógeno.

- QH2 se calculó a partir del valor acumulativo del producto del tiempo durante la carga y la corriente de desprendimiento de hidrógeno, I<sub>H2</sub>, calculada a partir de la relación de Tafel. La magnitud de I<sub>H2</sub> varía durante la 15 carga puesto que el potencial de electrodo se vuelve cada vez más negativo durante la carga. Los valores de eficiencia de carga predichos a partir de los parámetros cinéticos siguieron la misma tendencia que los valores experimentales. Por tanto, estuvo claro que las cinéticas de desprendimiento de hidrógeno estaban modificándose en diferentes grados por los diversos aditivos.
- 20 Capacidad de velocidad de descarga. Para aplicaciones de almacenamiento de energía a gran escala, es necesario que la batería responda rápidamente a la demanda de energía y por tanto debe poder descargarse a la velocidad de C/1 (también denominada velocidad de una hora) o superior. A partir de estudios anteriores, se sabía que la capacidad de velocidad de descarga de los electrodos de hierro estaba limitada a la velocidad de C/5 por la formación de una capa pasiva de hidróxido de hierro (II) durante la descarga. Por tanto, para lograr altas velocidades 25 de descarga, debe evitarse la pasivación del electrodo de hierro. Por tanto, se estudió el comportamiento de
- pasivación de electrodos de hierro que contenían óxido de bismuto con dos tipos de aditivos "despasivantes": (1) sulfuro de sodio a una concentración de 3,0 g/l en el electrolito, y (2) el 5% p/p de sulfuro de hierro añadido al material activo de hierro durante la fabricación del electrodo.
- 30 Los electrodos con carbonil-hierro o con solo óxido de bismuto mostraron una capacidad de velocidad muy escasa. Específicamente, el electrodo de carbonil-hierro modificado con óxido de bismuto no dio ninguna capacidad apreciable a velocidades mayores de C/5 (figura 11A). Sin embargo, cuando se añadió sulfuro de sodio al electrolito, el mismo electrodo dio una capacidad 8 veces mayor a la velocidad de C/1 en comparación con el experimento sin sulfuro de sodio (figura 11B). Además, la adición de sulfuro de hierro aumentó la capacidad dada en 18 veces la de
- 35 sin ningún aditivo. El electrodo que contenía óxido de bismuto y sulfuro de hierro pudo descargarse a una velocidad de 3C con un valor de utilización de electrodo de casi 0,2 Ah/g (figura 11B). La velocidad de 3C observada en este caso es la mayor velocidad de descarga notificada con electrodos de hierro, y hace que el electrodo sea altamente adecuado para soportar un amplio intervalo de demandas de potencia de sistemas de almacenamiento de energía en escala de red. También se observa que la capacidad para descargar a tales altas velocidades no puso en peligro
- 40 las características de carga porque se mantuvo la alta eficiencia de carga del 92%.

Para entender la capacidad de velocidad de descarga potenciada lograda con los electrodos que contienen sulfuro, se investigaron las características de pasivación de diversos electrodos de hierro mediante polarización anódica potenciodinámica. De acuerdo con los resultados de capacidad de velocidad de descarga (figura 11A, B), se 45 encontró que la presencia de aditivos de sulfuro modificaba considerablemente las características de pasivación del electrodo de hierro. Cuando se polarizó anódicamente un electrodo de carbonil-hierro sin aditivos, la corriente aumentó en el intervalo de potencial de -1,00 V a -0,90 V (figura 12). La polarización del electrodo positivo a -0,85 V dio como resultado una disminución de corriente. Este valor de potencial de electrodo donde la corriente comienza a disminuir con polarización anódica creciente se denomina potencial de pasivación (Epas) y la corriente pico

- 50 correspondiente, corriente de pasivación (I<sub>nas</sub>). Puesto que el comienzo de pasivación limita el proceso de descarga, la corriente de pasivación es una medida de la velocidad de descarga máxima que puede lograrse con el electrodo de hierro. Este tipo de comportamiento de pasivación también lo mostraron los electrodos de hierro que contenían solo óxido de bismuto. El valor de la corriente de pasivación observado en las curvas de polarización anódica correspondió aproximadamente a la velocidad de descarga máxima observada con los electrodos de carbonil-hierro
- 55 y óxido de bismuto (figura 11A).

60

Cuando estaba presente sulfuro en el electrolito, o cuando está presente sulfuro de hierro en el electrodo, las mediciones de polarización no mostraron ninguna limitación de corriente a partir de la pasivación. Con estos dos tipos de aditivos de sulfuro, la corriente continuó aumentando incluso cuando el potencial de electrodo fue de -0,75 V. Por tanto, con los estudios de polarización potenciodinámica se pudo confirmar directamente que los aditivos de sulfuro mitigaban la pasivación del electrodo de hierro. Estos resultados sobre la "despasivación" del electrodo de hierro con los aditivos de sulfuro están de acuerdo con las altas velocidades de descaroa de 3C observadas (figura 11B). También se observó que el comportamiento de polarización anódica del electrodo de hierro en presencia de sulfuro de sodio y sulfuro de hierro fue similar al comportamiento de un electrodo de carbonil-hierro modificado con sulfuro de bismuto (figura 12), aunque pudieron soportarse corrientes significativamente mayores con los electrodos que contenían óxido de bismuto y sulfuro de hierro.

El espectro de XRD del electrodo de carbonil-hierro con óxido de bismuto tras el ciclado en el electrolito que 5 contenía sulfuro de sodio, mostró la presencia de sulfuros de hierro de las fórmulas, FeS, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> y FeS<sub>2</sub> (figura 13) además de bismuto elemental. Se concluye que estos sulfuros de hierro se producían a partir de la reacción del producto de descarga, hidróxido de hierro (II), añadiéndose los iones sulfuro al electrolito tal como sigue:

$$S^{2-} + Fe(OH)_2 = FeS + 2OH^{-1}$$

10

15

El sulfuro de hierro (II) así producido pudo reaccionar adicionalmente con iones sulfuro para formar diversos sulfuros de hierro de valencia mixta como  $FeS_2$  y  $Fe_3S_4$  que son electrónicamente conductores al igual que el sulfuro de hierro (II). Por tanto, la presencia de una fase de sulfuro de hierro electrónicamente conductor pudo mitigar la naturaleza aislante de la capa de pasivación formada por el hidróxido de hierro (II).

### Ejemplo 3

Se preparan electrodos de hierro de placa prensada combinando polvo de carbonil-hierro de alta pureza (BASF), aditivos específicos y un aglutinante polimérico estable en álcali. Se vierte la combinación en una hilera que porta una malla de níquel (o recubierta con níquel) y luego se forma con calor y presión para dar electrodos. El contenido en óxido del carbonil-hierro está en el intervalo del 0,1 al 0,25% para logar una rápida velocidad de formación, alta capacidad de velocidad y alta capacidad. La figura 14 proporciona curvas de potencial-carga medidas en electrodos de carbonil-hierro con aditivo de sulfuro de hierro que muestra el efecto del 1% y el 5% de sulfuro de hierro sobre las propiedades de descarga.

#### 25 <u>Ejemplo 4</u>

Se logra una porosidad del 40-60% usando un aditivo formador de poros en el electrodo que se elimina por disolución del electrodo durante los primeros ciclos de carga/descarga. El formador de poros preferido es carbonato de potasio que se disuelve fácilmente en el electrolito dejando grandes poros. Una versión preferida del electrodo de hierro tiene carbonato de potasio como formador de poros del 10-15%. Un electrodo con un formador de poros, tal como carbonato de potasio, puede lograr una capacidad de al menos 0,3 Ah/g, en comparación con un electrodo sin el formador de poros que tiene una capacidad de solo 0,1 Ah/g. La figura 15 compara la capacidad de descarga de un electrodo de hierro con y sin aditivo formador de poros.

# <u>Ejemplo 5</u>

35

Se logra una capacidad de descarga de alta velocidad mediante la adición de sulfuros al electrodo de placa prensada. Como resultado, toda la capacidad del electrodo puede descargarse rápido en la tercera parte de una hora o denominado, alternativamente, la "velocidad de 3C". Tales altas velocidades de descarga se logran cuando se muele finamente sulfuro de hierro (II) para estar en el intervalo de tamaño de 20-25 micrómetros y se distribuye de manera uniforme completamente. La figura 16 proporciona la capacidad de descarga de un electrodo de carbonil-hierro modificado con FeS a diferentes velocidades de descarga. Esta figura muestra una capacidad de velocidad de 3C lograda con electrodos que contienen sulfuro de hierro.

# Ejemplo 6

Se logra alta eficiencia en electrodos de placa prensada usando sulfuro de bismuto u óxido de bismuto. Estos aditivos se reducen electroquímicamente para dar bismuto elemental durante la carga del electrodo. El bismuto elemental producido mediante un procedimiento *in situ* de este tipo puede suprimir el desprendimiento de hidrógeno electroquímico inhibiendo los procesos cinéticos de superficie en la formación de hidrógeno. Los aditivos de sulfuro de bismuto y óxido de bismuto junto con carbonil-hierro, producen eficiencias de carga de hasta el 95%, una reducción de diez veces en el desprendimiento de hidrógeno con respecto a los electrodos comerciales. La figura 17 es un diagrama de barras que proporciona una comparación de las velocidades relativas de desprendimiento de

55 hidrógeno con un electrodo de carbonil-hierro y en presencia de aditivos de bismuto con las de un electrodo de hierro disponible comercialmente.

### Ejemplo 7

60 La figura 18 proporciona una comparación de durabilidad de electrodos de hierro de placa prensada con y sin un aditivo de sulfuro de hierro. La capacidad de descarga del electrodo de hierro es estable a lo largo de cientos de ciclos mediante la adición de sulfuro de hierro (II). Los electrodos que contienen otros sulfuros sufren una disminución en la capacidad de descarga con el ciclado. Con la adición del 1-10% de sulfuro de hierro, pueden lograrse más de 500 ciclos sin pérdida notable en la capacidad. Tras el montaje, los electrodos de hierro se cargan y

se descargan varias veces antes de lograr una capacidad estable. Este procedimiento de ciclado repetido antes de que se logre una capacidad estable se denomina "formación". El número de ciclos de "formación" se reduce sustancialmente mediante el uso de un formador de poros y también mediante el uso de sulfuro de hierro (II). La composición preferida del electrodo con aproximadamente el 10% de formador de poros y el 1-10% de sulfuro de

5 hierro (II) permite la rápida formación del electrodo de hierro en 20-30 ciclos. La figura 19 proporciona una comparación de las características de formación del electrodo de carbonil-hierro con aditivos de sulfuro y formación de poros. Se observa que hay un efecto beneficioso del formador de poros y el sulfuro sobre la velocidad de formación.

## 10 Ejemplo 8

Se forman electrodos de hierro de placa de bolsa a partir de una mezcla de electrodos combinados de polvo de carbonil-hierro y diversos aditivos del tipo descrito anteriormente envueltos estrechamente con una malla de níquel (o revestida con níquel). Un electrodo de este tipo puede laminarse o aplanarse para dar estructuras que constituyen

- 15 bolsas que contienen la mezcla de electrodos. A diferencia del electrodo de placa prensada, no se usa la etapa de prensado en caliente para consolidar los materiales de electrodo. En cambio, los electrodos se cargan y se descargan repetidamente durante lo cual los materiales de electrodo se transforman y se interconectan. Tales electrodos son mecánicamente robustos y no pierden ningún material de electrodo. Los electrodos de este tipo se preparan con todos los aditivos beneficiosos expuestos anteriormente. La figura 20 proporciona un gráfico de la
- 20 capacidad de carga frente al número de ciclos para un electrodo de hierro de placa de bolsa aplanada. La figura 21 proporciona un gráfico de la capacidad de carga para un electrodo en que se incluye lana de acero para interconectar las partículas de hierro.

### Ejemplo 9

25

Se prepara un electrodo de hierro sinterizado combinando polvo de carbonil-hierro (con el bajo contenido en óxido y el tamaño de partícula en el intervalo de 2-5 micrómetros) con diversos aditivos y se calienta hasta 850°C durante aproximadamente media hora en una atmósfera no oxidante para formar una estructura de electrodo sinterizado de partículas de hierro y poros interconectados. El intervalo de temperatura para sinterizar es de 700 a 1000°C, y el

- 30 tiempo de sinterización varía con la temperatura, de 10 minutos a aproximadamente 2 horas. La mezcla de electrodos se extiende sobre una malla de níquel (o recubierta con níquel) colocada sobre una placa de cerámica o resistente al calor. Durante el procedimiento de sinterización, se logra el entorno de gas no oxidante usando un flujo de hidrógeno, argón, nitrógeno, amoniaco u otros gases no oxidantes de este tipo. La atmósfera no debe tener trazas ni siquiera de agua u oxígeno para evitar la oxidación de las partículas de hierro. Los electrodos se enfrían
- 35 por debajo de 100°C antes de retirarse del entorno de sinterización para evitar la oxidación adicional. La figura 22 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga de un electrodo sinterizado.

### Ejemplo 10

- 40 También puede formarse un electrodo de hierro sinterizado mediante un procedimiento de calentamiento inducido por microondas. Se coloca una combinación de electrodo de carbonil-hierro y aditivos sobre una lámina de cerámica o vidrio y entonces se somete brevemente a radiación de microondas de 2,45 GHz durante solo 5-15 segundos. El calentamiento producido por las microondas eleva la temperatura, haciendo que las partículas sintericen y formen una estructura interconectada de partículas con poros. Se ha encontrado que los electrodos de este tipo se cargan y
- 45 se descargan repetidamente y muestran buena capacidad y capacidad de velocidad. La figura 23 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo de hierro sinterizado por microondas con carbonil-hierro. La figura 24 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga en que también se incluye lana de acero en los electrodos de hierro sinterizados por microondas para interconectar las partículas de hierro y servir como colector de corriente en el electrodo.

# Ejemplo 11

55

Se formulan electrodos sinterizados con diversos tipos de aditivos que producen la porosidad requerida, reducen la pasivación y aumentan la interconectividad eléctrica. La figura 25 proporciona la capacidad de descarga de un electrodo de carbonil-hierro modificado con el 1-5% de FeS a diferentes velocidades de descarga. Esta figura muestra una capacidad de velocidad de 3C lograda con electrodos que contienen sulfuro de hierro. En la figura 26, se encontró que el electrodo sinterizado de hierro con el 1-5% de sulfuro de hierro (II) añadido a la mezcla de electrodos se sometía a formación y ciclado de carga-descarga rápida a lo largo de cientos de ciclos durante los que se soportan su alta capacidad de velocidad y alta eficiencia.

# 60

# Ejemplo 12

Se encuentra que un electrodo de hierro sinterizado con el 1-5% de sulfuro de hierro (II) y el 10% de formador de poros tal como bicarbonato de amonio o carbonato de amonio produce alta capacidad, alta eficiencia de carga y alta

capacidad de velocidad de descarga. La figura 27 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para este ejemplo que tiene un agente de formación de poros.

Ejemplo 13

5

10

Un electrodo de hierro sinterizado que contiene sulfuro de hierro (II), formador de poros y aditivos de carbono tales como negro de acetileno, nanofibras de grafito y negro de carbono aumentan la conductividad del electrodo, por tanto permiten que el electrodo se forme rápidamente en solo uno o dos ciclos, y que también presente alta capacidad, alta eficiencia, alta capacidad de velocidad y vida útil de ciclo prolongada. La figura 28 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para este ejemplo.

### Ejemplo 14

Se ha fabricado y sometido a prueba un electrodo de hierro sinterizado que contiene sulfuro de hierro (II), formador de poros y aditivos que puede descomponerse para formar redes de carbono interconectadas con conductividad eléctrica superior. Un carbono producido *in situ* de este tipo puede obtenerse añadiendo polvo de almidón económico como aditivo de electrodo antes de la sinterización. Durante la sinterización, el almidón se descompone y crea una red de carbono que potencia la velocidad de formación y aumenta la capacidad del electrodo. La figura 29 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para este ejemplo que tiene un agente de formación de poros y un aditivo de carbono *in situ*.

### Ejemplo 15

Se preparan electrodos sinterizados donde la cantidad de formador de poros varía en el intervalo del 5-20% para lograr una porosidad en el intervalo de 40-60. El control de la porosidad permite que el electrodo logre la capacidad y la robustez requeridas durante el ciclado de carga/descarga. La figura 30 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga frente a la porosidad.

### Ejemplo 16

30

45

Se forma un electrodo sinterizado mediante sinterización usando una combinación de electrodo que incluye microperlas de sílice en el intervalo de 10-25 micrómetros. El electrodo de hierro sinterizado se forma ahora con partículas de hierro interconectadas que rodean las perlas de sílice. Se espera que las perlas de sílice conserven su forma incluso tras el procedimiento de sinterización. El electrodo sinterizado que contiene estas perlas de sílice se

- 35 sumerge entonces en una disolución concentrada de hidróxido de potasio o similar en medio fuertemente alcalino para disolver la sílice y dejar poros del tamaño requerido para lograr alta capacidad. Se espera que un electrodo de este tipo logre alta capacidad sin poner en peligro la robustez mecánica. La figura 31 proporciona una micrografía electrónica de barrido de microperlas de sílice.
- 40 Ejemplo 17

Se forma un electrodo sinterizado a partir de una combinación de electrodo de polvo de carbonil-hierro, formador de poros, aditivos para reducir la pasivación y lana de acero para interconectar las partículas de hierro. Se encuentra que un electrodo de este tipo experimenta carga y descarga eficientes. La figura 32 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo preparado a partir de polvo de carbonil-hierro, formador de poros, aditivos para reducir la pasivación y lana de acero.

### Ejemplo 18

- 50 Se combinan los electrodos expuestos anteriormente con un electrodo recargable de hidróxido de níquel/oxihidróxido de níquel para producir una batería de níquel-hierro recargable, eficiente, de alta velocidad, de alta densidad energética y de vida útil prolongada. Se ha fabricado y sometido a prueba una batería de níquel-hierro que usa un electrodo de hierro de placa prensada que incorpora el 10% de carbonato de potasio como formador de poros, el 5% de sulfuro de hierro (II) como aditivo de sulfuro y el 5% de óxido de bismuto como aditivo para lograr
- alta eficiencia. La célula de níquel-hierro en este ejemplo se fabricó usando un electrodo sinterizado de níquel. Una célula de este tipo también puede fabricarse usando un electrodo de níquel de tipo espuma, electrodos de níquel de placa de bolsa, electrodos de níquel de tipo placa de fibra o mediante el uso del electrodo de níquel de tipo espuma avanzado descrito más adelante en el presente documento. Se ha encontrado que esta batería de níquel-hierro avanzada realiza ciclos sin pérdida de capacidad durante más de 500 ciclos, puede descargarse a velocidades muy
- 60 altas de 3C y tiene una eficiencia mayor del 95% sin producción de hidrógeno significativa. La figura 33 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para una célula de Ni-Fe con electrodo de carbonil-hierro de placa prensada. La figura 34 proporciona curvas de carga-descarga de una célula de Ni-Fe con electrodo de carbonil-hierro y aditivo de sulfuro de hierro. La figura 35 proporciona gráficos para el rendimiento de una célula de Ni-Fe a diferentes velocidades de descarga.

# Ejemplo 19

Se demostró que una batería de níquel-hierro que usa un electrodo de hierro sinterizado del tipo descrito anteriormente con carbonato de amonio, sulfuro de hierro (II) y aditivo de carbono conductor, combinado con un electrodo sinterizado de níquel tenía alta eficiencia, excelente capacidad de velocidad de descarga y vida útil de ciclo prolongada. La figura 36 proporciona un gráfico de la capacidad de descarga para un electrodo de hierro sinterizado compuesto por carbonato de amonio, sulfuro de hierro (II) y aditivo de carbono conductor.

### 10 Ejemplo 20

Se ha desarrollado un nuevo tipo de electrodo de espuma de níquel adecuado para una célula de níquel-hierro con electrodo sinterizado o electrodos de hierro de placa prensada. Un electrodo de níquel de este tipo puede funcionar una célula con electrolito alcalino en exceso sin pérdida de las partículas de hidróxido de níquel. El electrodo se

- 15 fabrica combinando los materiales activos de hidróxido de níquel con el 5-15% de un aglutinante estable en álcali tal como hidroxietilcelulosa (Hercules Corporation) y se recubre la espuma de níquel con la suspensión resultante. Un electrodo de este tipo se seca entonces a aproximadamente 85-100°C para retirar cualquier disolvente en exceso y entonces se somete a ciclado. Un electrodo ligero de este tipo ofrece una batería de níquel-hierro con una densidad energética de hasta 100 Wh/kg y reduce la cantidad de níquel usada en los electrodos, lo que conduce a una
- 20 reducción en el coste del electrodo. Estos electrodos muestran una alta capacidad estable y alta eficiencia. La figura 37 proporciona un gráfico de la carga y la capacidad de descarga para este ejemplo.

#### Ejemplo 21

- Se ha fabricado y sometido a prueba un electrodo de espuma de níquel que contiene aditivos de carbono, tales como negro de acetileno, nanofibras de grafito y negro de carbono. Las redes de carbono interconectadas pueden dotar al electrodo de conductividad eléctrica superior, y dan como resultado un aumento adicional en la velocidad de utilización del material activo de hidróxido de níquel en el electrodo de espuma de níquel. La figura 38 proporciona un gráfico de la carga y la capacidad de descarga para un electrodo de espuma de níquel que contiene aditivos de carbono de un gráfico de la carga y la capacidad de utilización del materia electrodo de descarga para un electrodo de espuma de níquel que contiene aditivos de carbono de un gráfico de la carga y la capacidad de utilización del materia electrodo de espuma de níquel que contiene aditivos de carbono de una contra un gráfico de la carga y la capacidad de utilización electrodo de espuma de níquel que contiene aditivos de carbono de una contra una de níquel de utilización del utilización del de utilización del de utilización de la carga y la capacidad de descarga para una electrodo de espuma de níquel que contiene aditivos de carbono de una contra una de níquel que contiene aditivos de descarga para una electrodo de una contra una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para una de níquel que contiene aditivos de descarga para de níquel que conte de descarga para de níquel que con
- 30 carbono que muestra velocidad de utilización superior, alta eficiencia, buena capacidad de velocidad de descarga y capacidad de descarga estable a lo largo de más de 100 ciclos.

# REIVINDICACIONES

1. Batería (10) que comprende:

10

20

30

45

60

5 un electrodo (26) de hierro que comprende una composición de carbonil-hierro dispersa sobre un sustrato fibroso eléctricamente conductor, incluyendo la composición de carbonil-hierro, carbonil-hierro, polvo de sulfuro de hierro y polvo de óxido de bismuto;

un contraelectrodo (18, 28) separado del electrodo (26) de hierro; y

- un electrolito (24) en contacto con el electrodo (26) de hierro y el contraelectrodo (18, 28), en la que durante la descarga se oxida el hierro en el electrodo (26) de hierro produciéndose reducción en el contraelectrodo (28) de manera que se desarrolla un potencial eléctrico.
- 15 2. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el sustrato fibroso eléctricamente conductor incluye una pluralidad de filamentos que contienen hierro.
  - 3. Batería (10) según la reivindicación 2, en la que el sustrato fibroso eléctricamente conductor es lana de acero.
- 4. Batería (10) según la reivindicación 1, que comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en óxido de bismuto y sodio, sulfuro de bismuto, sulfuro de cobre, sulfuro de níquel, sulfuro de cinc, sulfuro de plomo, sulfuro de mercurio, sulfuro de indio, sulfuro de galio y sulfuro de estaño.
- 5. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el polvo de óxido de bismuto está presente en una cantidad del 5 por ciento en peso.
  - 6. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el polvo de sulfuro de hierro está presente en una cantidad de desde el 2 hasta el 8 por ciento en peso del peso total de la composición de carbonil-hierro.
- Batería (10) según la reivindicación 1, en la que la composición de carbonil-hierro incluye partículas de carbonil-hierro fusionadas entre sí mediante sinterización con partículas de carbonil-hierro conectadas por regiones de material sinterizado definiendo de ese modo una pluralidad de poros interconectados, en la que la sinterización es mediante sinterización térmica, por láser, por microondas o por haz de electrones.
- 8. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el contraelectrodo es un electrodo de aire separado del electrodo de hierro.
- 9. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el contraelectrodo es un electrodo (18) de níquel que soporta reacciones electroquímicas que soporta oxidación y reducción de hidróxido de níquel (Ni(OH)<sub>2</sub>) y oxihidróxido de níquel (NiOOH).
  - 10. Batería (10) según la reivindicación 9, en la que el electrodo (18) de níquel incluye una espuma metálica de níquel que incorpora hidróxido de níquel y oxihidróxido de níquel.
  - 11. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el electrodo (26) de hierro incluye una malla metálica sobre la que se dispone la composición de carbonil-hierro.
- Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el electrolito (24) incluye una mezcla de hidróxido de potasio e hidróxido de litio en la que el hidróxido de potasio está presente en una cantidad del 2,5 al 35 por ciento en peso y el hidróxido de litio está presente en una cantidad del 0,1 al 25 por ciento en peso del peso total del electrolito (24).
- Batería (10) según la reivindicación 12, en la que el electrolito (24) incluye además un aditivo de electrolito
   seleccionado del grupo que consiste en sulfuro de sodio, sulfuro de potasio, y combinaciones de los mismos, siendo la concentración del aditivo de electrolito de desde 1 hasta 5 g/l.
  - 14. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que la composición de carbonil-hierro tiene una porosidad de desde aproximadamente el 30 hasta el 70 por ciento en volumen.
  - 15. Método para fabricar un electrodo (26) de hierro para su uso en una batería (10) recargable basada en hierro, comprendiendo el método:

combinar polvo de carbonil-hierro con un polvo de óxido de bismuto y un polvo de sulfuro de hierro para

crear una combinación de formación de electrodo;

recubrir una malla metálica con la combinación de formación de electrodo; y

- 5 sinterizar la combinación de formación de electrodo bajo una atmósfera libre de oxígeno para formar el electrodo (26) de hierro.
- 16. Método según la reivindicación 15, en el que la combinación de formación de electrodo se sinteriza a una temperatura de desde 700 hasta 1000°C.

10

15

- 17. Método según la reivindicación 15, en el que la combinación de formación de electrodo se sinteriza mediante radiación de microondas.
- 18. Método según la reivindicación 15, en el que la malla metálica incluye lana de acero.
- 19. Método según la reivindicación 17, que comprende además un aditivo seleccionado del grupo que consiste en óxido de bismuto y sodio, sulfuro de bismuto, sulfuro de cobre, sulfuro de níquel, sulfuro de cinc, sulfuro de plomo, sulfuro de mercurio, sulfuro de indio, sulfuro de galio y sulfuro de estaño.
- 20 20. Método según la reivindicación 15, en el que el polvo de sulfuro de hierro está presente en una cantidad de desde el 2 hasta el 8 por ciento en peso del peso combinado del carbonil-hierro, polvo de óxido de bismuto y polvo de sulfuro de hierro.
- 21. Método según la reivindicación 15, en el que la combinación de formación de electrodo incluye además un agente de formación de poros.
- 22. Método según la reivindicación 15, en el que la combinación de formación de electrodo incluye además microperlas de sílice que tienen un diámetro promedio de desde aproximadamente 10 hasta 25 micrómetros, disolviéndose las microperlas de sílice para aumentar la porosidad del electrodo (26) de hierro.
  - 23. Método según la reivindicación 15, en el que el polvo de sulfuro de hierro se muele finamente para estar en el intervalo de tamaño de 20 25 micrómetros y se distribuye uniformemente por todo el electrodo (26) de hierro.
- 24. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el polvo de sulfuro de hierro está presente en el electrodo (26) de hierro en una cantidad de entre el 1 por ciento en peso y el 10 por ciento en peso.
- 25. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el polvo de óxido de bismuto está presente en el electrodo
  40 (26) de hierro en una cantidad del 10 por ciento en peso.
  - 26. Batería (10) según la reivindicación 1, en la que el polvo de sulfuro de hierro y el polvo de óxido de bismuto están presentes en el electrodo (26) de hierro durante la fabricación del electrodo (26) de hierro.

45

35