

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 378**

51 Int. Cl.:

**H01M 10/39** (2006.01)

**H01M 4/58** (2010.01)

**H01M 4/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2014 PCT/US2014/057462**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15048294**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2014 E 14847801 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3050153**

54 Título: **Batería de sodio-haluro metálico a temperatura intermedia**

30 Prioridad:

**25.09.2013 US 201361882516 P**

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

**09.04.2019**

73 Titular/es:

**FIELD UPGRADING USA, INC. (100.0%)  
11575 Main Street, Suite 300  
Broomfield, CO 80020, US**

72 Inventor/es:

**BHAVARAJU, SAI;  
JOSHI, ASHOK V.;  
ROBINS, MATHEW y  
ECCLESTON, ALEXIS**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 708 378 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Batería de sodio-haluro metálico a temperatura intermedia

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. 61/882,516, presentada el 25 de septiembre de 2013, titulada BATERÍA DE HALURO DE SODIO-NÍQUEL A TEMPERATURA INTERMEDIA; Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. 61/891,744, presentada el 16 de octubre de 2013, titulada BATERÍA DE HALURO DE NÍQUEL-SODIO A TEMPERATURA INTERMEDIA; y la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No. 61/898,617, presentada el 1 de noviembre de 2013, titulada BATERÍA DE SODIO-HALURO METÁLICO A TEMPERATURA INTERMEDIA.

15 Campo de la invención

La invención divulgada se refiere a una batería de sodio-haluro metálico fundido a temperatura intermedia. Más específicamente, la invención se refiere a una batería de haluro metálico, sodio fundido, comparable al sistema de batería ZEBRA de sodio/cloruro de metal tradicional, pero que utiliza una mezcla eutéctica fundida de sales de haloaluminato de sodio que tienen un punto de fusión relativamente bajo que permite que la batería funcione sustancialmente a una temperatura más baja en comparación con el sistema tradicional de baterías ZEBRA.

Antecedentes de la invención

25 Las baterías son dispositivos conocidos que se utilizan para almacenar y liberar energía eléctrica para una variedad de usos. Para producir energía eléctrica, las baterías típicamente convierten la energía química directamente en energía eléctrica. En general, una sola batería incluye una o más celdas galvánicas, en donde cada una de las celdas está formada por dos semiceldas que están aisladas eléctricamente, excepto a través de un circuito externo. Durante la descarga, la reducción electroquímica ocurre en el electrodo positivo de la celda, mientras que la oxidación electroquímica ocurre en el electrodo negativo de la celda. Mientras que el electrodo positivo y el electrodo negativo en la celda no se tocan físicamente entre sí, generalmente están conectados químicamente por al menos uno (o más) electrolito(s) iónicamente conductivo y eléctricamente aislante, que pueden estar en un estado sólido o en un estado líquido, o en combinación. Cuando se conecta un circuito externo, o una carga, a un terminal que está conectado al electrodo negativo y a un terminal que está conectado al electrodo positivo, la batería conduce los electrones a través del circuito externo, mientras que los iones migran a través del electrolito.

35 Las baterías pueden clasificarse de diversas maneras. Por ejemplo, las baterías que se descargan por completo una sola vez a menudo se denominan baterías primarias o celdas primarias. Por el contrario, las baterías que pueden descargarse y recargarse más de una vez suelen denominarse baterías secundarias o celda secundarias. La capacidad de una celda o batería para cargarse y descargarse varias veces depende de la eficiencia Faradaica de cada ciclo de carga y descarga.

45 Mientras que las baterías recargables basadas en sodio pueden comprender una variedad de materiales y diseños, la mayoría, si no todas, las baterías de sodio que requieren una alta eficiencia Faradaica emplean un separador de electrolito primario sólido, como una membrana de electrolito primario de cerámica sólida. La principal ventaja de usar una membrana de electrolito primario de cerámica sólida es que la eficiencia Faradaica de la celda resultante se acerca al 100%. De hecho, en casi todos los demás diseños de celdas, las soluciones de electrodos en la celda pueden mezclarse con el tiempo y, por lo tanto, causar una caída en la eficiencia Faradaica y la pérdida de capacidad de la batería.

50 Los separadores primarios de electrolitos utilizados en baterías de sodio que requieren una alta eficiencia Faradaica a menudo consisten en polímeros iónicos conductores, materiales porosos infiltrados con líquidos o geles conductores iónicos o cerámicos densos. A este respecto, la mayoría de las baterías de sodio recargables, si no todas, que están actualmente disponibles para aplicaciones comerciales incluyen un electrodo negativo de metal de sodio fundido, un separador de electrolito cerámico de aluminio de  $\beta$  y un electrodo positivo de fusión. Un electrodo positivo de fusión conocido es  $\text{NiCl}_2$  fundido,  $\text{NaCl}$  y  $\text{NaAlCl}_4$ , comúnmente llamado celda ZEBRA. La celda ZEBRA normalmente opera en un rango de temperatura de  $270^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$ . Otro electrodo positivo fundido conocido es un compuesto de azufre fundido y carbono, comúnmente llamado celda de sodio/azufre.

60 Debido a que estas baterías recargables a base de sodio de alta temperatura convencionales tienen densidades de energía específicas relativamente altas y solo densidades de potencia modestas, tales baterías recargables se usan típicamente en ciertas aplicaciones especializadas que requieren densidades de energía específicas altas donde las densidades de energía altas no se encuentran típicamente, como en el almacenamiento estacionario y las fuentes de alimentación ininterrumpida.

65 A pesar de las características beneficiosas asociadas con algunas baterías recargables a base de sodio convencionales, tales baterías pueden tener deficiencias significativas. En un ejemplo, debido a que el separador de

electrolitos de cerámica  $\beta$ -alúmina de sodio es típicamente más conductor y se moja mejor con sodio fundido a una temperatura en exceso de aproximadamente 270°C y/o porque el electrodo positivo fundido generalmente requiere temperaturas relativamente altas (por ejemplo, temperaturas superiores a aproximadamente 180°C) para que permanezcan fundidas, muchas baterías recargables basadas en sodio convencionales funcionan a temperaturas superiores a aproximadamente 270°C y están sujetas a importantes problemas de manejo térmico y problemas de sellado térmico. Por ejemplo, algunas baterías recargables basadas en sodio pueden tener dificultades para disipar el calor de las baterías o mantener el electrodo negativo y el electrodo positivo a temperaturas de funcionamiento relativamente altas. En otro ejemplo, las temperaturas de funcionamiento relativamente altas de algunas baterías con base de sodio pueden crear importantes problemas de seguridad. En otro ejemplo, las temperaturas de funcionamiento relativamente altas de algunas baterías a base de sodio requieren que sus componentes deban ser resistentes y operables a temperaturas tan altas. De acuerdo con lo anterior, tales componentes pueden ser relativamente caros. En otro ejemplo más, debido a que puede requerir una cantidad relativamente grande de energía para calentar algunas baterías convencionales a base de sodio a temperaturas de operación relativamente altas, tales baterías pueden ser costosas de operar e ineficientes energéticamente.

Por lo tanto, mientras que las baterías recargables a base de sodio fundido están disponibles, también existen desafíos con dichas baterías, incluidos los mencionados anteriormente. De acuerdo con lo anterior, sería una mejora en la técnica aumentar o incluso reemplazar ciertas baterías recargables a base de sodio fundidas a alta temperatura convencionales con otras baterías recargables a base de sodio fundidas que funcionen a temperaturas inferiores a aproximadamente 220°C, y más preferiblemente inferiores a aproximadamente 180°C.

#### Breve resumen de la invención

La presente invención divulgada se refiere a una batería recargable de sodio-haluro metálico fundido de temperatura intermedia. La batería de sodio-haluro metálico fundido descrita es comparable al sistema de batería tradicional ZEBRA de cloruro de metal y sodio, pero la batería divulgada utiliza una mezcla eutéctica fundida de sales de haloaluminato de sodio que tienen un punto de fusión relativamente bajo que permite que la batería funcione a una temperatura sustancialmente más baja en comparación con el sistema de batería tradicional ZEBRA.

En una realización no limitativa de la invención divulgada, la batería de sodio recargable incluye un electrodo negativo que comprende sodio metálico en estado fundido. El electrodo positivo comprende una mezcla de NaX y MX, donde X es un halógeno seleccionado de Cl, Br e I y M es un metal seleccionado Ni, Fe y Zn. El electrodo positivo está dispuesto en un electrolito positivo de sal fundida mixta que comprende al menos dos sales que pueden representarse por la fórmula  $\text{NaAlX}'_{4-\delta}\text{X}''_{\delta}$ , donde  $0 < \delta < 4$ , en el que X' y X'' son halógenos diferentes seleccionados de Cl, Br e I. Un electrolito sólido conductor de iones de sodio separa el electrodo negativo y el electrodo positivo.

El electrolito positivo de sal fundida mixta comprende al menos dos sales de fórmula general  $\text{NaAlX}'_4$  y  $\text{NaAlX}''_4$  en varias relaciones molares, en el que X' y X'' son halógenos diferentes seleccionados de Cl, Br e I. En una realización no limitante, la relación molar de  $\text{NaAlX}'_4$  a  $\text{NaAlX}''_4$  está en el rango de 9:1 a 1:9 con valores  $\delta$  correspondientes de 0.4 a 3.6.

El electrodo positivo comprende NaX adicional o una mezcla de compuestos de NaX agregados en una relación molar al electrolito positivo de sal fundida mixta que varía de 1:1 a 3:1 de  $\text{NaX}:\text{NaAlX}'_{4-\delta}\text{X}''_{\delta}$ . El exceso NaX hace que el electrolito positivo sea altamente básico. A temperaturas de funcionamiento de la celda, el electrodo positivo y el electrolito positivo de sal fundida mixta es un líquido fundido o una mezcla de dos fases en donde el electrolito positivo de sal fundida mezclada es predominantemente una fase líquida y el NaX adicional o mezcla de los compuestos de NaX son una fase sólida.

En una realización no limitativa, el electrolito positivo de sal fundida comprende  $\text{NaAlBr}_{2.8}1.2$ .

En una realización no limitativa, el NaX comprende NaBr.

En una realización no limitativa, el MX comprende NiBr.

En una realización no limitativa, el electrolito positivo de sal fundida comprende  $\text{NaAlBr}_{2.8}1.2$ , el NaX comprende NaBr, y el MX comprende NiBr.

En una realización no limitativa, el electrolito sólido conductor de ión sodio comprende un material de electrolito NaSICON. El material electrolítico de NaSICON tiene una alta conductividad de sodio a temperaturas de operación de la celda.

En una realización no limitativa, la batería funciona a una temperatura en el intervalo de 160°C a 220°C.

En una realización no limitativa de la invención divulgada, la batería de sodio recargable incluye un electrodo negativo que comprende sodio metálico en estado fundido. El electrodo positivo comprende una mezcla de NaX y MX, donde X es un halógeno seleccionado de Cl, Br e I y M es un metal seleccionado Ni, Fe y Zn. El electrodo positivo está

dispuesto en un electrolito positivo de sal fundida mixta que comprende al menos tres sales que pueden representarse por la fórmula  $\text{NaAlX}'_{4-\delta}\overline{\text{X}}''_{\delta}\text{X}'''_{\overline{\text{w}}}$ , donde X', X'' y X''' son tres halógenos diferentes seleccionados de Cl, Br e I, donde  $0 < \delta < 4$ ,  $0 < \overline{\text{w}} < 4$  y  $0 < \delta + \overline{\text{w}} < 4$ . Un electrolito sólido conductor de iones de sodio separa el electrodo negativo y el electrodo positivo.

5 El electrolito positivo de sal fundida mezclada comprende  $\text{NaAlCl}_4$ ,  $\text{NaAlBr}_4$  y  $\text{NaAlI}_4$ , en varias relaciones molares.

10 El electrodo positivo comprende NaX adicional o una mezcla de compuestos de NaX agregados en una relación molar al electrolito positivo de sal fundida mixta que varía de 1:1 a 3:1 de  $\text{NaX}:\text{NaAlX}'_{4-\delta}\overline{\text{X}}''_{\delta}\text{X}'''_{\overline{\text{w}}}$ . El exceso de NaX hace que el electrolito positivo sea altamente básico. A temperaturas de funcionamiento de la celda, el electrodo positivo de sal fundida mezclada el electrolito positivo es un líquido fundido o una mezcla de dos fases en el que el electrolito positivo de sal fundida mezclada es predominantemente una fase líquida y el NaX adicional o mezcla de compuestos de NaX es una fase sólida.

15 En una realización no limitativa, el NaX comprende NaBr.

En una realización no limitativa, el MX comprende NiBr.

20 En una realización no limitativa, el electrolito sólido conductor de ión sodio comprende un material de electrolito NaSICON. El material electrolítico de NaSICON tiene una alta conductividad de sodio a temperaturas de operación de la celda.

En una realización no limitativa, la batería funciona a una temperatura en el intervalo de 160°C a 220°C.

25 Breve descripción de los dibujos

30 Con el fin de comprender fácilmente la manera en que se obtienen las características y ventajas mencionadas anteriormente y otras características y ventajas de la invención, una descripción más particular de la invención brevemente descrita anteriormente se traducirá en referencia a realizaciones específicas de la misma que son ilustrado en los dibujos adjuntos. Al comprender que estos dibujos representan solo realizaciones típicas de la invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitativos de su alcance, la invención se describirá y explicará con mayor especificidad y detalle mediante el uso de los dibujos adjuntos, en los que:

35 La figura 1 representa un diagrama esquemático de una realización representativa de una celda secundaria de sodio fundido, en el que la celda está en proceso de ser descargada.

La figura 2 representa un diagrama esquemático de una realización representativa de la celda secundaria de sodio fundido, en el que la celda está en proceso de ser recargada.

40 La figura 3 muestra el comportamiento cíclico de una celda de bromuro de sodio/níquel en un electrolito positivo que comprende una mezcla de 7:3  $\text{NaAlBr}_4:\text{NaAlI}_4$  (35:35:15:15  $\text{NaBr}:\text{AlBr}_3:\text{NaI}:\text{AlI}_3 \sim \text{NaAlBr}_{2.81.2}$ ) que contienen exceso de NaBr cuando se opera a 185°C.

45 La figura 4 muestra el detalle de la curva de carga/descarga para la celda reportada en La figura 3 para el ciclo elegido arbitrariamente a las 196.6 h.

50 La figura 5 muestra el comportamiento cíclico de una segunda celda de bromuro de sodio/níquel construida de la misma manera que se informó en relación con La figura 3, excepto que se operó en un estado de carga más alto y una mayor profundidad de descarga.

Descripción detallada de la invención

55 La referencia en esta especificación a "una modalidad", "una realización" o un lenguaje similar significa que una característica, estructura o característica particular descrita en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las frases "en una realización", "en una realización" y un lenguaje similar a lo largo de esta especificación pueden, pero no necesariamente, se refieren a toda la misma realización. Además, mientras que la siguiente descripción se refiere a varias realizaciones y ejemplos de los diversos componentes y aspectos de la invención descrita, todas las realizaciones y ejemplos descritos deben considerarse, en todos los aspectos, como ilustrativos solamente y no como limitativos de ninguna manera.

60 Además, las características, estructuras o rasgos descritos de la invención se pueden combinar de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones. En la siguiente descripción, se proporcionan numerosos detalles específicos, tales como ejemplos de electrodos negativos de sodio adecuados, materiales de electrodo positivo, soluciones de electrolito líquido positivo, membrana de electrolito conductor de ion de sodio, etc., para proporcionar una comprensión completa de las realizaciones de la invención. Un experto habitual en la técnica pertinente reconocerá, sin embargo, que la invención puede ponerse en práctica sin uno o más de los detalles específicos, o con otros métodos,

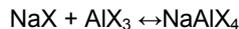
componentes, materiales, etc. En otros casos, las estructuras, materiales u operaciones bien conocidas no se muestran ni describen en detalle para evitar oscurecer los aspectos de la invención.

Como se indicó anteriormente, las celdas secundarias pueden descargarse y recargarse y esta especificación describe las disposiciones de las celdas y los métodos para ambos estados. Aunque el término "recarga" en sus diversas formas implica una segunda carga, un experto en la técnica entenderá que las discusiones sobre la recarga serían válidas para la primera carga o la carga inicial, y viceversa. Por lo tanto, para los fines de esta especificación, los términos "recargar", "recargar" y "recargable" serán intercambiables con los términos "carga", "cargado" y "recargable" respectivamente.

La invención divulgada se refiere a baterías de electrolito de sal fundida de sodio/haluro metálico que funcionan a temperaturas relativamente más bajas (<220°C) en comparación con los sistemas de baterías ZEBRA de cloruro de metal/sodio tradicionales que funcionan a temperaturas más altas (> 280°C). La batería de sodio/haluro metálico divulgada utiliza un electrodo negativo compuesto de sodio líquido, una membrana de electrolito sólido NaSICON para separar el electrodo negativo del electrodo positivo, un electrodo positivo compuesto por un haluro de metal de transición insoluble, preferiblemente un bromuro de metal (NiBr<sub>2</sub> o FeBr<sub>2</sub> o ZnBr<sub>2</sub> o una mezcla de dichos bromuros). Otra diferencia importante entre la batería descrita y el sistema de batería ZEBRA tradicional es que, a diferencia de las celdas de cloruro de sodio/metal que incluyen un electrolito secundario de tetracloroaluminato de sodio fundido (NaAlCl<sub>4</sub>) en la sección de electrodos positivos, la invención actualmente divulgada utiliza una mezcla eutéctica fundida de sales de haloaluminato de sodio.

Las sales de haloaluminato de sodio se seleccionan entre cloroaluminato de sodio (NaAlCl<sub>4</sub>), tetrabromoaluminato de sodio (NaAlBr<sub>4</sub>) y tetraiodoaluminato de sodio (NaAlI<sub>4</sub>). Para propósitos de designación, la fórmula de una mezcla eutéctica de dos compuestos descrita en este documento puede representarse como NaAlX'<sub>4-δ</sub>X"<sub>δ</sub>, donde X' y X" son dos halógenos diferentes seleccionados de Cl, Br e I, y 0 < δ < 4. Para propósitos de designación, la fórmula de una mezcla eutéctica de tres compuestos divulgada aquí puede representarse como NaAlX'<sub>4-δ-δ̄</sub>X"<sub>δ</sub>X"<sub>δ̄</sub>, donde X', X" y X"<sub>δ̄</sub> son tres halógenos diferentes seleccionados de Cl, Br e I, donde 0 < δ < 4, 0 < δ̄ < 4 y 0 < δ + δ̄ < 4.

Las sales de haloaluminato de sodio divulgadas en el presente documento pueden representarse como una relación de haluro de sodio y trihaluro de aluminio de la siguiente manera:



En el que X es un halógeno seleccionado de Cl, Br e I.

Cuando la proporción de NaX: AlX<sub>3</sub> es de 1:1, el haloaluminato de sodio se considera "neutro". Cuando hay un exceso de AlX<sub>3</sub>, la mezcla se considera "ácida". Cuando hay exceso de NaX, la mezcla se considera "básica".

Una ventaja de usar un haluro metálico, tal como bromuro de níquel, electrodo positivo en la invención actualmente divulgada, es la capacidad de realizar ciclos por periodos más largos debido a la mitigación de las dendritas observadas con el sistema de cloruro de metal (níquel) a temperaturas < 200°C. También la utilización de la membrana NaSICON, que se discute más adelante, que tiene una mejor conductividad a baja temperatura (< 200°C) que la β'-alumina permite lograr un comportamiento práctico de corriente/voltaje de la batería de bromuro de sodio y níquel de la invención divulgada.

La invención divulgada proporciona una celda secundaria de haluro de sodio-metal fundido que funciona a una temperatura de funcionamiento entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C. Si bien la celda descrita puede comprender cualquier componente adecuado, La figura 1 muestra una realización representativa en la que la celda 10 secundaria de sodio fundido comprende un compartimento 15 de electrodo negativo que incluye un electrodo 20 negativo de metal de sodio y un compartimento 25 de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo. El electrodo positivo incluye un colector 30 de corriente y un metal seleccionado de Ni, Zn y Fe dispuesto en un electrolito 35 positivo que comprende una mezcla eutéctica fundida de sales de haloaluminato de sodio (NaAlCl<sub>4</sub>, NaAlBr<sub>4</sub> y NaAlI<sub>4</sub>). Una membrana 40 de electrolito conductor de ion de sodio separa el electrodo negativo del electrodo positivo y el electrolito 35 positivo. La membrana 40 de electrolito conductor de ion de sodio separa un primer terminal 45 de un segundo terminal 50. Para proporcionar una mejor comprensión de la celda 10 descrita, a continuación, se proporciona una breve descripción de cómo funciona la celda. Después de esta discusión, cada uno de los componentes de la celda que se muestra en La figura 1 se discute con más detalle.

Volviendo ahora a la manera en que funciona la celda 10 secundaria de sodio fundido, la celda puede funcionar prácticamente de cualquier manera adecuada. En un ejemplo, La figura 1 ilustra que a medida que la celda 10 se descarga y los electrones (e<sup>-</sup>) fluyen desde el electrodo 20 negativo (por ejemplo, a través del primer terminal 45), el sodio se oxida del electrodo 20 negativo para formar iones de sodio (Na<sup>+</sup>). La figura 1 muestra que estos iones de sodio se transportan respectivamente desde el electrodo 20 negativo de sodio, a través de la membrana 40 conductora de ion de sodio, y al electrolito 35 positivo.

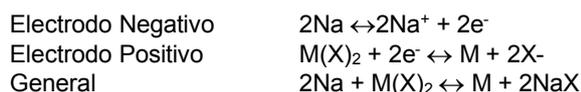
En un ejemplo contrastante, la figura 2 muestra que a medida que la celda 10 secundaria se recarga y los electrones ( $e^-$ ) fluyen al electrodo 20 negativo de sodio desde una fuente de energía externa (no mostrada), como un recargador, las reacciones químicas que ocurrió cuando la celda 10 se descargó (como se muestra en la figura 1) se invierte. Específicamente, la figura 2 muestra que a medida que la celda 10 se recarga, los iones de sodio ( $Na^+$ ) se transportan respectivamente desde el electrolito 35 positivo, a través de la membrana 40 del electrolito, y al electrodo 20 negativo, donde los iones de sodio se reducen para formar metal de sodio (Na).

Con referencia ahora a los diversos componentes de la celda 10, la celda, como se mencionó anteriormente, puede comprender un compartimiento 15 de electrodo negativo y un compartimiento 25 de electrodo positivo. A este respecto, los dos compartimientos pueden ser de cualquier forma adecuada y tener cualquiera otra característica adecuada que permite que la celda 10 funcione de acuerdo con lo previsto. A modo de ejemplo, el electrodo negativo y los compartimientos de electrodo positivo pueden ser tubulares, rectangulares o cualquier otra forma adecuada. Además, los dos compartimientos pueden tener cualquier relación espacial adecuada entre sí. Por ejemplo, mientras que La figura 2 muestra que el compartimiento de electrodo negativo 15 y el compartimiento 25 de electrodo positivo pueden estar adyacentes entre sí, en otras realizaciones (no mostradas), un compartimiento (por ejemplo, el compartimiento de electrodo negativo) está dispuesto, al menos parcialmente, en el otro compartimiento (por ejemplo, el compartimiento del electrodo positivo), mientras que los contenidos de los dos compartimientos permanecen separados por la membrana 40 del electrolito y cualquier otra pared compartimental.

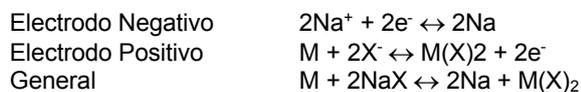
Con respecto al electrodo 20 negativo, la celda 10 puede comprender cualquier electrodo 20 negativo de sodio adecuado que permita que la celda 10 funcione (por ejemplo, se descargue y recargue) de acuerdo con lo previsto. Algunos ejemplos de materiales de electrodo negativos de sodio adecuados incluyen, pero no se limitan a, una muestra de sodio que es sustancialmente pura y una aleación de sodio que comprende cualquier otro material de electrodo negativo adecuado que contenga sodio. Sin embargo, en ciertas realizaciones, el electrodo negativo comprende o consiste en una cantidad de sodio que es sustancialmente puro. En tales realizaciones, debido a que el punto de fusión del sodio puro es de alrededor de  $98^\circ C$ , el electrodo negativo de sodio se fundirá por encima de esa temperatura.

Con respecto al colector 30 de corriente positivo, el compartimiento 25 de electrodo positivo puede comprender cualquier electrodo positivo adecuado que permita que la celda se cargue y se descargue de acuerdo con lo previsto. Por ejemplo, el electrodo positivo puede comprender virtualmente cualquier colector 30 de corriente en combinación con un metal, mostrado genéricamente como "M" en las figuras 1 y 2, en un electrolito 35 positivo que comprende una mezcla eutéctica fundida de sales de haloaluminato de sodio. En algunas realizaciones no limitativas, el metal ("M") se selecciona de Ni, Zn y Fe. En algunas realizaciones no limitativas, el colector de corriente positivo puede comprender un alambre, fieltro, placa, tubo, malla, espuma y/u otra configuración adecuada de colector de corriente.

En algunas realizaciones no limitantes, las reacciones que pueden ocurrir en el electrodo negativo y en el electrodo positivo y la reacción general a medida que se descarga la celda 10 pueden ocurrir como se ilustra a continuación:



En el que X es un halógeno seleccionado de Cl, Br e I. Además, algunos ejemplos de reacciones generales que pueden ocurrir en el electrodo negativo y en el electrodo positivo y la reacción general a medida que la celda 10 se carga (o se recarga) puede ocurrir como se ilustra a continuación:



Mientras que las reacciones anteriores muestran que M tiene un estado de oxidación divalente ( $M^{2+}$ ), el electrodo positivo puede comprender un metal que tiene un estado de oxidación monovalente, trivalente, tetravalente u otro estado.

Se ha encontrado que el electrolito 35 positivo que comprende una mezcla eutéctica fundida de sales de haloaluminato de sodio tiene una buena conductividad del ión de sodio que permite que la celda 10 funcione de acuerdo con lo previsto. Está previsto que el electrolito 35 positivo tenga una conductividad del ion sodio más alta que la membrana 40 de electrolito. La conductividad del sodio de la mezcla eutéctica fundida de sales de haloaluminato de sodio oscila entre aproximadamente 200 mS/cm y 500 mS/cm. La conductividad de NaSICON puede oscilar entre aproximadamente 80 y aproximadamente 220 mS/cm a temperaturas de funcionamiento de la celda entre  $150^\circ C$  y  $200^\circ C$ .

Con respecto a la membrana 40 del electrolito conductor de ion de sodio, la membrana puede comprender cualquier material adecuado que transporte selectivamente iones de sodio y permita que la celda 10 funcione con el electrodo negativo de sodio fundido y el electrolito positivo. En algunas realizaciones, la membrana de electrolito comprende un

material de tipo NaSICON (sodium Super Ion CONductive). En tales realizaciones, el material de tipo NaSICON puede comprender cualquier material de tipo NaSICON conocido o novedoso que sea adecuado para su uso con la celda 10 descrita. Algunos ejemplos no limitativos de composiciones de tipo NaSICON incluyen, pero no se limitan a,  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ,  $\text{Na}_{1+x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  (donde x se selecciona de 1.6 a 2.4), NaSICON dopado con Y ( $\text{Na}_{1+x+y}\text{Zr}_{2-y}\text{Y}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Y}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-y}$  (donde  $x = 2$ ,  $y = 0.12$ ), y NaSICON dopado con Fe ( $\text{Na}_3\text{Zr}_{2/3}\text{Fe}_{4/3}\text{P}_3\text{O}_{12}$ ). De hecho, en ciertas realizaciones, la membrana de tipo NaSICON comprende  $\text{Na}_3\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}_{12}$ . En otras realizaciones, la membrana de tipo NaSICON comprende un compuesto conocido o novedoso, una membrana de NaSICON con soporte cermet. En tales realizaciones, la membrana compuesta de NaSICON puede comprender cualquier componente adecuado, incluyendo, sin limitación, una capa porosa de NaSICON-cermet que comprende NiO/NaSICON o cualquier otra capa de cermet adecuada, y una capa densa de NaSICON. En otras realizaciones más, la membrana NaSICON comprende una cerámica monoclinica.

Cuando la membrana 40 de electrolito de la celda comprende un material de tipo NaSICON, el material de tipo NaSICON puede proporcionar a la celda 10 varias características beneficiosas. En un ejemplo, debido a que tales membranas transportan selectivamente iones de sodio, pero no permiten que el electrodo 20 negativo y el electrolito positivo se mezclen, estas membranas pueden ayudar a que la celda tenga una capacidad de desvanecimiento mínima y una vida útil relativamente estable a temperaturas ambiente.

Con referencia ahora a los terminales 45 y 50, la celda 10 puede comprender cualquier terminal adecuado que sea capaz de conectar eléctricamente la celda con un circuito externo, incluyendo sin limitación, a una o más celdas. A este respecto, los terminales pueden comprender cualquier material adecuado y cualquier forma adecuada de cualquier tamaño adecuado.

Además de los componentes mencionados anteriormente, la celda 10 puede comprender opcionalmente cualquier otro componente adecuado. A modo de ilustración no limitativa, La figura 2 muestra una realización en la que la celda 10 comprende un sistema de gestión de calor 55, 60. Los sistemas de gestión de calor independientes pueden asociarse con los compartimentos de electrodo negativo y electrodo positivo. Alternativamente, un solo sistema de gestión de calor puede disponerse en un solo compartimento o en el exterior de la celda 10 en general. En tales realizaciones, la celda puede comprender cualquier tipo adecuado de sistema de gestión de calor que sea capaz de mantener la celda dentro de un intervalo de temperatura de funcionamiento adecuado. Algunos ejemplos de dichos sistemas de control de calor incluyen, entre otros, un calentador, un enfriador, uno o más sensores de temperatura y circuitos de control de temperatura apropiados.

La celda 10 descrita puede funcionar a cualquier temperatura de funcionamiento adecuada. En otras palabras, a medida que la celda se descarga y/o se recarga, el electrodo negativo de sodio y el electrolito positivo pueden tener cualquier temperatura adecuada. Los compartimentos de los electrodos negativos y positivos pueden operar a temperaturas iguales o diferentes. De hecho, en algunas realizaciones, la celda funciona a una temperatura de operación que es tan alta como una temperatura seleccionada entre aproximadamente  $260^\circ\text{C}$ , aproximadamente  $240^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $220^\circ\text{C}$ . Además, en tales realizaciones, a medida que las funciones de la celda, la temperatura de los compartimentos de los electrodos negativos y/o positivos puede ser tan baja como una temperatura seleccionada de aproximadamente  $160^\circ\text{C}$ , aproximadamente  $170^\circ\text{C}$ , aproximadamente  $180^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $200^\circ\text{C}$ . De hecho, en algunas realizaciones, a medida que la celda funciona, la temperatura de los compartimentos de los electrodos negativos y/o positivos puede estar entre aproximadamente  $160^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $260^\circ\text{C}$ . En otras realizaciones, la celda funciona a una temperatura entre aproximadamente  $180^\circ\text{C}$  y aproximadamente  $220^\circ\text{C}$ . Sin embargo, en otras realizaciones, a medida que la celda funciona, la temperatura de los compartimentos del electrodo positivo y/o negativo es aproximadamente  $200^\circ\text{C} \pm$  aproximadamente  $10^\circ\text{C}$ .

En ciertas realizaciones, el intervalo de temperatura depende del punto de fusión del electrolito que se está utilizando. Por ejemplo, en una realización, la celda puede ser operada al menos  $10\text{-}20^\circ\text{C}$  por encima del punto de fusión del electrolito. Los electrolitos aumentan su conductividad a medida que aumenta la temperatura, por lo que no hay necesariamente un límite superior en lo que se refiere al electrolito. En una realización, por ejemplo, el sodio se funde a aproximadamente  $98^\circ\text{C}$  y un electrolito de  $\text{NaAlCl}_4$  tiene un punto de fusión de aproximadamente  $85^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, es posible operar una batería a una temperatura tan baja como  $100^\circ\text{C}$ .

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar diversas realizaciones dentro de, y aspectos del alcance de la presente invención. Estos se proporcionan solo a modo de ejemplo, y se entiende que los siguientes ejemplos no son completos ni exhaustivos de los muchos tipos de realizaciones de la presente invención que pueden prepararse de acuerdo con la presente invención.

#### Ejemplo 1

La construcción de la celda secundaria de bromuro de sodio-metal fundido utilizada en los ejemplos divulgados aquí puede ser la siguiente: una membrana de electrolito sólido NaSICON (Na Super Ionic Conductor) está sellada con vidrio a un tubo de vidrio (o tubo de alúmina) y se llena con metal sodio (electrodo negativo) en estado fundido. Una barra colectora de corriente de acero inoxidable o metal Ni o Mo se sumerge en el metal sodio para proporcionar

contacto eléctrico con el electrodo negativo. El tubo de vidrio se coloca dentro de otro vial de vidrio equipado con una tapa para sellar firmemente alrededor del tubo para colgarlo y mantenerlo en el espacio dentro del vial de vidrio.

5 Se coloca un electrodo positivo insoluble dentro del vial opuesto a la membrana NaSICON. El electrodo positivo insoluble se construye mezclando minuciosamente las partículas de metal de Ni con el polvo de NaBr, luego se presiona para formar gránulos. La porosidad del electrodo positivo está en el rango de 15 a 70% y preferiblemente está en el rango de 35 a 55%. Se utiliza un colector de corriente de níquel o carbono en forma de barra, malla u otra forma adecuada para proporcionar conexión eléctrica con el electrodo positivo. La capacidad teórica del electrodo positivo utilizado en el presente ejemplo basado en la cantidad inicial de NaBr es de aproximadamente 200 mAh. En una realización, la cantidad inicial de Ni puede ser 1.31 g y la cantidad inicial de NaBr puede ser 0.77 g.

10 La sección de electrodo positivo que contiene el electrolito de sal fundida se separa de la sección de electrodo negativo por una membrana de electrolito sólido NaSICON de 0.72 cm de diámetro (área activa a través de la cual se conducen los iones de Na) y 0.1 cm de espesor.

15 Ejemplo 2

Se colocan varias mezclas diferentes de electrolito de sal fundida de NaAlBr<sub>4</sub> + NaAlI<sub>4</sub> (o NaAlCl<sub>4</sub>) en el vial descrito en el Ejemplo 1, de manera que el electrodo positivo se sumerge dentro del electrolito. Este electrolito sirve para conducir iones de sodio desde el electrolito sólido a los sitios de reacción de bromuro de metal dentro del electrodo positivo. Los electrolitos de sal fundida de NaAlBr<sub>4</sub> + NaAlI<sub>4</sub> (o NaAlCl<sub>4</sub>) mixtos son de tipo eutéctico y se funden en el rango de temperatura de 150°C - 180°C, dependiendo de la composición de la mezcla. Estos puntos de fusión son más bajos que las sales individuales, como se muestra en la Tabla 1, a continuación. La Tabla 1 también muestra los puntos de fusión de tres mezclas diferentes con relaciones variables de NaAlBr<sub>4</sub> y NaAlI<sub>4</sub> junto con los compuestos individuales. Las composiciones ricas en NaAlBr<sub>4</sub> (composiciones 2 o 3) son preferibles para el funcionamiento de la presente batería. Específicamente, la composición 3 correspondiente a una composición de NaAlBr<sub>2.8</sub>I<sub>1.2</sub> hecha mezclando 35:35:15:15 de NaBr:AlBr<sub>3</sub>:NaI:AlI<sub>3</sub> con haluro de sodio en exceso (en una relación 3:1 de NaBr:NaI) mostrada en la fila 3 en la tabla siguiente se usó en el funcionamiento de la batería divulgada. Específicamente, se agregaron un exceso de 0.91 moles de NaBr y 0.39 moles de NaI por cada mol de NaAlBr<sub>2.8</sub>I<sub>1.2</sub> utilizado en el presente ejemplo.

Tabla 1

Composición	Punto de fusión °C
1. NaAlBr <sub>4</sub> (50:50 NaBr:AlBr <sub>3</sub> )	200
2. 70:30 NaAlBr <sub>4</sub> :NaAlI <sub>4</sub> (35:35:15:15 NaBr:AlBr <sub>3</sub> :NaI:AlI <sub>3</sub> )~ NaAlBr <sub>2.8</sub> I <sub>1.2</sub>	158
3. 70:30 NaAlBr <sub>4</sub> :NaAlI <sub>4</sub> (35:35:15:15 NaBr:AlBr <sub>3</sub> :NaI:AlI <sub>3</sub> ) + Exceso de NaX (en una relación de 3:1 de NaBr:NaI)	Mezcla bifásica con la fase líquida NaAlBr <sub>2.8</sub> I <sub>1.2</sub> correspondiente a 158°C (punto de fusión) y bromuro de sodio sólido y yoduro de sodio.
4. 70:30 NaAlBr <sub>3</sub> Cl:NaAlI <sub>3</sub> Cl (50:35:15 NaCl:AlBr <sub>3</sub> :AlI <sub>3</sub> ) + Exceso de NaCl	Mezcla de dos fases con la fase líquida NaAlBr <sub>1.5</sub> I <sub>1.5</sub> Cl correspondiente a 135°C (punto de fusión) y cloruro de sodio sólido.
5. 50:50 NaAlBr <sub>4</sub> :NaAlI <sub>4</sub> (25:25:25:25 NaBr:AlBr <sub>3</sub> :NaI:AlI <sub>3</sub> )	163
6. 50:50 NaBr: AlCl <sub>3</sub>	150
7. 48:52 NaI: AlCl <sub>3</sub>	85
8. 30:70 NaAlBr <sub>4</sub> :NaAlI <sub>4</sub> (15:15:35:35 NaBr:AlBr <sub>3</sub> :NaI:AlI <sub>3</sub> )	178
9. NaAlI <sub>4</sub> (50:50 NaI:AlI <sub>3</sub> )	235

35 El propósito de la adición del exceso de bromuro de sodio y yoduro de sodio es cinco veces:

[1] La solubilidad del haluro de níquel debe ser mínima en el electrolito de sal fundida para lograr una alta velocidad de carga y descarga del cátodo de haluro de níquel-níquel. La supersaturación del electrolito disminuye aún más la solubilidad del haluro de níquel y hace posible tener la rápida cinética del electrodo reversible en fase sólida de Ni a NiX<sub>2</sub> (NiBr<sub>2</sub> en el presente ejemplo) durante el proceso de carga/descarga.

40 [2] La utilización de una solución de haloaluminato de sodio neutro (donde la proporción de NaX: AlX<sub>3</sub> es de 1:1 independientemente de que haya halógenos solos o mixtos, por ejemplo, NaAlBr<sub>2.8</sub>I<sub>1.2</sub>) presenta riesgos porque aumenta la solubilidad del haluro de níquel sustancialmente en un ambiente ácido (es decir, deficiente en NaX) ya que el electrolito pierde sodio durante el proceso de carga. Aunque la solución puede ser neutral para comenzar, puede haber áreas locales en el electrolito que se vuelven ácidas. Esto conduciría a la pérdida de capacidad del cátodo debido a la expulsión del haluro de sodio (NaBr en el presente ejemplo) del cátodo después de su formación. La

solubilidad del haluro de níquel también es mayor en la solución ácida de haloaluminato de sodio. La adición de exceso de haluros de sodio al electrolito evita la expulsión de NaBr y NiBr<sub>2</sub> del cátodo.

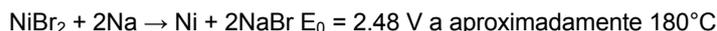
5 [3] Existe la posibilidad de que sea posible aumentar la capacidad de los cátodos mediante una sobrecarga. El exceso de haluros de Na en el electrolito permite que se formen nuevos haluros de níquel en el electrodo después de la sobrecarga. Esto ayuda a mantener la capacidad de retención de la batería del cátodo durante los ciclos prolongados.

10 [4] La batería ZEBRA utiliza un catolito de cloroaluminato de sodio casi neutro/ligeramente básico, mientras que la invención divulgada utiliza un electrolito "muy básico". Puede haber una diferencia sustancial entre la composición de la fase líquida en el electrolito neutro frente al electrolito básico con exceso de sales. Es posible que la diferencia en la composición de la fase líquida entre los dos tipos de electrolitos conduzca a un mejor rendimiento de la batería. A modo de ejemplo no limitativo, un electrolito ligeramente básico puede incluir un haluro de sodio de entre aproximadamente el 50.1% y el 53%. Un electrolito altamente básico puede ser uno donde el haluro de sodio es mayor que aproximadamente el 55% (por ejemplo, 55:45 NaX: AlX<sub>3</sub>). En una realización, el exceso de sal de haluro de sodio en una proporción de 70:30 (NaX:AlX<sub>3</sub>).

15 [5] Como se divulga en la publicación de los EE. UU. No. 2014/0170443A1, tener un exceso de haluro de sodio en el electrolito ofrecerá una protección contra la corrosión de la membrana NaSICON a mayor temperatura, lo que aumentará la duración de la operación de la batería. La estabilidad a alta temperatura de NaSICON en soluciones de NaX sigue el orden NaI > NaBr > NaCl.

### Ejemplo 3

25 Las reacciones de los electrodos en la celda secundaria de bromuro de sodio-metal fundido descritas en el Ejemplo 1 durante la carga/descarga para electrodos positivos de níquel-metal son las siguientes:



30 La celda se construye en un estado de descarga donde la composición inicial del electrodo positivo es Ni metal y bromuro de sodio. La celda contenía un electrolito positivo que comprendía una mezcla de 7:3 NaAlBr<sub>4</sub>:NaAlI<sub>4</sub> (35:35:15:15 NaBr:AlBr<sub>3</sub>:NaI:AlI<sub>3</sub> ~ NaAlBr<sub>2.8</sub>I<sub>1.2</sub>) que contenía exceso de NaBr. La figura 3 muestra el comportamiento de ciclo de la celda cuando se opera a 185°C. La celda se carga primero a una velocidad de C/10 (en base a la capacidad de 200 mAh del electrodo positivo) a un estado de carga (SOC) del 60% y luego se realiza un ciclo en el rango de estado de carga de 60 a 40% SOC (20% de profundidad de descarga). La velocidad C de carga y descarga aumenta progresivamente hasta que la celda realiza un ciclo a la velocidad C/3 correspondiente a una densidad de corriente de 100 mA por cm<sup>2</sup> de área de membrana NaSICON.

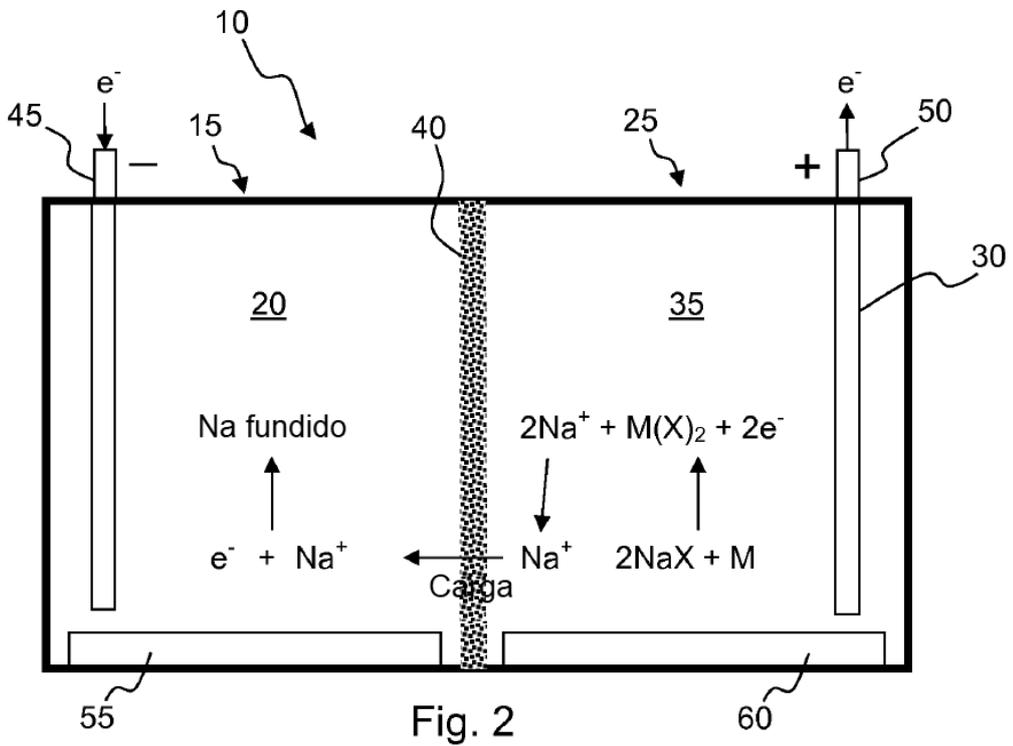
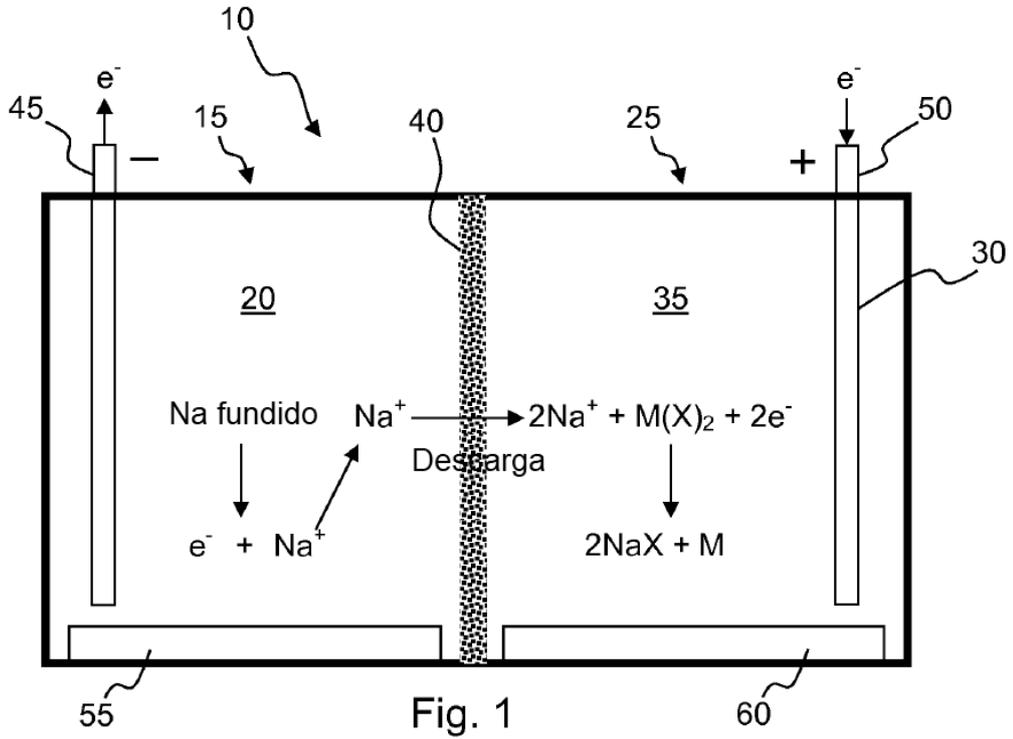
35 La figura 3 muestra que la celda se hizo funcionar a esta velocidad C/3 durante 100 ciclos. Después de 100 ciclos, la celda se sometió a un ciclo más amplio en un rango más amplio de estado de carga (SOC) de 60 a 20% a la misma densidad de corriente durante 91 ciclos más. La curva de carga/descarga detallada para el ciclo elegido arbitrariamente a las 196,6 h se muestra en La figura 4. El análisis de los datos de este ciclo muestra que una eficiencia colónica es de aproximadamente el 100% y una eficiencia energética del 83,1%. El promedio de resistencia específica del área (ASR) normalizada al área de la membrana para carga y descarga es de 2.3 V y 2.17 V respectivamente.

40 Se construyó una segunda celda de la misma manera descrita anteriormente, y se operó en un rango de estado de carga más alto (SOC) (90 - 10%), es decir, mayor profundidad de descarga (aproximadamente 80%) y los datos de los resultados operativos se muestran en la figura 5. La eficiencia de corriente de esta celda fue > 98% en los más de 93 ciclos que la celda ha operado, lo que indica una eficiencia columbica práctica. La eficiencia energética de ambas celdas de ejemplo fue superior al 80%.

50 Si bien se han ilustrado y descrito realizaciones y ejemplos específicos de la presente invención, se vienen a la mente numerosas modificaciones sin apartarse significativamente de la invención, y el alcance de la protección está limitado únicamente por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Una batería de sodio recargable que comprende:
- 5 un electrodo negativo que comprende sodio metálico en estado fundido;
- un electrodo positivo que comprende una mezcla de NaX y M; en el que X es un halógeno seleccionado de Cl, Br e I y M es un metal seleccionado Ni, Fe y Zn; en el que el electrodo positivo está dispuesto en un electrolito positivo de sal fundida mixta que comprende al menos dos sales que pueden representarse por la fórmula  $\text{NaAlX}'_{4-\delta}\text{X}''_{\delta}$ , donde  $0 < \delta < 4$ ; en el que X' y X'' son diferentes halógenos seleccionados de Cl, Br e I; y en el que el electrolito positivo comprende NaX adicional o una mezcla de compuestos de NaX; y
- 10 un electrolito sólido conductor de ion de sodio provisto entre el electrodo negativo y el electrodo positivo; en donde el NaX adicional o una mezcla de compuestos de NaX se agregan al electrolito positivo en una relación molar al electrolito positivo de sal fundida mezclada que varía de 1:1 a 3:1 de  $\text{NaX}:\text{NaAlX}'_{4-\delta}\text{X}''_{\delta}$ .
- 15 2. La batería de sodio recargable de la reivindicación 1, en donde el electrolito positivo de sal fundida mezclada comprende al menos dos sales de fórmula general  $\text{NaAlX}'_4$  y  $\text{NaAlX}''_4$  en varias relaciones molares.
- 20 3. La batería de sodio recargable de la reivindicación 2, en donde la relación molar de  $\text{NaAlX}'_4$  a  $\text{NaAlX}''_4$  está en el rango de 9:1 a 1:9 con valores  $\delta$  correspondientes de 0.4 a 3.6.
4. La batería recargable de cualquier reivindicación precedente, en la que el electrolito positivo de sal fundida mixta es un líquido fundido o una mezcla de dos fases; en el que el electrolito positivo de sal fundida mixta es predominantemente una fase líquida y el NaX adicional o mezcla de compuestos de NaX es una fase sólida.
- 25 5. La batería de sodio recargable de cualquier reivindicación precedente, en el que el electrolito positivo de sal fundida comprende  $\text{NaAlBr}_{2.8}1.2$ .
- 30 6. La batería de sodio recargable de cualquier reivindicación precedente, en el que el NaX comprende NaBr.
7. La batería de sodio recargable de la reivindicación 1, en donde el electrolito positivo de sal fundida mixta comprende al menos tres sales que pueden representarse por la fórmula  $\text{NaAlX}'_{4-\delta}\bar{\text{X}}''_{\delta}\text{X}'''_{\bar{\omega}}$ , donde X', X'' y X''' son tres halógenos diferentes seleccionados de Cl, Br e I, donde  $0 < \delta < 4$ ,  $0 < \bar{\omega} < 4$  y  $0 < \delta + \bar{\omega} < 4$ .
- 35 8. La batería de sodio recargable de la reivindicación 7, en la que el electrolito positivo de sal fundida mixta comprende  $\text{NaAlCl}_4$ ,  $\text{NaAlBr}_4$  y  $\text{NaAlI}_4$ , en varias relaciones molares.
9. La batería de sodio recargable de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que el NaX adicional o una mezcla de compuestos de NaX se agregan al electrolito positivo en una relación molar al electrolito positivo de sal fundida mixta que varía de 1:1 a 3:1  $\text{NaX}:\text{NaAlX}'_{4-\delta}\bar{\text{X}}''_{\delta}\text{X}'''_{\bar{\omega}}$ .
- 40 10. La batería recargable de la reivindicación 9, en la que el electrolito positivo de sal fundida mixta es un líquido fundido o una mezcla de dos fases en donde el electrolito positivo de sal fundida mezclada es predominantemente una fase líquida y el NaX adicional o mezcla de compuestos de NaX es una fase sólida.
- 45 11. La batería de sodio recargable de cualquier reivindicación precedente, en la que el electrolito sólido conductor de ión sodio comprende un material de electrolito NaSICON.
- 50 12. La batería de sodio recargable de cualquier reivindicación precedente, en la que la batería funciona a una temperatura en el rango de 160°C a 220°C.



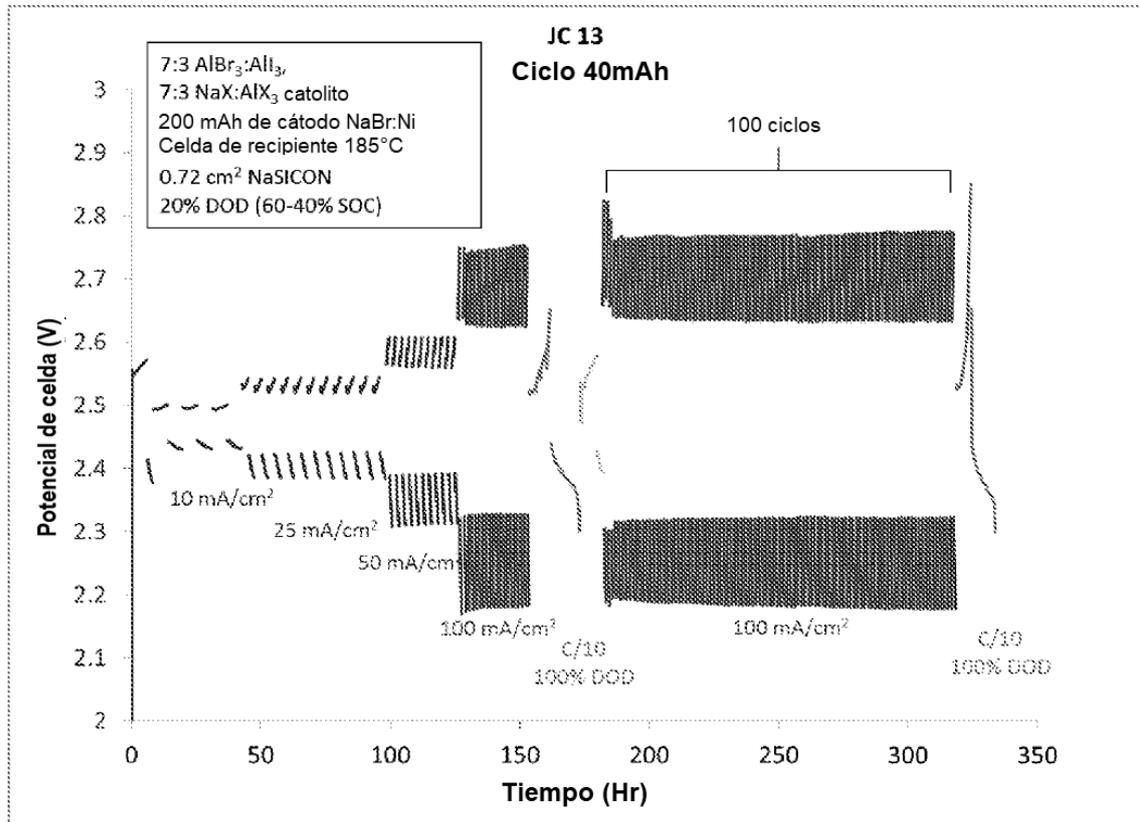


Fig. 3

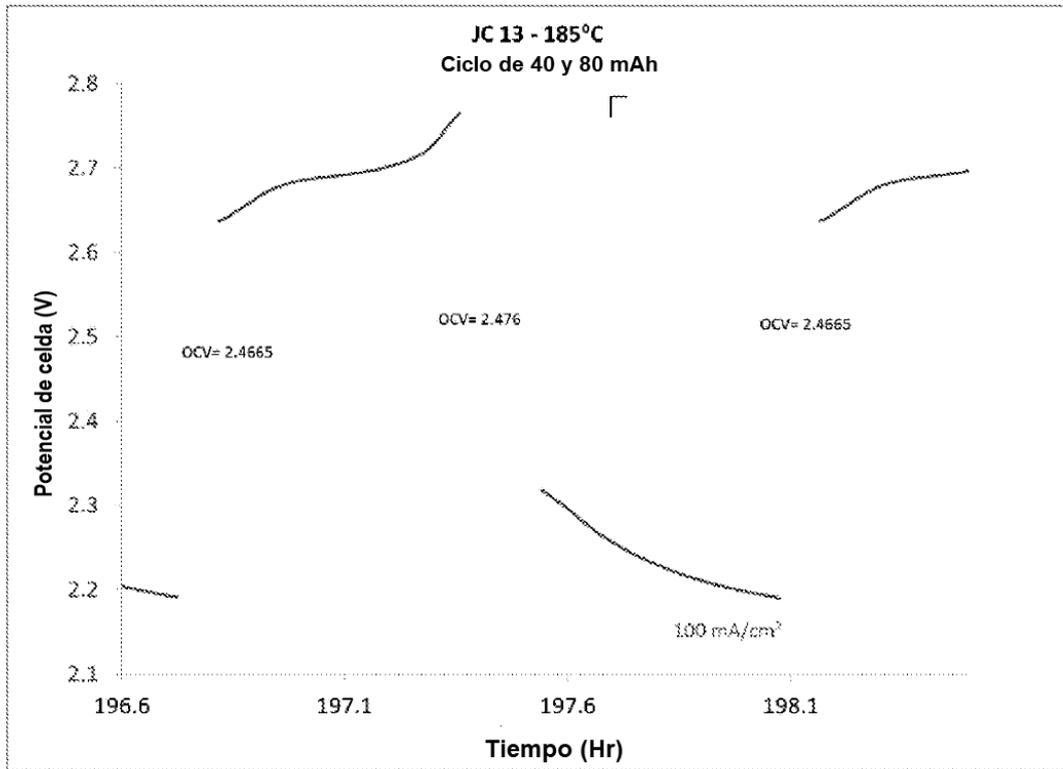


Fig. 4

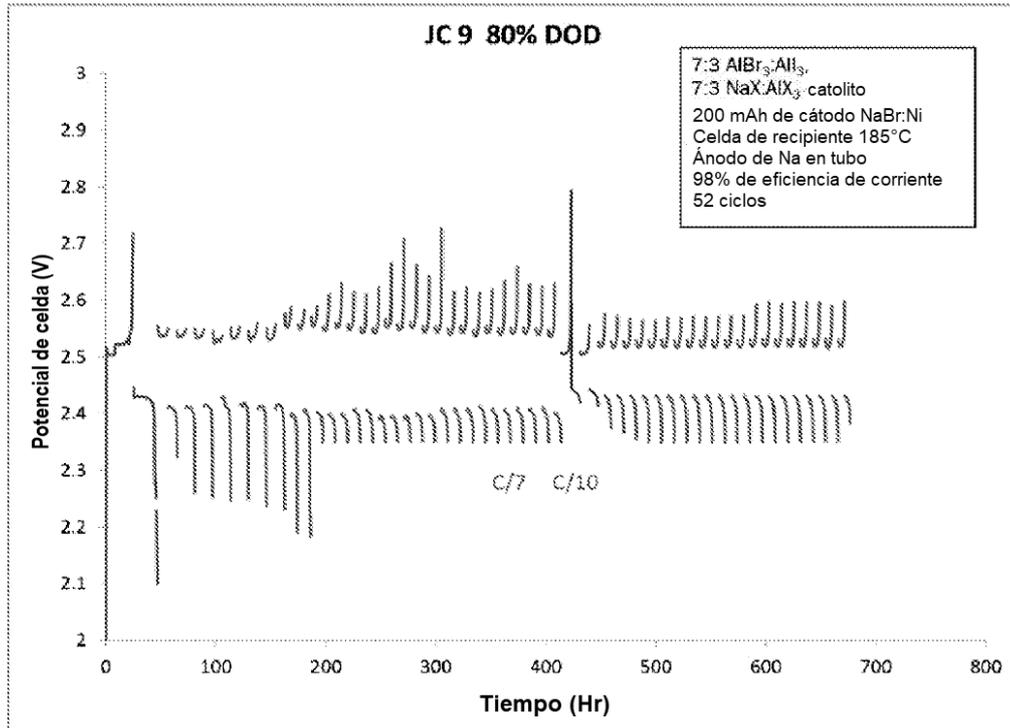


Fig. 5