

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 058**

51 Int. Cl.:

H01M 2/14	(2006.01) H01M 10/0569	(2010.01)
H01M 2/16	(2006.01) H01M 10/30	(2006.01)
H01M 2/26	(2006.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 4/40	(2006.01)	
H01M 4/52	(2010.01)	
H01M 10/054	(2010.01)	
H01M 10/0562	(2010.01)	
H01M 10/056	(2010.01)	
H01M 10/0567	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2010 PCT/US2010/055718**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2011 WO11057135**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2010 E 10829189 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2497133**

54 Título: **Celda secundaria a base de sodio en estado sólido que tiene un separador de cerámica conductor de ion de sodio**

30 Prioridad:

05.11.2009 US 258563 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOXLEY, CHETT;
COORS, WILLIAM GROVER y
WATKINS, JOHN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 712 058 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

Celda secundaria a base de sodio en estado sólido que tiene un separador de cerámica conductor de ion de sodio

La presente invención se refiere en general a baterías. Más particularmente, la presente invención proporciona una celda secundaria a base de sodio (o batería recargable) con una membrana de electrolito conductor de ion de sodio y un electrodo negativo que comprende metal de sodio, en cuyo caso la celda opera por debajo del punto de fusión del electrodo negativo de metal de sodio.

Antecedentes de la invención

Las baterías son dispositivos conocidos que se usan para almacenar y liberar energía eléctrica para una variedad de usos. A fin de producir energía eléctrica, las baterías normalmente convierten energía química directamente en energía eléctrica. Generalmente, una batería individual incluye una o más celdas galvanizadas, en cuyo caso cada una de las celdas está hecha de dos semi-celdas que están aisladas eléctricamente, excepto a través de un circuito externo. Durante la descarga ocurre una reducción electroquímica en el electrodo positivo de la celda, mientras que en el electrodo negativo de la celda ocurre una oxidación electroquímica. Mientras que el electrodo positivo y el electrodo negativo en la celda no se tocan físicamente entre sí, generalmente están conectados químicamente mediante uno o varios electrolitos conductores iónicamente y aislados eléctricamente que pueden encontrarse en estado sólido, estado líquido o en combinación de los mismos. Cuando se conecta un circuito externo o una carga a una terminal que se conecta con el electrodo negativo y a una terminal que se conecta con el electrodo positivo, la batería impulsa electrones a través del circuito externo mientras que los iones migran a través del electrolito.

Las baterías pueden clasificarse en una variedad de maneras. Por ejemplo, las baterías que se descargan completamente sólo una vez se denominan frecuentemente baterías primarias o celdas primarias. En contraste, las baterías que pueden descargarse y recargarse más de una vez se denominan frecuentemente baterías secundarias o celdas secundarias. La capacidad de una celda o batería de cargarse y descargarse múltiples veces depende de la eficiencia farádica de cada ciclo de carga y descarga.

Mientras que las baterías recargables a base de sodio pueden comprender una variedad de materiales y diseños, muchas baterías que requieren una alta eficiencia farádica emplean un separador de electrolito primario sólido. La ventaja principal de usar una membrana de electrolito primaria cerámica sólida es que la eficiencia farádica de la celda resultante puede aproximarse a 100%. En efecto, en casi todos los otros diseños de celda las soluciones de electrolito negativo y de electrolito positivo en la celda pueden entremezclarse con el tiempo y, de esa manera, causar una caída en la eficiencia farádica y una pérdida de la capacidad de la batería.

Los separadores de electrolito primarios usados en baterías de sodio que requieren una alta eficiencia farádica consisten frecuentemente en polímeros conductores de iones, materiales porosos infiltrados con líquidos o geles conductores de iones, o cerámicas densas. A este respecto, la mayoría, si no todas, las baterías de sodio recargables que se encuentran actualmente disponibles para aplicaciones comerciales comprenden un electrodo negativo de metal de sodio fundido, un separador de electrolito cerámico de β -alúmina de sodio, y un electrodo positivo fundido que pueden incluir un composite de azufre fundido y carbono (llamada celda de sodio/azufre), o NiCl_2 fundido, NaCl , FeCl_2 y/o NaAlCl_4 (llamada celda ZEBRA). Debido a que estas baterías recargables, a base de sodio, de alta temperatura, convencionales tienen densidades de energía específica relativamente altas y densidades de potencia solamente modestas, tales baterías recargables se usan normalmente en ciertas aplicaciones especificadas que requieren altas densidades de energía específica donde normalmente no se encuentran altas densidades de potencia, tales como en almacenamiento estacionario y suministros de potencia ininterrumpible.

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 electrolito cerámico de β -alúmina de sodio normalmente es más conductor y se humedece mejor por parte del sodio fundido a una temperatura en exceso de aproximadamente 270 °C y/o debido a que el electrodo positivo fundido normalmente requiere temperaturas relativamente altas (por ejemplo, temperaturas por encima de aproximadamente 170° o 180 °C) para mantenerse fundidas, muchas baterías recargables a base de sodio, convencionales, operan a temperaturas más altas de aproximadamente 270 °C (por ejemplo, por encima de 300 °C) y se someten a problemas significativos de manejo térmico y a problemas de sellado térmico. Por ejemplo, algunas baterías recargables a base de sodio pueden tener dificultad al disipar calor de las baterías o manteniendo el electrodo negativo y el electrodo positivo a las temperaturas de operación relativamente altas. En otro ejemplo, las temperaturas de operación relativamente altas de algunas baterías a base de sodio pueden crear problemas significativos de seguridad. En otro ejemplo más, las temperaturas de operación relativamente altas de algunas baterías a base de sodio requieren que los componentes de la batería sean resistentes y operables a tales temperaturas altas. Por consiguiente, tales componentes pueden ser relativamente caros. En otro ejemplo más, debido a que puede requerirse una cantidad relativamente grande de energía para calentar algunas baterías convencionales a base de sodio hasta las temperaturas de operación relativamente altas, tales baterías pueden ser caras para operar e ineficientes en energía.

Los beneficios de una batería a base de sodio que puede operar por debajo del punto de fusión del sodio son claros; sin embargo, se han encontrado nuevos retos técnicos. Por ejemplo, las baterías que usan sodio fundido frecuentemente

tienen el electrodo negativo de metal líquido en contacto directo con el separador de electrolito cerámico, lo cual hace obvia, de esta manera, la necesidad de un electrolito secundario. En contraste, cuando el electrodo negativo comprende metal de sodio sólido, se requiere un electrolito líquido secundario dispuesto entre el electrodo negativo sólido y el electrolito primario sólido. Cuando se recargan tales baterías secundarias a base de sodio y se reducen iones de sodio y chaparan el electrodo negativo, normalmente se forman dendritas de sodio entre el electrodo negativo y el separador de electrolito cerámico. En algunos casos, tales dendritas pueden penetrar el separador y causar la falla del separador. Por lo tanto, mientras que han sido propuestas baterías secundarias a base de sodio que operan a bajas temperaturas, también existen retos con tales baterías que incluyen aquellos mencionados previamente. Por consiguiente, sería una mejora en la técnica aumentar o incluso reemplazar ciertas baterías secundarias, a base de sodio, convencionales con otras baterías secundarias a base de sodio.

Breve resumen de la invención

La presente invención proporciona una celda secundaria base de sodio que es operable a temperaturas relativamente bajas. Más específicamente, la presente invención proporciona una celda secundaria que es operable por debajo del punto de fusión del metal de sodio. Mientras que la celda secundaria, a base de sodio, en estado sólido, descrita, puede comprender cualquier componente adecuado, en algunas implementaciones no limitantes la celda incluye un compartimiento de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo el cual se encuentra dispuesto en una solución no acuosa de electrolito negativo (o electrolito negativo); un compartimiento de electrodo positivo que incluyen electrodo positivo el cual se encuentra dispuesto en una solución de electrodo positivo (o electrolito positivo); y una membrana de electrolito conductor de ion de sodio que separa físicamente la solución de electrolito negativo de la solución de electrolito positivo.

El electrodo negativo comprende metal de sodio cuando la celda secundaria se carga al menos parcialmente. Para facilidad de referencia, el electrodo negativo puede ser referido a lo largo de la especificación como un electrodo negativo de sodio o un electrodo negativo de metal de sodio. Aquellos expertos en la técnica entenderán, no obstante, que, en un estado no cargado o completamente descargado, el electrodo negativo puede no contener metal de sodio. Las enseñanzas de esta invención incluyen un dispositivo y un procedimiento donde la celda secundaria es ensamblada en un estado descargado con una fuente de ion de sodio disponible para chapar en forma de metal de sodio sobre el electrodo negativo durante la carga inicial.

Generalmente, el electrodo negativo de sodio comprende una cantidad de metal de sodio que permanece en estado sólido a medida que opera la celda. A este respecto, el electrodo negativo de sodio puede comprender cualquier tipo adecuado de sodio que incluye, sin limitación, una muestra pura de sodio, una muestra impura de sodio y/o una aleación de sodio. De hecho, en algunas implementaciones no limitantes, el electrodo negativo comprende una muestra de sodio que es sustancialmente pura.

La solución no acuosa de electrolito negativo (o electrolito secundario) puede comprender cualquier electrolito adecuado que sea capaz de transportar iones de sodio, que sea compatible químicamente con los materiales del electrodo negativo y la membrana de electrolito conductora de sodio y que permita, de otra manera, que la célula funcione como se pretende. Algunos ejemplos no limitantes de soluciones de electrolito negativo adecuadas comprenden electrolitos orgánicos y líquidos iónicos. Sin embargo, se teoriza que debido a que ciertos líquidos iónicos tienen una conductividad iónica más alta que la membrana conductora de ion de sodio y/o debido a que algunos líquidos iónicos pueden actuar como un tensioactivo, tales líquidos iónicos pueden impedir la formación de dendritas sobre el electrodo negativo mejor que algunos electrolitos orgánicos. Por consiguiente, en algunas implementaciones no limitantes, la solución de electrolito negativo comprende un líquido iónico.

Mientras que el líquido iónico puede tener cualquier característica adecuada, en una forma de realización, el líquido iónico comprende generalmente uno o más cationes orgánicos asimétricos grandes y uno o más aniones inorgánicos. Adicionalmente, en algunas implementaciones no limitantes, el líquido iónico comprende cationes y/o aniones que pueden ser aromáticos, comprende una cola asimétrica y/o tiene una variedad de otras características químicas adecuadas. En otras formas de realización, el líquido iónico no es asimétrico al comparar el catión con el anión. El catión puede ser grande y el anión pequeño, o viceversa. Por ejemplo, en una forma de realización el líquido iónico es trietilsulfonio, en el cual todos los tres ligandos son iguales. Además, debido a que las colas de hidrocarburo de cadena larga tienden a incrementar la viscosidad del líquido iónico, lo cual reduce, por lo tanto, la conductividad iónica del líquido iónico, en algunas implementaciones no limitantes, los catiónicos en el líquido iónico comprenden grupos funcionales cortos. Por consiguiente, en algunas implementaciones no limitantes, el líquido iónico tiene una viscosidad relativamente baja y una conductividad iónica alta.

El electrodo positivo en el compartimiento de electrodo positivo puede comprender un alambre, fieltro, malla, placa, tubo u otra configuración adecuada de electrodo positivo. Los materiales de electrodo positivo comprenden níquel, oxihidróxido de níquel (NiOOH) (por ejemplo, cuando la celda está cargada al menos parcialmente), hidróxido de níquel (Ni(OH)₂) (por ejemplo, cuando la celda está descargada al menos parcialmente).

La solución de electrolito positivo en el compartimiento de electrodo positivo puede comprender cualquier material adecuado que sea capaz de conducir iones de sodio a y desde la membrana de electrolito y que, de otra manera, permita que la celda funcione como se pretende. Algunos ejemplos de materiales adecuados de electrolito positivo incluyen, pero

no se limitan a, hidróxido de sodio, agua, glicerina, bórax, fosfato de sodio, tetraborato de sodio decahidrato, metaborato de sodio tetrahidrato, ácido bórico, borohidruro de sodio, borato de sodio, fosfato de sodio, hidrofosfato de sodio, glicerina de sodio, carbonato de sodio, etileno, propileno, uno o más líquidos iónicos y cualquier combinación adecuada de los mismos. En efecto, en algunos ejemplos no limitantes, la solución de electrolito positivo comprende una solución acuosa de hidróxido de sodio. En otros más ejemplos no limitantes, la solución de electrolito positivo comprende tetraborato de sodio decahidrato disuelto en agua excesiva a una concentración de aproximadamente 50 % en peso $\pm$ 10 %.

La membrana de electrolito conductor de ion de sodio (o electrolito primario) puede comprender cualquier membrana (que se usa aquí para referirse a cualquier tipo adecuado de separador) que: transporta selectivamente iones de sodio, es estable a la temperatura de operación de la celda, es estable al contacto con el sistema no acuoso de electrolito negativo y la solución de electrolito positivo, es suficientemente conductora iónicamente a la temperatura de operación de la celda y, de otra manera, permite que la celda funcione como se pretende. En efecto, en algunas implementaciones no limitantes, la membrana de electrolito comprende una membrana de tipo NaSICON que es sustancialmente impermeable al agua. Por consiguiente, en tales implementaciones la membrana de electrolito impermeable al agua puede permitir que la solución de electrolito positivo comprenda una solución acuosa que reaccionaría violentamente si estuviera en contacto con el electrodo negativo de sodio.

Cuando la membrana de electrolito comprende una membrana de tipo NaSICON, la membrana puede comprender cualquier tipo adecuado de membrana tipo NaSICON, lo cual incluye sin limitación una membrana composite de NaSICON. A este respecto y por medio de ilustración no limitante, la membrana puede comprender cualquier membrana composite de NaSICON, conocida o nueva, que incluya una capa densa de NaSICON y una capa porosa de NaSICON, o una capa densa de NaSICON con una capa de cermet, tal como una capa de cermet de NiO/NaSICON.

La celda descrita puede operar a cualquier temperatura adecuada de operación que permita que el electrodo negativo permanezca en un estado sólido. En efecto, en algunos casos, la celda funciona (por ejemplo, se descarga y/o recarga) mientras la temperatura de la celda sea inferior a una temperatura seleccionada de aproximadamente 100 °C, alrededor de 98 °C, alrededor de 80 °C, alrededor de 60 °C, alrededor de 40 °C, alrededor de 30 °C, alrededor de 20 °C y alrededor de 10 °C. En efecto, en algunas implementaciones no limitantes, la celda funciona a una temperatura que se encuentra alrededor de 25 °C $\pm$ 10 °C.

Estas características y ventajas de la presente invención se volverán evidentes de manera más completa a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas, o podrán aprenderse mediante la práctica de la invención, tal como se describe de aquí en adelante.

Breve descripción de los dibujos

Para que se entienda fácilmente la manera en la cual se obtienen las características y ventajas antes expuestas, y otras, se suministrará una descripción más particular de la invención descrita antes por referencia a formas específicas de realización de la misma que se ilustran en los dibujos adjuntados. Entendiendo que los dibujos no están hechos a escala, que representan solamente algunas formas representativas de realización de la invención y, por lo tanto, que no deben ser considerados limitantes de su alcance, la invención se describirá y explicará con especificidad y detalle adicionales mediante el uso de dibujos acompañantes en los cuales:

la figura 1 representa un esquema de una forma representativa de realización de una celda secundaria a base de sodio en estado sólido, en cuyo caso la celda se encuentra en el proceso de descargarse;

la figura 2 representa un esquema de una forma representativa de realización de la celda secundaria a base de sodio en estado sólido, en cuyo caso la celda comprende un electrolito secundario líquido iónico no acuoso y la celda se encuentra en el proceso de recargarse;

la figura 3 representa una celda secundaria a base de sodio en estado sólido, en cuyo caso la celda está en el proceso de recargarse; y

la figura 4 representa un gráfico que representa la conductividad de la membrana a 90 °C usando una variedad de formas representativas de realización de soluciones adecuadas de electrolito positivo;

la figura 5 representa un gráfico, generado por ordenador, que ilustra resultados experimentales que muestran la respuesta actual de una forma representativa de realización de la celda secundaria a base de sodio en estado sólido que comprende un tubo de NaSICON y una solución de electrolito orgánico como el electrolito negativo; y

las figuras 6 y 7 representan cada una un gráfico generado por ordenador que ilustra resultados experimentales que muestran el potencial eléctrico medido de una forma diferente de realización de la celda secundaria a base de sodio en estado sólido durante un lapso extendido de tiempo.

Descripción detallada de la invención

La referencia a lo largo de esta especificación a "una forma de realización" o un lenguaje similar significa que un rasgo, estructura o característica particulares, descritos en conexión con la forma de realización, se incluyen en al menos una

forma de realización de la presente invención. Por lo tanto, la presencia de la frase "en una forma de realización" y lenguaje similar a lo largo de esta especificación, puede referirse, aunque no necesariamente, a la misma forma de realización. Adicionalmente, mientras que la siguiente descripción se refiere a varias formas de realización y a los ejemplos de los diversos componentes y aspectos de la invención descrita, todas las formas de realización y los ejemplos descritos han de considerarse en todos los aspectos sólo como ilustrativos y no como limitantes de ninguna manera.

Además, los rasgos, estructuras o características descritos de la invención pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más formas de realización. En la siguiente descripción se suministran numerosos detalles específicos tales como ejemplos de adecuados electrodos negativos, electrodos positivos, soluciones de electrolito negativo, soluciones de electrolito positivo, membrana de electrolito conductor de ion de sodio, etc., para proporcionar un entendimiento a fondo de las formas de realización de la invención. Alguien que tenga una habilidad ordinaria en la técnica relevante reconocerá, no obstante, que la invención puede ponerse en práctica sin uno o más de los detalles específicos o con otros procedimientos, componentes, materiales, etc. En otros ejemplos, no se muestran estructuras, materiales u operaciones bien conocidos o descritos detalladamente para impedir ocultar aspectos de la invención.

Tal como se ha enunciado antes, las celdas secundarias pueden descargarse y recargarse y esta especificación describe disposiciones de celdas y procedimientos para ambos estados. Aunque el término "recargar" en sus diversas formas implica una segunda carga, alguien experto en la técnica entenderá que las discusiones con respecto a la recarga serían válidas y aplicables a la primera carga, o carga inicial, y viceversa. Por lo tanto, para los propósitos de esta especificación, los términos "recarga", "recargado" y "recargable" serán intercambiables con los términos "carga" "cargado" y "cargable", respectivamente.

La presente invención proporciona una celda secundaria a base de sodio en estado sólido que es operable a temperaturas relativamente bajas. Más específicamente, la presente invención suministra una celda secundaria que es operable por debajo del punto de fusión del metal de sodio. Mientras que la celda secundaria a base de sodio puede comprender cualquier componente adecuado, la figura 1 muestra una forma representativa de realización en la cual la celda secundaria 10 a base de sodio comprende un compartimiento 15 de electrodo negativo que incluye un electrodo negativo 20 de metal de sodio dispuesto en una solución acuosa 25 de electrolito negativo; un compartimiento 30 de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo 35 que se encuentra dispuesto en una solución 40 de electrolito positivo; una membrana 45 de electrolito conductor de ion de sodio que separa el electrolito negativo del electrolito positivo; una primera terminal 50; y una segunda terminal 55. Para suministrar un mejor entendimiento de la celda 10 descrita, más adelante se proporciona una breve descripción de cómo funciona la celda. A continuación de esta discusión, se discute más detalladamente cada uno de los componentes de la celda mostrados en la figura 1.

Volviendo ahora a la manera en la cual funciona la celda secundaria 10 de sodio en estado sólido: la celda puede funcionar virtualmente de cualquier manera adecuada. En un ejemplo, la figura 1 ilustra que a medida que la celda 10 se descarga y los electrones (e^-) fluyen del electrodo negativo 20 (por ejemplo, por medio de la primera terminal 50), el sodio se oxida en el electrodo negativo 20 para formar iones de sodio (Na^+). La figura 1 muestra que estos iones de sodio se transportan respectivamente desde una superficie de interfaz 60 del electrodo negativo 20, a través del electrolito negativo 25, a través de la membrana 45 del electrolito conductor de ion de sodio, y al electrolito positivo 40.

En un ejemplo de contraste, la figura 2 muestra que a medida que se recarga la celda secundaria 10 a base de sodio en estado sólido y los electrones (e^-) fluyen al electrodo negativo 20 de sodio sólido (por ejemplo, por medio de la segunda terminal 55) desde una fuente externa de potencia (no mostrada), tal como un recargador, se revierten las reacciones químicas que hayan ocurrido cuando las células se descargaba (tal como se muestra en la figura 1). Específicamente, la figura 2 muestra que a medida que se recarga la celda 10, los iones de sodio (Na^+) se transportan respectivamente desde el electrolito positivo 40, a través de la membrana 45 de electrolito conductor de ion de sodio, a través del electrolito 25 no acuoso negativo y hacia el electrodo negativo 20, donde los iones de sodio se reducen y se chapan 65 en forma de metal de sodio sobre la superficie 60 de interfaz del electrodo.

En referencia ahora a los diversos componentes de la celda 10, la celda (como se ha mencionado antes) puede comprender un compartimiento 15 de electrodo negativo y un compartimiento 30 de electrodo positivo. A este respecto, los dos compartimientos pueden ser de cualquier forma adecuada y tener cualquier otra característica adecuada que permita que la célula 10 funcione como se pretende. A manera de ejemplo, el compartimiento de electrodo negativo y el compartimiento de electrodo positivo pueden ser, cada uno, tubulares, rectangulares o tener cualquier otra forma adecuada. Además, los dos compartimientos pueden tener cualquier relación espacial adecuada uno con respecto al otro. Por ejemplo, mientras la figura 2 muestra que el compartimiento 15 de electrodo negativo y el compartimiento 30 de electrodo positivo pueden ser adyacentes entre sí, en otras formas de realización (no mostradas), un compartimiento (por ejemplo, el compartimiento de electrodo negativo) se encuentra dispuesto, al menos parcialmente, dentro del otro compartimiento (por ejemplo, el compartimiento de electrodo positivo), mientras que el contenido de los dos compartimientos permanece separado por la membrana 45 de electrolito conductor de ion de sodio y cualesquiera otras paredes de compartimiento.

Con respecto al electrodo negativo 20 de metal de sodio, la pared 10 puede comprender cualquier electrodo negativo 20 de sodio adecuado que permita que la celda funcione (por ejemplo, descargarse y/o recargarse) como se pretende. Algunos ejemplos de materiales adecuados de electrodo negativo de sodio incluyen, pero no se limitan a, una muestra de sodio que es sustancialmente pura, una muestra de sodio impura y una aleación de sodio que comprende cualquier otro

material adecuado de electrodo negativo que contiene sodio. Dicho esto, en ciertas formas de realización en las cuales la celda se ensambla en un estado descargado usando sales de sodio en el electrolito positivo 40 y la celda se carga luego para mover iones de sodio a través de la membrana 45 de electrolito hacia el electrodo negativo, puede ocurrir una reducción electroquímica en el electrodo negativo, lo cual da lugar a un electrodo negativo que comprende o consiste en una cantidad de sodio que es sustancialmente pura cuando la celda se carga al menos parcialmente. En tales formas de realización, debido a que el punto de fusión del sodio puro es de alrededor de 98 °C, el electrodo negativo de sodio puede mantenerse por debajo de la temperatura a medida que la celda opera. Por supuesto, cuando el electrodo negativo de sodio comprende una aleación de sodio o un metal de sodio puro, el punto de fusión del electrodo negativo puede ser superior a 98 °C y la celda puede ser capaz de operar a una temperatura por encima de 98 °C sin fundir el electrodo negativo.

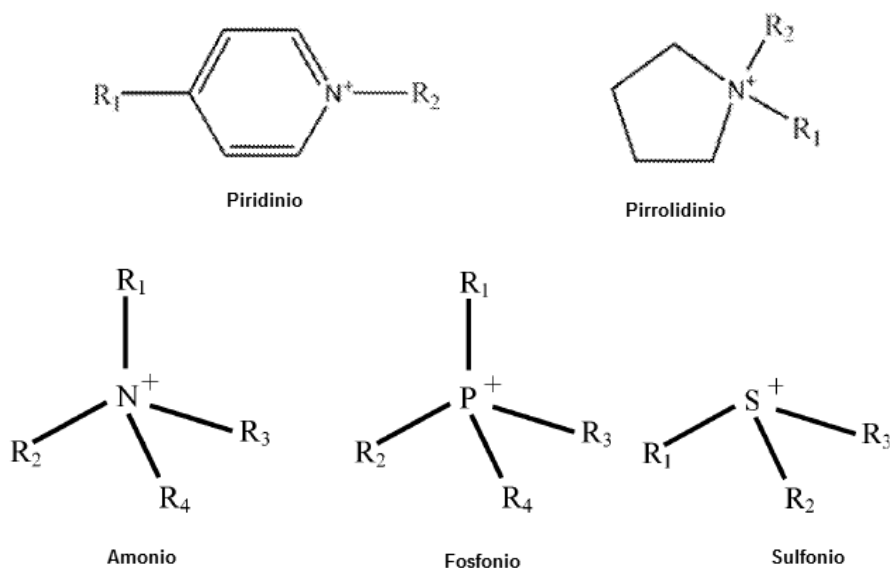
Con respecto a la solución no acuosa 25 de electrolito negativo (o electrolito secundario), el electrolito negativo puede comprender cualquier electrolito no acuoso adecuado que sea químicamente compatible (por ejemplo, que no reaccione químicamente) con los materiales del electrodo negativo 20 de metal de sodio y la membrana de electrolito 45 y que sea capaz de actuar como una interfaz para conducir iones de sodio (Na^+) entre el electrodo negativo y la membrana de electrolito. Algunos ejemplos no limitantes de electrolitos no acuosos negativos adecuados pueden incluir electrolitos orgánicos y líquidos iónicos.

Cuando la solución 25 de electrolito negativo comprende un electrolito orgánico, el electrolito negativo puede comprender cualquier electrolito orgánico que sea adecuado para usar con la celda secundaria a base de sodio en estado sólido. Algunos ejemplos no limitantes de electrolitos orgánicos adecuados pueden incluir carbonato de propileno, dimetoxietano, un compuesto a base de polisiloxano, una sal de sodio y/o un disolvente orgánico aprótico polar, tal como acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, metiletilcetona, sulfóxido de dimetilo y/o acetato de etilo.

Debe notarse que algunos electrolitos orgánicos pueden tener inconvenientes. En efecto, tal como se ilustra en la figura 3, cuando el electrolito negativo 25 comprende un electrolito orgánico 70, el electrolito orgánico puede permitir que los iones de sodio (Na^+) se reduzcan (por ejemplo, durante la recarga) de manera desigual sobre la superficie 60 de la interfaz y para formar dendritas 75 debido a las ligeras variaciones en el campo eléctrico a través del electrolito orgánico 70. Debido a que tales dendritas 75 pueden contactar eventualmente e incluso penetrar la membrana 45 de electrolito para causar fallo en la cerámica, en determinadas formas de realización se usan ciertos líquidos iónicos que pueden impedir el crecimiento de dendritas en lugar de los electrolitos orgánicos.

Cuando el electrolito 25 negativo no acuoso comprende un líquido iónico 80 (tal como se muestra en la figura 2), el líquido iónico puede comprender cualquier producto químico adecuado que sea compatible químicamente con los materiales del electrodo negativo 20 y la membrana de electrolito 45 y que tenga una alta conductividad iónica. Con respecto a esto, en algunas formas de realización, el líquido iónico comprende o consiste en un catión orgánico y un anión inorgánico.

Cuando el líquido iónico comprende un catión orgánico, el catión inorgánico puede tener cualquier característica adecuada que incluye, sin limitación, ser relativamente grande en tamaño. Algunos ejemplos de cationes orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, N-metoxietil-N-metil-pirrolidinio, butilmetil-pirrolidinio, propilmetil-pirrolidinio, trietil-sulfonio, dietilmetilsulfonio, dihidrobórato de etil-dimetil-amonio-(trimetilamónio), piridinio, pirrolidinio, amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, trisulfonio y compuestos de sulfonio, tal como se muestran más adelante.



- Los grupos sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 sobre el catión en el líquido iónico pueden tener cualquier característica adecuada. En efecto, en un ejemplo no limitante, al menos uno de los sustituyentes R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 es diferente de los otros sustituyentes de modo que el catión es asimétrico. En efecto, en algunas formas de realización, tres de cuatro sustituyentes cuaternarios son iguales. En otras formas de realización, no obstante, dos de cuatro sustituyentes cuaternarios son iguales. En otras formas de realización, todos los cuatro sustituyentes son diferentes unos de otros.
- En otro ejemplo no limitante, los grupos sustituyentes sobre el líquido iónico pueden comprender cualquier grupo químico adecuado. En efecto, en algunas formas de realización, R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 comprenden un grupo alquilo de C1 a C10, alqueniilo, alquinilo, éter, acetona o similar. En otras formas de realización, R_1 , R_2 , R_3 y/o R_4 comprenden un grupo alquilo de C1 a C5, alqueniilo, alquinilo, éter, acetona o similar. Más específicamente, en algunas formas de realización, el catión comprende un grupo funcional que es aromático, tal como fenilo. Al seleccionar el tamaño de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , es notable que las cadenas de carbono más largas tienden a disminuir la movilidad del ion y la conductividad y tienden a incrementar la viscosidad. Por lo tanto, en algunas formas de realización, tres de R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cortos y uno es largo. Las cadenas cortas pueden definirse porque contienen tres o menos carbonos. Ejemplos de un R_1 , R_2 , R_3 o R_4 corto pueden incluir cadenas de metilo, etilo, o propilo. Las cadenas largas o en definirse porque contienen más de tres carbonos.
- En otras formas de realización, dos sustituyentes son cortos, uno es medio y uno es largo. En otras formas de realización, todos los sustituyentes son diferentes, pero se seleccionan para proporcionar movilidad iónica y conductividad aceptables.
- En referencia ahora a los aniones inorgánicos que pueden encontrarse en el líquido iónico, el líquido iónico puede comprender cualquier anión inorgánico adecuado. En efecto, algunos ejemplos de aniones inorgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, tricloruro de aluminio ($AlCl_3^-$), hexafluorofosfato (PF_6^-), tetrafluoroborato (BF_4^-), trifluorometilsulfonato ($CF_3SO_3^-$), bis(trifluorometanosulfonil)imida ($(CF_3SO_2)_2N^-$), y/o cualquier otro anión adecuado. En una forma de realización, Cl^- u otros iones haluro pueden funcionar también como el anión. Otro anión adecuado puede incluir un ion perclorato. Además, mientras que los aniones pueden tener cualquier característica adecuada, en algunas formas de realización, los aniones en el líquido iónico son fluorados.
- Algunos ejemplos de líquidos iónicos adecuados 80 incluyen, pero no se limitan a, cloruro de metanosulfonilo tricloruro de aluminio, cloruro de amonio cuaternario sustituido con éter tricloruro de aluminio, n-butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometanosulfonil)imida, cloruro de bencildimetilpropilamonio tricloruro de aluminio, octilmetilimidazolio bis(trifluorometanosulfonil)imida, butilmetilpiridinio bis(trifluorometanosulfonil)imida, tetrafluoroborato de butilmetilpiridinio, cloruro de tributilmetilamonio tricloruro de aluminio, cualquier otro líquido iónico adecuado y/o cualquier combinación de tales aniones y cationes.
- El líquido iónico 80 puede tener cualquier característica adecuada que permita que sea químicamente compatible con el electrodo negativo 20 y la membrana 45 de electrolito y que tenga una conductividad iónica relativamente alta la cual, en algunas formas de realización, es superior a la conductividad iónica de la membrana 45 de electrolito. Por ejemplo, en una forma de realización, cuando una membrana de electrolito de tipo NaSICON separa la solución de electrolito negativo de la solución de electrolito positivo, la membrana de electrolito tiene una conductividad iónica más baja que la solución de electrolito negativo. En efecto, en algunas formas de realización, el líquido iónico en el estado líquido a presión estándar tiene poca presión de vapor, o ninguna, a presión estándar, tiene una viscosidad relativamente baja a presión estándar y/o se descompone antes de hervir altas temperaturas. Por consiguiente, en algunos casos, el líquido iónico puede ser designado como un líquido iónico a temperatura ambiente ("LITA") o un material fundido a temperatura ambiente. En algunas formas de realización, uno o más cationes y/o aniones en el líquido iónico son asimétricos.
- En adición a los componentes antes mencionados, en algunas formas de realización, el líquido iónico 80 incluye opcionalmente un aditivo orgánico o inorgánico que puede ayudar en la oxidación por reducción electroquímica de los iones de sodio. Mientras que el aditivo orgánico o inorgánico pueden funcionar de cualquier manera adecuada, en algunos casos la presencia de un aditivo incrementa el grado de disociación del ion de sodio en el líquido iónico. En cualquier caso, el líquido iónico puede comprender cualquier aditivo orgánico o inorgánico adecuado. A este respecto, algunos ejemplos de aditivos adecuados para el líquido iónico incluyen, sin limitación, un aditivo que: es ácido por naturaleza, comprende uno o más compuestos pequeños halogenados, comprende uno o más compuestos clorados, comprende un compuesto fluorado, comprende una sal a base de sodio y/o comprende cualquier otro aditivo adecuado o combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos de tales aditivos incluyen, sin limitación, ácido clorhídrico (HCl), cloruro de sulfonilo ($SOCl_2$), diclorometano (CH_2Cl_2), tetracloruro de carbono (CCl_4), y sales del ion trifluoroacetato (CF_3COO^-).
- Adicionalmente, algunos ejemplos no limitantes de aditivos de sal a base de sodio que pueden adicionarse al líquido iónico para incrementar el ion de sodio libre en el líquido iónico y de esta manera incrementar la conductividad de ion de sodio incluyen, pero no se limitan a, NaCl, NaI, NaBr, $NaClO_4$, o una sal de sodio similar.
- Cuando la celda 10 comprende el líquido iónico, el líquido iónico puede proveer la celda de una cantidad de características beneficiosas. En un ejemplo no limitante de tal característica beneficiosa, la figura 2 muestra que el líquido iónico 80 puede impedir el crecimiento de dendrito e incentivar a que se reduzcan los iones de sodio (Na^+) (por ejemplo, a medida que se recarga la celda 10) para formar un chapado o capa 65 sustancialmente lisa sobre el electrodo negativo 20. El líquido iónico puede desempeñar esta función de cualquier manera adecuada. En efecto, según una teoría no vinculante, se cree que los cationes grandes en el líquido iónico pueden actuar como tensioactivos que disminuyen la energía superficial en la superficie 60 de interfaz del electrodo negativo y, de esta manera, ayudan a que los iones de sodio sean chapados de manera uniforme sobre el electrodo negativo a medida que se recarga la celda. Según otra teoría no vinculante, se cree

que cuando el líquido iónico tiene una conductividad iónica más alta que la membrana de electrolito, el líquido iónico puede disminuir el gradiente de voltaje relativo la membrana de electrolito de una manera que causa que los iones de sodio se reduzcan y sean chapados sobre la superficie de interfaz del electrodo negativo.

5 En otro ejemplo de una característica ventajosa que puede suministrarse por el líquido iónico 80, cuando la conductividad iónica del líquido iónico es superior a la conductividad iónica de la membrana 45 de electrolito, el líquido iónico puede transportar fácilmente iones de sodio (Na^+) desde la membrana 45 de electrolito hacia el electrodo negativo 20. De esta manera, el líquido iónico puede impedir que la membrana de electrolito se recubra con metal de sodio a medida que funciona la celda 10.

10 A fin de funcionar como se pretende, el líquido iónico 80 puede tener cualquier nivel adecuado de conductividad de sodio. En algunas formas de realización, el líquido iónico tiene una conductividad de sodio que es superior a alrededor de 2×10^{-4} mS/cm. En otras formas de realización, el líquido iónico tiene una conductividad de sodio que es superior a alrededor de 4×10^{-4} mS/cm. En otras formas de realización, el líquido iónico tiene una conductividad de sodio que es superior a alrededor de 6×10^{-4} mS/cm. En otras formas de realización más, el líquido iónico tiene una conductividad que es superior a alrededor de 1×10^{-3} mS/cm. En otras formas de realización, el líquido iónico tiene una conductividad que es superior a
15 alrededor de 1×10^{-2} mS/cm. En algunas formas de realización, la conductividad se encuentra en un intervalo entre alrededor de 0.1 mS/cm a alrededor de 100 mS/cm a temperaturas desde 25 °C a 100 °C. A manera de ilustración no limitante, la tabla 1 muestra un cuadro que indica algunas conductividades representativas de AC (corriente alterna) de algunas conductividades no limitantes de AC para N-metoxietil-N-metil-pirrolidinio y bis(trifluorometano-sulfonyl)imida (llamados colectivamente "NM-NM-P"), propilmetil-pirrolidinio y bis(trifluorometano-sulfonyl)imida (llamados colectivamente "PMP"), butilmetil-pirrolidinio y bis(trifluorometano-sulfonyl)imida (llamados colectivamente "BMP"), y
20 dihidroborato de etil-dimetil-amonio-(trimetilamonio) y bis(trifluorometano-sulfonyl)imida (llamados colectivamente "Et3S").

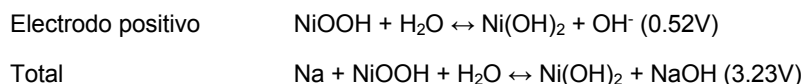
Tabla 1: Conductividades de AC de sistemas no limitantes de líquido iónico

Nombre de LI	Temp., °C	~1000/K	Resistividad, ohm-cm	Conductividad, mS/cm
NM-NM-P	30	3.3	373.2	2.7
	38	3.2	164.5	6.1
	73	2.9	79.3	12.6
PMP	30	3.3	287.9	3.5
	46	3.1	158.9	6.3
	66	2.9	208.9	4.8
BMP	30	3.3	130.9	7.6
	43	3.1	103.3	9.7
	65	2.9	58.8	17.0
Et3S	30	3.3	77.5	12.9
	48	3.1	39.9	25.0
	70	2.9	26.4	37.8

25 Con respecto ahora al electrodo positivo 35, la celda 10 puede comprender cualquier electrodo positivo adecuado que permita que la celda se cargue y se descargue como se pretende. Por ejemplo, el electrodo positivo puede comprender virtualmente cualquier material de electrodo positivo que haya sido usado exitosamente en un sistema de batería recargable a base de sodio en estado sólido. En algunas formas de realización, el electrodo positivo comprende un alambre, fieltro, placa, tubo, rejilla, espuma y/u otra configuración adecuada de electrodo positivo. El electrodo positivo comprende un material seleccionado de una espuma de níquel, hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) (por ejemplo, cuando la
30 celda se descarga al menos parcialmente), oxihidróxido de níquel (NiOOH) (por ejemplo, cuando la celda se carga al menos parcialmente).

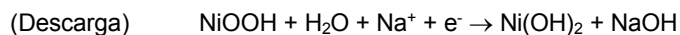
En algunas formas de realización no limitantes, donde el electrodo positivo 35 comprende un electrodo de oxihidróxido de níquel (NiOOH), el electrodo negativo 20 comprende sodio, y el electrolito positivo 40 (como se discute más adelante) comprende una solución acuosa, las reacciones que ocurren en el electrodo negativo y en el electrodo positivo y la
35 reacción total a medida que se descarga la celda 10 pueden ocurrir tal como se ilustra a continuación:





Por consiguiente, algunas formas de realización de la celda 10 descrita, al menos teóricamente, son capaces de producir hasta alrededor de 3.23V.

- 5 Además, a continuación, se muestran algunos ejemplos de reacciones que pueden ocurrir durante la descarga y la carga de una celda en la cual el electrodo positivo 35 comprende un oxihidróxido de níquel (NiOOH), el electrodo negativo 20 comprende sodio, y el electrolito positivo 40 (tal como se discute más adelante) comprende una solución acuosa:



- 10 Con respecto ahora a la solución de electrolito positivo 40, el electrolito positivo puede comprender cualquier material conductor de ion de sodio adecuado que permita que la celda 10 funcione como se pretende. Adicionalmente, en algunas formas de realización, el electrolito positivo tiene una conductividad de ion de sodio superior a la de la membrana 45 de electrolito (descrita más adelante). A manera de ilustración no limitante, la figura 4 representa un gráfico que representa la conductividad de una membrana de electrolito conductora de ion de sodio (por ejemplo, una membrana de NaSICON) a 90 °C para una variedad de formas de realización representativas de electrolitos positivos adecuados. En particular, para cada electrolito positivo mostrado en la figura 4, la figura 4 muestra la conductividad de membrana usando impedancia de AC (por ejemplo, la/la izquierda para cada electrolito positivo) e impedancia de DC a 50 mA/cm² (por ejemplo, la barra la derecha para cada electrolito positivo).

- 20 Algunos ejemplos de materiales adecuados en el electrolito positivo 40 incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de sodio, glicerina, agua, bórax, tetraborato de sodio decahidrato, metaborato de sodio tetrahidrato, silicato de sodio, ácido bórico, borohidruro de sodio, fosfato de sodio, hidrofosfato de sodio, glicerina de sodio, carbonato de sodio, etileno, propileno, un líquido iónico (como se ha discutido antes), otro líquido adecuado y cualquier combinación adecuada de los anteriores. A manera de ilustración, en algunas formas de realización, el electrolito positivo 40 comprende una o más de las siguientes soluciones: hidróxido de sodio y agua; hidróxido de sodio, bórax y agua; glicerina e hidróxido de sodio; glicerina, hidróxido de sodio y agua; glicerina y borax; tetraborato de sodio decahidrato y agua; y bórax y agua.

- 25 Los diversos ingredientes en el electrolito positivo 40 pueden tener cualquier concentración adecuada que permita que la celda 10 funcione tal como se pretende. Por ejemplo, en algunas formas de realización, el electrolito positivo comprende desde alrededor de 0 a alrededor de 50% (por ejemplo, entre alrededor de 4% y alrededor de 50%) de hidróxido de sodio, en peso: desde alrededor de 0 a alrededor de 96% de glicerina, en peso; desde alrededor de 0 a alrededor de 45% de bórax, en peso; desde alrededor de 0 a alrededor de 60% de tetraborato de sodio decahidrato, en peso (por ejemplo, entre alrededor de 40% y alrededor de 60%); y desde alrededor de 0 a alrededor de 93% de agua, en peso. A manera de ilustración no limitante, la tabla 2 (mostrada más adelante) proporciona algunos ejemplos no limitantes de soluciones adecuadas de electrolito positivo.

Tabla 2: Soluciones de electrolito positivo

50% Hidróxido de sodio y 50% agua (material de relleno)
15% Hidróxido de sodio, 28% glicerina, y 57% agua (material de relleno)
4% Hidróxido de sodio y 96% glicerina (material de relleno)
4% Hidróxido de sodio, 16% agua, y 80% glicerina (material de relleno)
45% Bórax y 55% glicerina (material de relleno)
40% Bórax y 60% agua (material de relleno)
7.5% Hidróxido de sodio y 92.5% agua (material de relleno)
35% Hidróxido de sodio y 65% agua (material de relleno)
15% Hidróxido de sodio y 85% agua (material de relleno)
15% Hidróxido de sodio 28% bórax, y 57% agua (material de relleno)
25% Hidróxido de sodio y 75% agua (material de relleno)
25% Hidróxido de sodio, 28% bórax, y 47% agua (material de relleno)
50% Tetraborato de sodio decahidrato, y 50% agua (material de relleno)

Mientras que en la tabla 2 se muestra que las soluciones de electrolito positivo 40 tienen concentraciones específicas, en otras formas de realización, las concentraciones del hidróxido de sodio, bórax, tetraborato de sodio decahidrato, y/o glicerina en tales soluciones puede modificarse, cada una, en $\pm 10\%$ en peso, y la concentración del material de relleno de agua o de glicerina puede cambiarse de manera acorde.

5 Como se ha mencionado previamente, la celda 10 comprende una membrana 45 de electrolito selectivo de ion de sodio (o electrolito primario). A este respecto, la membrana es selectiva para el transporte de iones de sodio y proporciona una barrera de permeación entre los líquidos de electrolito negativo 25 y electrolito positivo 40. Por lo tanto, los líquidos de electrolito negativo y electrolito positivo no necesitan ser iguales. Adicionalmente, una característica distintiva entre la membrana de electrolito (electrolito primario) y el electrolito negativo (o electrolito secundario) es que la membrana de electrolito conduce selectivamente iones de sodio, mientras que el electrolito negativo, que también conduce iones de sodio, también puede conducir cualquier diversidad de otros cationes, aniones y electrones.

15 La membrana 45 de electrolito conductor de ion de sodio puede comprender cualquier material adecuado que transporte selectivamente iones de sodio y permita que la celda 10 funcione con un electrolito positivo no acuoso o un electrolito positivo acuoso. En algunas formas de realización, la membrana de electrolito comprende un material de tipo NaSiCON (siglas de sodium Super Ion CONductive o conductor de ion súper de sodio). En tales formas de realización, el material de tipo NaSiCON puede comprender cualquier material conocido o nuevo de tipo NaSiCON que sea adecuado para usar con la celda 10 descrita. Algunos ejemplos adecuados de composiciones 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 reforzado con Y ($\text{Na}_{1+x}\text{Y}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_{2-y}\text{Y}_y\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-y}$ (donde x = 2, y = 0.12), y NaSiCON reforzado con Fe ($\text{Na}_3\text{Zr}_{2/3}\text{Fe}_{4/3}\text{P}_3\text{O}_{12}$). En efecto, en ciertas formas de realización, la membrana de tipo NaSiCON comprende $\text{Na}_3\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}_{12}$. En otras formas de realización, la membrana de tipo NaSiCON comprende un composite conocido o nuevo, una membrana de NaSiCON soportada en cermet. En tales formas de realización, la membrana de NaSiCON composite puede comprender cualquier componente adecuado, incluyendo, sin limitación, una capa porosa de NaSiCON-cermet que comprende NiO/NaSiCON cualquier otra capa de cermet adecuado, y una capa densa de NaSiCON. En otras formas de realización, membrana NaSiCON comprende una cerámica monoclinica.

30 Cuando la membrana 45 de electrolito de la celda comprende un material de tipo NaSiCON, el material de tipo NaSiCON puede proveer la celda 10 de varias características ventajosas. En un ejemplo, debido a que al material de tipo NaSiCON, en oposición a un separador de electrolito de cerámica de β -alúmina de sodio, son sustancialmente impermeables al agua, los materiales de tipo NaSiCON pueden permitir que la celda incluya un electrolito positivo, tal como un electrolito positivo acuoso, que de otra manera sería incompatible con el electrodo negativo 20 de sodio. Por lo tanto, el uso de una membrana de tipo NaSiCON en calidad de la membrana de electrolito puede permitir que la celda tenga un intervalo amplio de químicas de batería. Como otro ejemplo de una característica beneficiosa que puede asociarse con membrana de tipo NaSiCON, porque tales membranas transportan selectivamente iones de sodio, pero no permiten que se mezclen el electrolito negativo 25 y el electrolito positivo 40, tales membranas pueden ayudar a que la celda tenga mínima disipación de capacidad y tenga un tiempo de almacenamiento relativamente estable a temperaturas ambiente.

40 Cuando la celda 10 se carga completamente, la membrana 45 de electrolito puede estar dispuesta a cualquier distancia X (como se muestra en la figura 1) adecuada fuera de la superficie 60 de interfaz del electrodo negativo 20 de sodio. En efecto, en algunas formas de realización, la distancia X entre el electrodo negativo y la membrana de electrolito es inferior a una distancia seleccionadas de alrededor de 100 μm , alrededor de 80 μm , alrededor de 60 μm , alrededor de a 50 μm , alrededor de 30 μm , y alrededor de 20 μm . En efecto, en algunas formas de realización, cuando la celda se carga completamente, la distancia X entre el electrodo negativo y la membrana de electrolito es de alrededor de 50 $\mu\text{m} \pm$ alrededor de 15 μm . En alguna forma de realización, es mejor cuanto más pequeña sea la distancia entre la membrana y el electrodo. Puede ser deseable tener suficiente distancia para acomodar todos los iones de Na cuando la celda 10 se carga completamente y, por lo tanto, en una forma de realización, la distancia X será la mínima en ese momento de tiempo. Sin embargo, en un estado completamente descargado, la distancia será la mayor porque todo el Na habrá sido transferido al sitio del cátodo que, por supuesto, tiene que poder acomodar el cambio de volumen.

45 Con referencia ahora a las terminales 50 y 55 (mostradas en la figura 1), la celda 10 puede comprender cualquier terminal adecuada que sea capaz de conectar eléctricamente la celda con un circuito externo, incluyendo sin limitación una o más celdas. A este respecto, las terminales pueden comprender cualquier material adecuado y cualquier forma adecuada de cualquier tamaño adecuado.

50 Además de los componentes antes mencionados, la celda 10 puede comprender opcionalmente cualquier otro componente adecuado. A modo de ilustración no limitante, la figura 3 muestra una forma de realización en la cual la celda 10 comprende opcionalmente un sistema 85 de gestión de calor. En tales formas de realización, la celda puede comprender cualquier tipo adecuado de sistema de gestión de temperatura que sea capaz de mantener la celda dentro de un intervalo adecuado de temperatura de operación. Algunos ejemplos de tales sistemas de gestión de temperatura incluyen, pero no se limitan a, un refrigerador, uno o más sensores de temperatura y un circuito apropiado de control de temperatura.

60 La celda 10 descrita puede funcionar a cualquier temperatura adecuada de operación. En otras palabras, a medida que la celda se descarga y/o se recarga, el electrodo negativo de sodio puede tener cualquier temperatura adecuada que le permita permanecer sólido. En efecto, en algunas formas de realización, la celda funciona a una temperatura de operación

por debajo de alrededor de 100 °C. En otras formas de realización, la celda funciona a temperaturas de operación por debajo de alrededor de 98 °C. En otras formas de realización más, la celda funciona a temperaturas de operación por debajo de alrededor de 80 °C. En otras formas de realización, la celda funciona a temperaturas de operación por debajo de alrededor de 60 °C. En otras formas de realización, la celda funciona a temperaturas de operación inferiores a alrededor de 40 °C. En otras formas de realización, la celda funciona a temperaturas de operación inferiores a alrededor de 30 °C. En otras formas de realización, la celda funciona a temperaturas de operación inferiores a alrededor de 20 °C. Por ejemplo, en algunas formas de realización, la celda funciona a temperaturas de operación que se encuentran alrededor de 25 °C $\pm$ 10 °C.

En una forma de realización, la celda funciona a una temperatura de operación inferior a la temperatura de fusión de sodio. En otra forma de realización, la celda funciona a una temperatura de operación inferior a la temperatura de ebullición de un electrolito acuoso en la celda. Aquellos expertos en la técnica apreciarán que cuando el electrodo a base de sodio es una aleación de sodio, la celda puede funcionar a una temperatura de operación por debajo de la aleación de sodio. Adicionalmente, cuando la celda se presuriza, la temperatura de operación de la celda puede ser más alta. En una forma de realización, la celda puede funcionar a una temperatura inferior o igual a alrededor de 120 °C. En efecto, en algunas formas de realización, la temperatura de operación de la celda es tal que el electrodo negativo, o a base de sodio, se encuentra en forma sólida.

Además de las ventajas y características antes mencionadas de la celda 10 descrita, la celda puede tener varias otras características beneficiosas. En un ejemplo, la celda descrita puede impedir o prevenir el crecimiento de dendrito sobre el electrodo negativo 20 a medida que se recarga la celda. Por consiguiente, puede incrementarse la vida útil de la celda sobre algunas baterías convencionales, recargables a base de sodio. En otro ejemplo, la celda descrita puede funcionar a temperaturas de operación relativamente bajas. Como resultado, la celda puede requerir poca o ninguna energía para calentar y/o para disipar calor de la celda a medida que la celda funciona. Adicionalmente, debido a que la celda puede operar a una temperatura inferior a la de ciertas baterías convencionales recargables a base de sodio, la celda puede ser menos peligrosa para usar o manejar. En otro ejemplo más, debido a que la celda puede recargarse múltiples veces, no se liberan productos químicos peligrosos a medida que esta funciona y requiere menos energía térmica que algunas baterías convencionales, la celda puede ser relativamente ecológica.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar diversas formas de realización dentro del alcance de la presente invención. Estos se dan a manera de ejemplo solamente y se entiende que los siguientes ejemplos no son completos o exhaustivos de los muchos tipos de formas de realización de la presente invención que pueden prepararse de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1

En este ejemplo fue fabricada y ensayada una forma de realización de la celda 10 secundaria a base de sodio en estado sólido. A este respecto, el sistema incluyó un electrodo negativo 20 de sodio sólido, una membrana de electrolito 45 de NaSICON y un electrolito 25 negativo orgánico. Este sistema incluyó además una solución de ion de sodio entre el electrodo negativo de metal de sodio y la membrana de NaSICON, retirando de esta manera la reacción de $\text{Na}^+ + 1\text{e}^- \rightarrow \text{Na}^0$ de las superficies de NaSICON e impidiendo el contacto directo entre el sodio conductor eléctrico y la membrana de electrolito.

Un tubo de NaSICON con un extremo cerrado fue molido a superficie áspera sobre una muela con gravilla de 40 micras. Las dimensiones del tubo fueron de aproximadamente: 14.7 mm de diámetro externo con un grosor de pared de 1.4 mm. Un disco de NaSICON con diámetro de 2.5 cm, alrededor de 1 mm de grueso, fue pulido en su superficie hasta un terminado superficial de 0.33 micras. Ambas partes de NaSICON fueron secadas al vacío por una noche a alrededor de 450 °C y luego se llevaron a una caja de guantes llena de argón. La solución de electrolito orgánico fue triflato de sodio de 1 M en dimetoxietano con benzofenona. La solución tenía color púrpura profundo, lo que indicaba que estaba presente un radical libre cetilo y la solución estaba libre de agua. Todos los ensayos se realizaron en una caja de guantes llena de argón.

El tubo de NaSICON fue operado a un voltaje fijado de 0.25 V durante alrededor de 24 horas y luego se invirtió el voltaje. Como resultado, el sodio se transfirió desde afuera al interior del tubo. La respuesta de corriente medida para este procedimiento se muestra en la figura 5. Específicamente, la figura 5 muestra que la corriente inició a alrededor de 7.3 mA y aumentó lentamente a alrededor de 8.5 mA durante 24 horas. La solución de electrolito orgánico, la cual es muy volátil, fue refrescada después de alrededor de 26 horas. El ensayo se detuvo cuando se observó que el tubo se había agrietado en la región de interfaz de solución/gas/NaSICON. Los bordes agrietados interiores del tubo de NaSICON fueron decorados con metal de sodio, lo cual indicó que los dendritos de sodio penetraron el tubo ocasionando el fallo.

Este ejemplo demuestra la viabilidad de una celda secundaria a base de sodio en estado sólido que comprende un electrodo negativo de sodio metálico sólido, una membrana de electrolito primario de cerámica conductora de ion de sodio y una solución de electrolito negativo iónico no acuoso que se encuentra dispuesto entre el electrodo negativo y la membrana de electrolito.

Ejemplo 2

En un segundo ejemplo, las figuras 6 y 7 muestran algunos resultados experimentales no limitantes que indican el potencial eléctrico medido durante un lapso extendido de tiempo de dos formas de realización de la celda secundaria a base de sodio en estado sólido. A este respecto, las celdas usadas para obtener los resultados en ambas figuras comprendieron un electrodo negativo de metal de sodio sólido en contacto con un líquido iónico. Con respecto a los líquidos iónicos usados en las celdas, la celda usada para obtener los resultados mostrados en la figura 6 comprendió N-metoxietil-N-metil-pirrolidinio y bis(trifluorometano-sulfonil)imida de sodio, y la celda usada para obtener los resultados mostrados en la figura 7 comprendió propilmetil-pirrolidinio y bis(trifluorometano-sulfonil) imida. Adicionalmente, el electrolito negativo que contiene líquido iónico en ambas celdas estuvo en contacto con una membrana de NaSICON. Finalmente, en ambas celdas, el electrodo positivo comprendió un electrodo de malla de níquel dispuesto en un electrolito positivo que comprende una solución de hidróxido de sodio de alrededor de 50% en peso.

Los resultados experimentales mostrados en las figuras 6 y 7 ilustran que las formas de realización de la celda descrita son funcionales durante períodos extendidos de tiempo. En efecto, la figura 6 muestra los resultados para una celda que funcionó durante alrededor de 350 horas antes de que la celda comenzó a gotear.

REIVINDICACIONES

1. Una celda secundaria base de sodio que comprende:
 - un compartimiento de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo dispuesto en una solución de electrolito negativo, iónica, no acuosa, en cuyo caso el electrodo negativo se oxida electroquímicamente para liberar iones de sodio durante la descarga y reduce de modo electroquímico los iones de sodio a metal de sodio durante la carga;
 - un compartimiento de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo dispuesto en una solución de electrolito positivo; y
 - una membrana de electrolito conductor de ion de sodio que separa la solución de electrolito negativo de la solución de electrolito positivo, y
- en cuyo caso el electrodo negativo es sólido cuando la celda funciona;
- caracterizada porque el electrodo positivo comprende Ni, NiOOH y/o Ni(OH)₂.
2. La celda secundaria de la reivindicación 1, donde la celda funciona a una temperatura de operación inferior a alrededor de 100 °C; inferior a alrededor de 60 °C; o de alrededor de 25 °C ± 10 °C.
3. La celda secundaria de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la membrana de electrolito comprende un material de tipo NaSICON.
4. La celda secundaria de cualquier reivindicación anterior, donde la solución de electrolito negativo comprende un catión orgánico y un anión inorgánico; opcionalmente donde la solución de electrolito negativo comprende un catión orgánico asimétrico.
5. La celda secundaria de cualquier reivindicación anterior, donde la solución de electrolito negativo comprende un catión seleccionado de N-metoxietil-N-metil-pirrolidinio, butilmetilpirrolidinio, propilmetil-pirrolidinio, trietil-sulfonio, dietilmetilsulfonio, dihidroborato de etil-dimetil-amonio-(trimetilamonio), piridinio, pirrolidinio, amonio cuaternario, fosfonio cuaternario, trisulfonio y sulfonio.
6. La celda secundaria de cualquier reivindicación anterior, donde la solución de electrolito negativo iónico comprende un anión seleccionado de tricloruro de aluminio hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, y bis(trifluorometano-sulfonil)imida; opcionalmente donde el anión comprende bis(trifluorometano-sulfonil)imida.
7. La celda secundaria de cualquier reivindicación anterior, donde la solución de electrolito positivo comprende una combinación de sustancias seleccionadas de agua, hidróxido de sodio, silicato de sodio, glicerina, bórax, metaborato de sodio tetrahidrato, tetraborato de sodio decahidrato, ácido bórico, borohidruro de sodio, borato de sodio, fosfato de sodio, hidrofosfato de sodio, glicerina de sodio, carbonato de sodio, etileno y propileno.
8. La celda secundaria de cualquier reivindicación anterior, donde el electrodo negativo comprende metal de sodio cuando la celda secundaria se carga al menos parcialmente; opcionalmente donde el electrodo negativo y la membrana de electrolito están separados a una distancia de menos de alrededor de 100 µm cuando la celda se carga completamente.
9. La celda secundaria de cualquier reivindicación anterior donde el electrodo negativo comprende metal de sodio cuando la celda secundaria se carga al menos parcialmente; donde la membrana de electrolito conductor de ion de sodio es una membrana de electrolito de tipo NaSICON; y donde la celda funciona a una temperatura de operación inferior a alrededor de 100 °C, y donde el electrodo negativo y la membrana de electrolito están separados por una distancia de menos de alrededor de 100 µm cuando la celda se carga completamente.
10. La celda secundaria de cualquier reivindicación anterior, donde la solución de electrolito negativo comprende además un aditivo seleccionado de un compuesto halogenado y una sal de sodio.
11. La celda secundaria de la reivindicación 10, donde el compuesto halogenado se selecciona de ácido clorhídrico, cloruro de sulfonilo, diclorometano, tetracloruro de carbono y una sal de un ion trifluoroacetato.
12. La celda secundaria de la reivindicación 9, donde la membrana de electrolito tiene una conductividad iónica más baja que la solución de electrolito negativo.
13. Un procedimiento para proporcionar potencial eléctrico a partir de una celda secundaria a base de sodio y el procedimiento comprende:
 - proporcionar una celda secundaria a base de sodio que comprende:
 - un compartimiento de electrodo negativo que comprende un electrodo negativo dispuesto en una solución de electrolito negativo no acuoso, iónico, donde el electrodo negativo se oxida de modo electroquímico para liberar iones de sodio durante la descarga y reduce de modo electroquímico los iones de sodio en metal de sodio durante la carga;

un compartimiento de electrodo positivo que comprende un electrodo positivo dispuesto en una solución de electrolito positivo, donde el electrodo positivo comprende Ni, NiOOH, y/o Ni(OH)₂; y

una membrana de electrolito conductor de ion de sodio que separa la solución de electrolito negativo de la solución de electrolito positivo, donde la membrana de electrolito tiene una conductividad iónica más baja que la de la solución de electrolito negativo;

mantener una temperatura de operación de la celda por debajo del punto de fusión del electrodo negativo; y

conectar un circuito externo a la celda de modo que el electrodo negativo se oxide para liberar los iones de sodio y

permitir que la celda descargue electricidad.

14. El procedimiento de la reivindicación 13, donde la celda funciona cuando la temperatura de operación se encuentra alrededor de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

15. El procedimiento de la reivindicación 13 que comprende además cargar la celda pasando un potencial eléctrico entre el electrodo negativo y el electrodo positivo para causar que al menos una porción de los iones de sodio sea chapada sobre el electrodo negativo; donde, opcionalmente, la solución de electrolito negativo impida la formación de dendrito sobre el electrodo negativo a medida que se carga la celda.

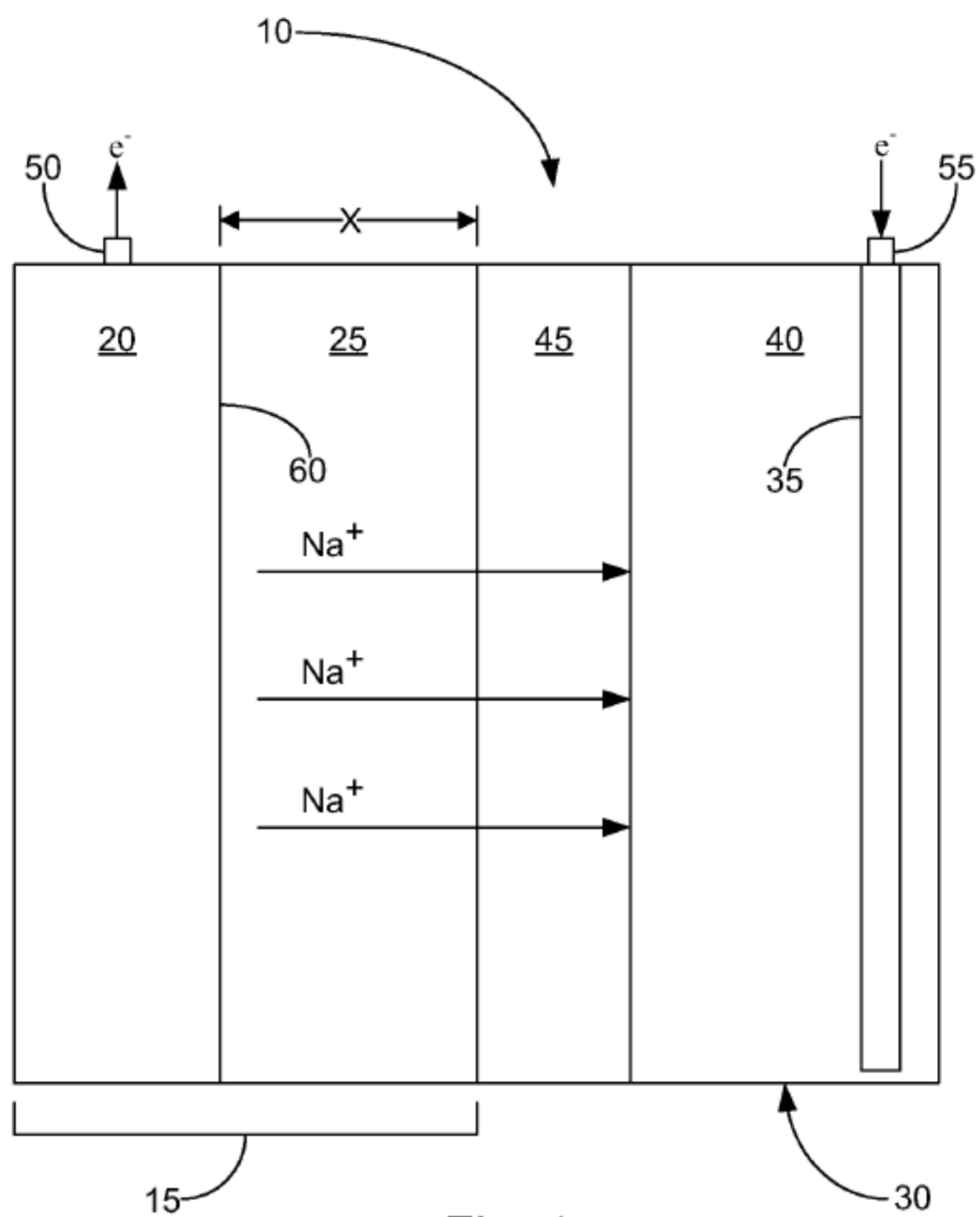


Fig. 1

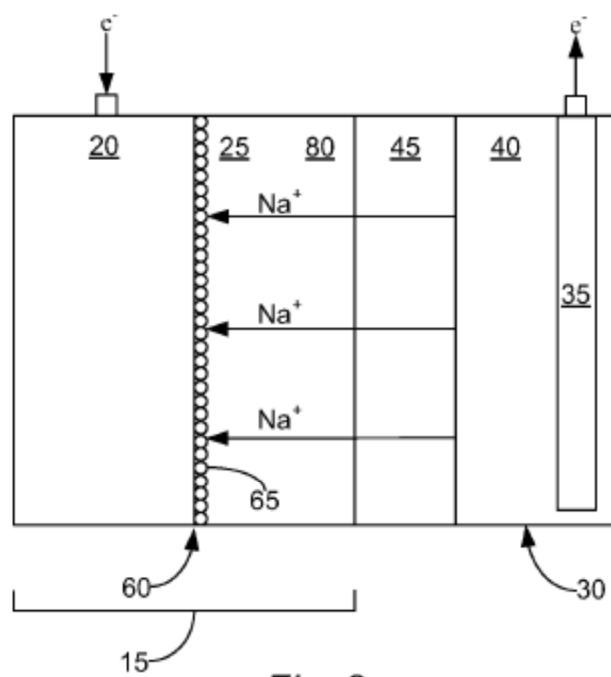


Fig. 2

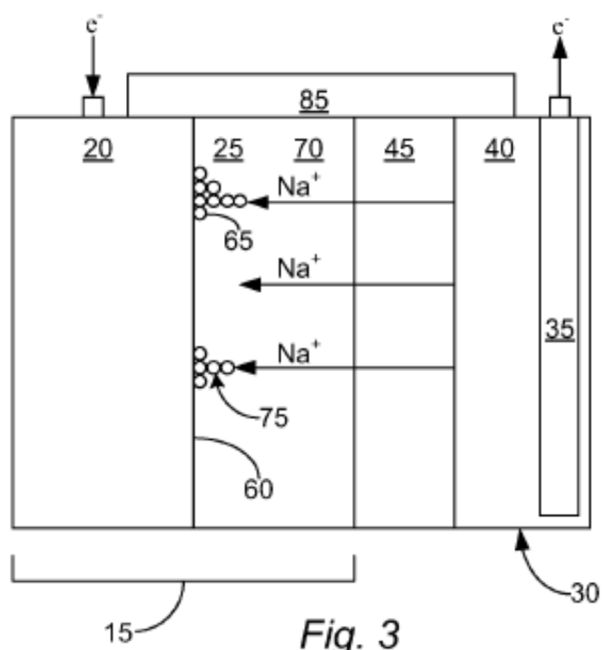


Fig. 3

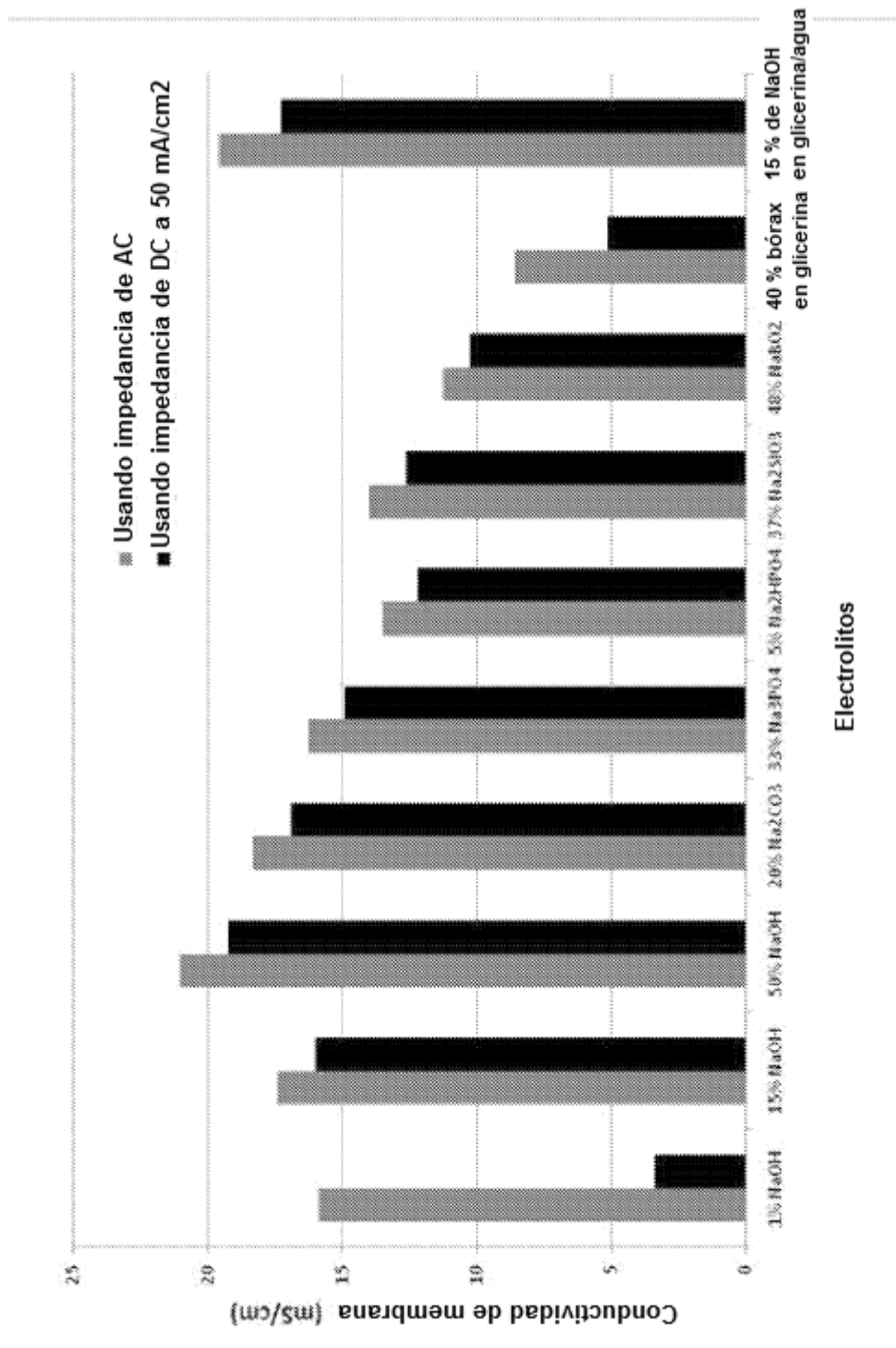
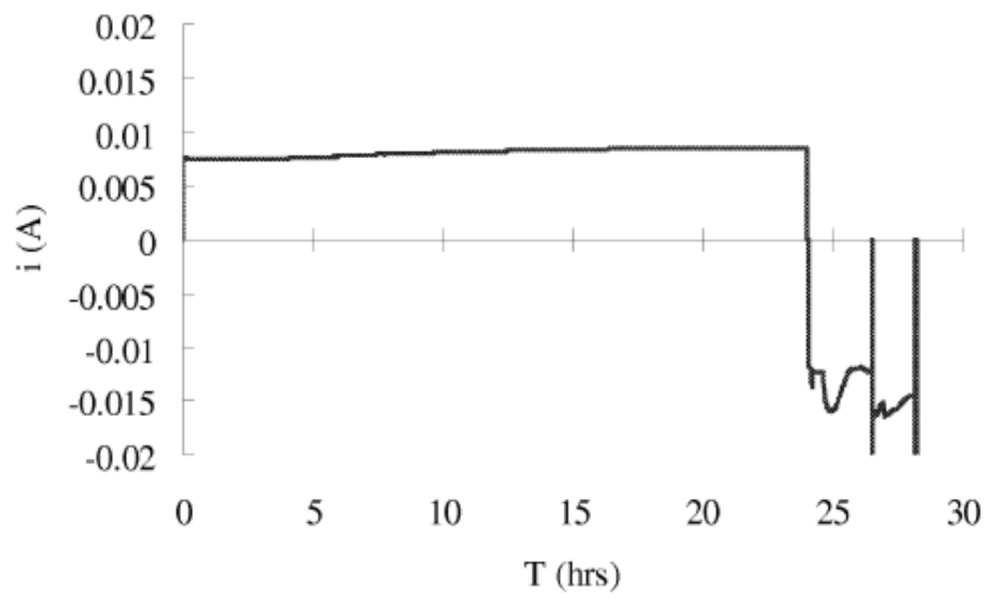


Fig. 4

*Fig. 5*

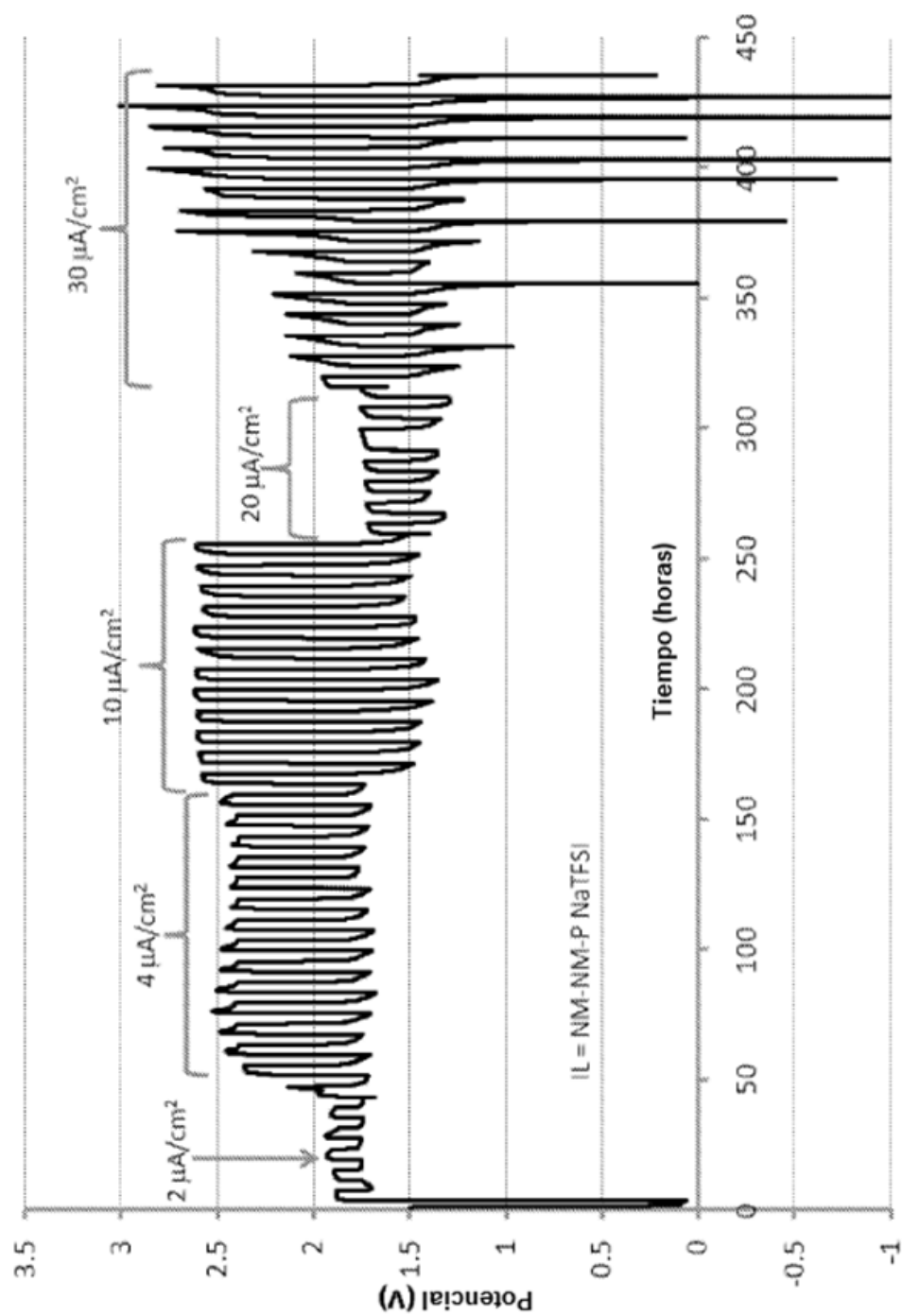


Fig. 6

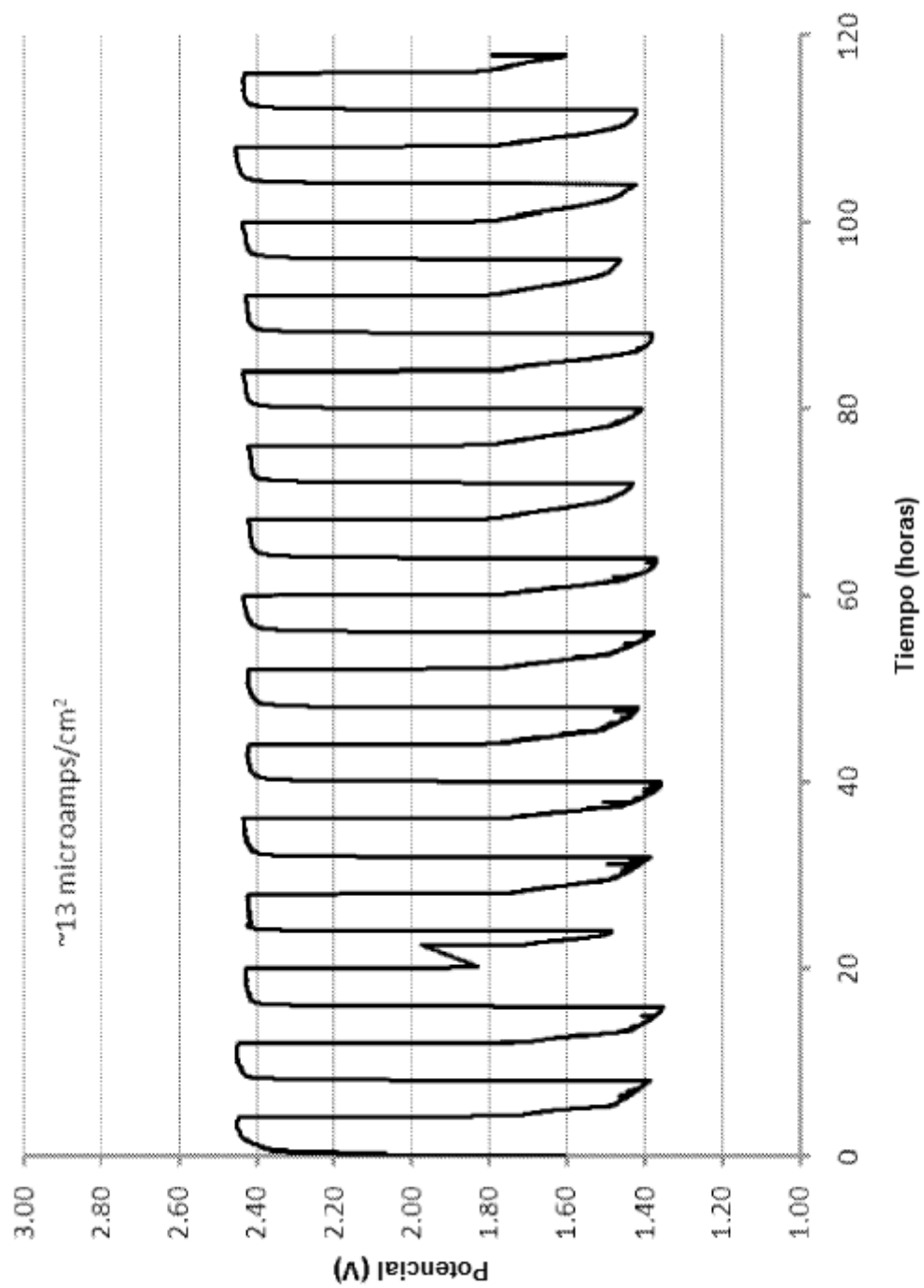


Fig. 7