



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 788 396

61 Int. Cl.:

H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/24 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 06.02.2014 E 18206589 (6)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 25.03.2020 EP 3462531
 - (54) Título: Batería que comprende un ánodo de hierro recubierto y rendimiento mejorado
 - (30) Prioridad:

06.02.2013 US 201361761312 P 14.01.2014 US 201461927304 P 14.01.2014 US 201461927291 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **21.10.2020**

(73) Titular/es:

ENCELL TECHNOLOGY, INC. (100.0%) 12887 US Highway 441 Alachua, FL 32615-8503, US

(72) Inventor/es:

OGG, RANDY GENE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Batería que comprende un ánodo de hierro recubierto y rendimiento mejorado

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 La presente invención se encuentra en el campo técnico de los dispositivos de almacenamiento de energía. Más particularmente, la presente invención está en el campo técnico de las baterías recargables que usan un ánodo de hierro

Estado de la técnica

20

35

50

Los electrodos de hierro se han utilizado en baterías de almacenamiento de energía y otros dispositivos durante más de cien años. Los electrodos de hierro a menudo se combinan con un cátodo de base de níquel para formar una batería de níquel-hierro. La batería de níquel-hierro (batería de Ni-Fe) es una batería recargable que tiene un cátodo de óxido e hidróxido de níquel (III) y un ánodo de hierro, con un electrolito como el hidróxido de potasio. Los materiales activos se mantienen en tubos de acero niquelados o en bolsas perforadas. Es una batería muy robusta que tolera el uso indebido (sobrecarga, sobrecarga y cortocircuito) y puede tener una vida útil muy larga, incluso si se la trata de esa manera. A menudo se usa en situaciones de respaldo donde puede cargarse continuamente y puede durar más de 20 años. Sin embargo, debido a su baja energía específica, poca retención de carga y alto coste de fabricación, otros tipos de baterías recargables han desplazado la batería de níquel-hierro en la mayoría de las aplicaciones.

La capacidad de estas baterías para sobrevivir a los ciclos frecuentes se debe a la baja solubilidad de los reactivos en el electrolito. La formación de hierro metálico durante la carga es lenta debido a la baja solubilidad del hidróxido ferroso. Mientras que la lenta formación de cristales de hierro conserva los electrodos, también limita el rendimiento de alta velocidad. Estas celdas se cargan lentamente y solo pueden descargarse lentamente. Las celdas de níquel-hierro no deben cargarse con un suministro de voltaje constante, ya que pueden dañarse por el escape térmico. El voltaje interno de la celda cae a medida que comienza el gaseado, elevando la temperatura, lo que aumenta la corriente consumida y aumenta aún más el gaseamiento y la temperatura.

Sin embargo, la industria se vería muy favorecida por una batería de este tipo, por ejemplo, una batería de Ni-Fe o Mn-Fe, que muestra un rendimiento mejorado. De este modo se aumentarían los usos. Una batería con un ánodo de hierro con eficiencia mejorada, retención de carga y vida útil del ciclo sería muy bienvenida.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una con una batería que tiene un ánodo de hierro, por ejemplo, una batería de Ni-30 Fe, que tiene características de rendimiento mejoradas. La batería utiliza un electrolito y/o separador de batería en particular. Las características resultantes de la eficiencia, la retención de carga y la vida útil se mejoran mucho con respecto a dichas baterías de ánodo de hierro en la técnica anterior.

Entre otros factores, se ha descubierto que, al usar un ánodo de hierro en una batería, el uso de un electrolito y/o separador de batería en particular mejora significativamente las características de rendimiento de la batería. El electrolito es un electrolito a base de hidróxido de sodio. El separador es más fóbico al hierro. El separador es un separador polimérico no tratado, por ejemplo, hecho de una poliolefina. El resultado es una batería de potencia, capacidad y eficiencia mejoradas. La vida útil puede mejorarse diez veces en comparación con la técnica anterior.

Breve descripción de las figuras de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva de un ánodo de hierro recubierto;

40 La figura 2 es una vista lateral y una vista en sección transversal de un electrodo de hierro recubierto en ambos lados del sustrato;

La figura 3 es un esquema de una batería de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la presente invención y la descripción, se aplicarán las siguientes definiciones.

- La capacidad de una batería se mide en amperios-hora (Ah).
 - La energía específica define la capacidad de la batería en peso, vatios hora/kg (WH/kg). Una batería puede tener una energía específica alta pero una potencia específica pobre (capacidad de carga), como es el caso de las baterías alcalinas. Una batería puede tener una energía específica baja, pero puede entregar una potencia específica alta, como es posible, por ejemplo, con un supercapacitador. A menudo se piensa que la energía específica es sinónimo de capacidad de batería y tiempo de ejecución.

- La densidad de energía, o densidad de energía volumétrica, se da en tamaño, vatios hora/litro (WH/L).
- La potencia específica define la capacidad de la batería o la cantidad de corriente que la batería puede proporcionar. La potencia específica se da en vatios/kg (W/kg). Las baterías para herramientas eléctricas, por ejemplo, a menudo exhiben alta potencia específica pero baja capacidad. La potencia específica indica resistencia interna y el suministro de potencia.
- La densidad de potencia es la cantidad de potencia por unidad de volumen. La densidad de potencia se da en vatios/litro (W/L).
- La tasa C especifica las corrientes de carga y descarga. En 1C, la batería se carga y descarga a una corriente que está a la par con la clasificación de Ah marcada. A 0.5C, la corriente es la mitad, y a 0.1C la corriente es una décima. Por ejemplo, 1C carga una batería en aproximadamente una hora; 0.5C tomaría 2 horas y 0.1C aproximadamente 10 horas
- La eficiencia de vatios hora es la energía descargada como porcentaje de la energía cargada.
- La retención de carga es la capacidad medida después de 28 días a 20°C.

5

10

20

35

40

45

50

• La vida útil de la batería es un aspecto importante, y se mide al 80% DOD (profundidad de descarga), a 20°C, a 1C de carga, a 1C de descarga, a 70% de su capacidad.

La invención comprende una batería con un ánodo de hierro. La batería puede ser cualquier batería con un electrodo de hierro, tal como una batería de Ni-Fe o Mn-Fe. En una realización, la batería es una batería de Ni-Fe, una batería con un ánodo de hierro y un cátodo de níquel. La batería, en una realización, comprende un electrodo de hierro que comprende un único sustrato conductor revestido, preparado mediante un proceso de recubrimiento simple, que puede ser continuo. El sustrato se puede recubrir en un lado, o en ambos lados.

La batería se prepara mediante procesamiento y construcción convencionales con un ánodo y un cátodo de hierro, por ejemplo, un cátodo de níquel. La batería de la presente invención, sin embargo, comprende un electrolito particular y/o separador de batería. En una realización, el electrodo de hierro está compuesto por un único sustrato conductor revestido, como se muestra en las Figuras 1 y 2.

Volviendo a las figuras del dibujo, la Figura 1 es una vista en perspectiva de un electrodo de hierro revestido. El sustrato 1 está recubierto en cada lado con el recubrimiento 2 que comprende el material activo de hierro y el aglutinante. Esto se muestra en la Figura 2. El sustrato 10 está recubierto en cada lado con el recubrimiento 11 del material activo de hierro y el aglutinante.

El electrolito se puede usar solo, o el separador de la batería se puede usar solo, pero se prefiere usar el electrolito y el separador de la batería juntos para obtener los mejores resultados.

El electrolito usado es un electrolito a base de hidróxido de sodio, el hidróxido de sodio tiene en general una concentración de 5-7N en el electrolito. En una realización, el electrolito comprende hidróxido de sodio, hidróxido de litio y sulfuro de sodio. Por ejemplo, la concentración de hidróxido de sodio en el electrólito es aproximadamente 6N, la concentración de hidróxido de litio en el electrólito es aproximadamente 1N y la concentración de sulfuro de sodio en el electrólito es aproximadamente 2% en peso. Al utilizar este electrolito con una batería de ánodo de hierro, se ha descubierto que la vida útil, la capacidad y la potencia de la batería han mejorado mucho. Se considera que el uso del electrolito a base de hidróxido de sodio reduce la solubilidad del hierro en el electrolito, lo que prolonga la vida útil de la batería. Toda la célula también es más estable y efectiva a altas temperaturas. El hidróxido de litio aumenta la aceptación de carga del positivo, lo que aumenta la capacidad.

Se ha descubierto que la presencia del sulfuro de sodio es importante para el depósito efectivo de azufre en el ánodo de hierro. Una batería con un ánodo de hierro parece funcionar mejor con sulfuro de sodio en el electrolito, ya que el sulfuro termina en el ánodo de hierro como un mejorador del rendimiento después de unos pocos ciclos. En esencia, se cree que el sulfuro de sodio aumenta el área de superficie efectiva del hierro, por lo que se obtiene una mayor utilización del hierro. Por lo tanto, la capacidad y la potencia se mejoran. Además, se considera que el sulfuro agregado forma sulfuros de hierro, dos de las formas son FeS y Fe₂S₃, las cuales son más conductoras eléctricamente que el Fe(OH)₂ que normalmente se forma en la superficie del hierro. Estos sitios conductores en la superficie del hierro crean una situación en la que la capa oxidada que se forma en la superficie del hierro es más gruesa antes de que ocurra una verdadera pasivación eléctrica que permita un uso más eficiente del material activo de hierro subyacente. Se pueden emplear diversas sales de sulfuro para obtener este resultado deseable. En una realización, la sal de sulfuro es sulfuro de sodio. En general, se ha encontrado que el uso del presente electrolito mejora la capacidad de una batería estándar de Ni-Fe al menos dos veces; aumenta la potencia al menos un 50%; reduce el gaseamiento en al menos un 25%; y, mejora la eficiencia en al menos un 25%, y aumenta significativamente la vida útil.

Si bien el uso de sulfuros metálicos como el sulfuro de sodio se describió anteriormente, se entenderá que también se pueden usar otros compuestos de sulfuro de solubilidad adecuada. Los ejemplos de tales sulfuros incluyen sulfuros

ES 2 788 396 T3

inorgánicos con solubilidad suficiente, pero también compuestos orgánicos de azufre que se sabe se descomponen en el electrolito en sulfuro inorgánico.

También se ha encontrado que la concentración de sulfuro per se en el electrolito puede ser importante. En una realización, la cantidad de sulfuro per se, es decir, la cantidad de sulfuro en sí, medida como un porcentaje del peso del electrolito, es de 0.23% a 0.75%. En una realización, la cantidad de sulfuro per se, medida como un porcentaje del hierro en el electrodo, varía de 0.23% en peso a 0.75% en peso.

5

10

35

40

50

El sulfuro metálico es preferiblemente Na₂S. El sulfuro de sodio puede ser, por ejemplo, Na₂S hidratado. El sulfuro de sodio hidratado es aproximadamente 60% Na₂S en peso, y esto debe considerarse al calcular la cantidad de sulfuro per se en el electrolito. En general, la cantidad de Na₂S utilizada en el electrolito varía de 1 a 2% en peso, según el peso del electrolito.

En una realización, la concentración de NaOH en el electrolito está en el intervalo de 6 a 7.5M. En una realización, la cantidad de LiOH en el electrólito está en el intervalo de 0.5 a 2.0 M, y lo más preferiblemente aproximadamente 1.0M. La combinación de NaOH con LiOH y un sulfuro es única en su resultado efectivo.

También se ha descubierto que el uso del electrolito descrito anteriormente en combinación con un electrodo de hierro recubierto sobre un solo sustrato reduce significativamente el tiempo requerido para la activación de la celda o batería. En particular, el uso de este electrolito junto con un tipo de electrodo de hierro adherente que comprende materiales activos de hierro pegados sobre un sustrato conductor, como una lámina metálica o espuma, da como resultado una batería con un rendimiento mejorado sobre las baterías de Ni-Fe del diseño convencional de la placa de bolsa. El rendimiento se mejora aún más si dicho tipo de electrodo de hierro adherido contiene azufre o aditivos de sulfuro.

El separador de batería que se puede usar en la presente batería, ya sea solo sin el electrolito a base de hidróxido de sodio, pero preferiblemente en combinación con el electrolito, es uno que es fóbico al hierro. El separador se puede grabar para la humectabilidad, pero esto es meramente opcional cuando se usa el separador de batería actual. El separador de batería está hecho de un polímero, con una superficie generalmente lisa. El polímero puede ser cualquier polímero que proporcione una superficie no polar, que también es generalmente muy suave. Los ejemplos de dichos polímeros incluyen poliolefinas, tales como polietileno y politetrafluoroetileno (por ejemplo, Teflon®). Al usar un separador que es más fóbico al hierro, el separador recoge el hierro a un ritmo más lento. Esto da como resultado un aumento significativo en la vida útil de la batería. Se ha descubierto que el uso del separador mejora la capacidad de una batería estándar de Ni-Fe al menos en un 20%; mejorar la potencia al menos el 25%; y, la eficiencia al menos 10%. Cuando el separador se usa con el electrolito a base de hidróxido de sodio de la presente invención, la vida útil de una batería estándar de Ni-Fe aumenta al menos tres veces.

La figura 3 muestra una batería 20 con un ánodo 21 de hierro. Un cátodo 22, como un cátodo de níquel o manganeso, también se encuentra en la batería. El electrolito 23 rodea tanto el ánodo de hierro como el cátodo. El electrolito es el electrolito a base de hidróxido de sodio descrito anteriormente, que comprende hidróxido de sodio, hidróxido de litio y sulfuro de sodio. El separador 24 de batería es, en una realización, un separador de batería fóbico al hierro que tiene una superficie no polar. El separador de batería puede estar hecho de cualquier sustancia que proporcione una superficie no polar de este tipo. Los polímeros son buenos candidatos ya que proporcionan superficies lisas y no polares. Los polímeros adecuados incluyen las poliolefinas.

La batería puede fabricarse utilizando medios y procesos convencionales. Sin embargo, el ánodo debe ser un ánodo de hierro, y se usa bien sea el electrolito que comprende hidróxido de sodio, hidróxido de litio y sulfuro de sodio, y/o un separador de batería fóbico al hierro. En una realización, tanto el electrolito a base de hidróxido de sodio como el separador de batería fóbico al hierro se utilizan en la batería. Una gran ventaja de usar el electrolito a base de hidróxido de sodio de tres componentes es que la batería se puede sellar. No es necesario utilizar un diseño inundado típico. Dicha batería sellada no necesita mantenimiento, ya que no es necesario agregar electrolitos periódicamente, como se haría con un diseño inundado.

45 En una realización, el ánodo de hierro en sí es diferente del diseño tradicional del ánodo de bolsa. El ánodo es un sustrato conductor único recubierto, que se puede recubrir en un lado, o en ambos lados. El ánodo también se puede hacer mediante un proceso de recubrimiento simple, que puede ser continuo.

El único sustrato del ánodo de hierro se utiliza como material conductor y colector de corriente que alberga el material activo (hierro) del electrodo. En el diseño de bolsa tradicional, el sustrato abarca el material activo y mantiene el material. Por lo tanto, se requieren dos capas de sustrato por electrodo. En el diseño de un solo sustrato, se utiliza una sola capa de sustrato. Esta capa única actúa como un portador con material recubierto unido a al menos un lado. En una realización, ambos lados del sustrato están recubiertos. Este sustrato puede ser un material conductor delgado, como una lámina o lámina de metal, espuma metálica, malla metálica, metal tejido o metal expandido. Por ejemplo, se ha utilizado un material de espuma de níquel de 0.060 pulgadas, 80 ppi.

La mezcla de recubrimiento para el ánodo de hierro es una combinación de aglutinante y materiales activos en una solución acuosa u orgánica. La mezcla también puede contener otros aditivos como los formadores de poros. Los formadores de poros se utilizan a menudo para asegurar suficiente movimiento de H₂ en el electrodo. Sin suficiente difusión H₂, la capacidad de la batería se verá afectada negativamente. Los materiales aglutinantes tienen propiedades

que proporcionan adhesión y unión entre las partículas de material activo, tanto a sí mismas como al soporte de la corriente del sustrato. El aglutinante es generalmente resistente a la degradación debido al envejecimiento, la temperatura y el ambiente cáustico. El aglutinante puede comprender polímeros, alcoholes, gomas y otros materiales, como un formulación de látex avanzado que ha demostrado ser eficaz. En una realización se usa un aglutinante de alcohol polivinílico.

5

10

15

20

25

30

45

El material activo para la formulación de la mezcla del ánodo de hierro se selecciona de especies de hierro que generalmente son menos oxidantes. Tales materiales incluyen metal Fe y materiales de óxido de hierro. El material de óxido de hierro se convertirá en metal de hierro cuando se aplique una carga. Un material de óxido de hierro adecuado incluye Fe₃O₄. Además, generalmente se requiere que cualquier otro aditivo sea de naturaleza menos oxidativa, como azufre, antimonio, selenio y teluro.

El método de recubrimiento puede ser un proceso continuo que aplica la mezcla de material activo al sustrato mediante un método tal como pulverización, inmersión y limpieza, extrusión, matriz de recubrimiento a baja presión o transferencia de superficie. También se puede utilizar un proceso por lotes, pero un proceso continuo es ventajoso con respecto al coste y el procesamiento. La mezcla de recubrimiento debe mantener una alta consistencia para el peso y el espesor y la uniformidad del recubrimiento. Este método es propicio para la estratificación de diversos materiales y proporciona capas de diferentes propiedades tales como porosidades, densidades y grosores. Por ejemplo, el sustrato se puede recubrir con tres capas. La primera capa es de alta densidad, la segunda capa de densidad media y la capa final de una densidad más baja para crear un gradiente de densidad que mejora el flujo de gases desde el material activo al electrolito, y proporciona un mejor contacto del electrolito y una difusión iónica con el material activo en toda la estructura del electrodo.

Después del recubrimiento, el electrodo se seca para eliminar cualquier líquido residual, es decir, un disolvente acuoso u orgánico. Los métodos de secado generalmente proporcionarán un método continuo para la eliminación de líquidos del material activo recubierto que mejorará la adhesión y los efectos de unión de los componentes secos sin ignición de hierro. Este método de secado proporciona un recubrimiento de material activo uniforme y estable con el material del sustrato. Se pueden utilizar dos etapas de secado. Por ejemplo, el primero puede ser la radiación para el secado a granel, para el control de costes y calidad, seguido del secado por convección para eliminar el líquido restante. La radiación utilizada puede ser cualquier radiación, como infrarrojos, microondas o UV, y es muy rápida. Sin embargo, la radiación crea una temperatura alta en la superficie del electrodo revestido. La temperatura alta está bien siempre que haya agua presente para actuar como un disipador de calor. Por lo tanto, el agua es generalmente eliminada a aproximadamente 10-20% en peso de agua. Esto generalmente se puede determinar utilizando un gráfico de control. Ir por debajo del 10% de agua es peligroso, ya que el electrodo se seca demasiado y la temperatura alta puede encender el hierro. Por lo tanto, usar el secado convencional para completar la eliminación de agua/líquido es una realización preferida, una vez que la cantidad de agua restante se encuentra en el rango del 10-20% en peso. En otra realización, se puede usar radiación para completar el secado si el proceso se lleva a cabo en una atmósfera inerte.

Los métodos de compactación utilizados pueden lograrse mediante laminación, prensado vertical y compactación magnética del material activo hasta el espesor deseado de 0.005 a 0.500 pulgadas y porosidades de 10% a 50% para un procesamiento continuo de alta calidad y bajo coste. En una realización, la porosidad del electrodo es de 15-25% de porosidad. Este método de compactación se puede utilizar junto con el método de capas descrito anteriormente para proporcionar propiedades del material de densidad, espesor, porosidad y adhesión mecánica.

Además, los tratamientos de superficie en línea continuos se pueden aplicar de manera continua en cualquiera de las etapas, incluidos los procesos de recubrimiento, capas y secado. Los tratamientos pueden aplicar azufre, polímero, rociado de metal, lamento superficial, etc.

Las baterías actuales, incluido el electrodo de hierro, se pueden usar, por ejemplo, en un teléfono celular, lo que requiere un electrodo con un solo lado recubierto. Sin embargo, ambos lados están recubiertos preferiblemente, lo que permite que la batería se utilice en numerosas aplicaciones adicionales.

La batería resultante muestra características de rendimiento mejoradas. Se ha encontrado que la comparación con una batería estándar de Ni-Fe de diseño inundado es la siguiente:

	Invención	Convencional
WH/kg (energía específica)	105	50
WH/L (densidad de energía)	183	40
W/kg (potencia específica)	2,100	100
W/L (densidad de potencia)	3,660	80
Eficiencia WH	95%	65%

ES 2 788 396 T3

	Invención	Convencional
Retención de carga (Capacidad @ 28 días 20°C)	95%	60%
Ciclo de vida	10,000	1,000
(@80% DOD, 20°C, Carga 1C, Descarga 1C, a capacidad del 70%)		

En la anterior tabla, WH es horas Vatios

5

10

En la comparación anterior, la batería de Ni-Fe de la invención usó un electrolito compuesto de hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). El separador utilizado en la batería de Ni-Fe de la invención era una malla no tejida de poliolefina de 0.010 pulgadas de espesor. El electrolito utilizado en la batería de Ni-Fe convencional era hidróxido de potasio (KOH), y el separador de la batería era ventanas de cloruro de polivinilo (PVC) de 0.060 pulgadas de espesor. Los resultados muestran una gran mejora en las características de rendimiento de la batería de Ni-Fe de la invención. Las mejoras más significativas son las características de potencia y la vida útil, así como la capacidad. En particular, la batería tiene una vida útil de 10,000 ciclos o más cuando se realiza un ciclo a 80% DOD, a 20°C, hasta el 70% de su capacidad. La capacidad de retención de la batería también puede ser de al menos el 95% a los 28 días y a 20°C. Las características de potencia de la densidad de potencia y la potencia específica también mejoran significativamente. La densidad de potencia puede ser de al menos 3.660 W/L y la potencia específica de al menos 2100 W/kg.

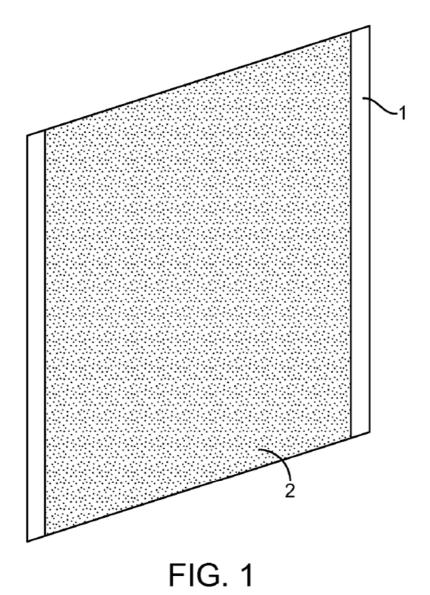
Si bien la descripción escrita anterior de la invención permite a un experto en la materia realizar y utilizar lo que actualmente se considera su mejor modo, los expertos en la materia entenderán y apreciarán la existencia de variaciones, combinaciones y equivalentes de la realización específica. Método, y ejemplos aquí. Por lo tanto, la invención no debe estar limitada por la realización, el método y los ejemplos descritos anteriormente, sino por todas las realizaciones y métodos dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

- 1. Una batería que comprende un cátodo de níquel o manganeso, un ánodo de hierro compuesto por una sola capa de un conductor sustrato recubierto en al menos un lado con un recubrimiento que comprende un material activo de hierro y un aglutinante de alcohol polivinílico, y un electrolito compuesto por hidróxido de sodio, hidróxido de litio y una sal de sulfuro, con la cantidad de sulfuro en el electrolito que varía del 0.23% al 0.75% en peso del electrolito.
- 2. La batería de la reivindicación 1, en la que la sal de sulfuro comprende un sulfuro de metal,

5

- 3. La batería de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende además un separador de batería polimérico.
- 4. La batería de la reivindicación 3, en la que el separador de batería está hecho de una poliolefina.
- 5. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, la cual es una batería sellada.
- 10 6. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el sustrato está recubierto en ambos lados.
 - 7. La batería de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el recubrimiento comprende azufre.



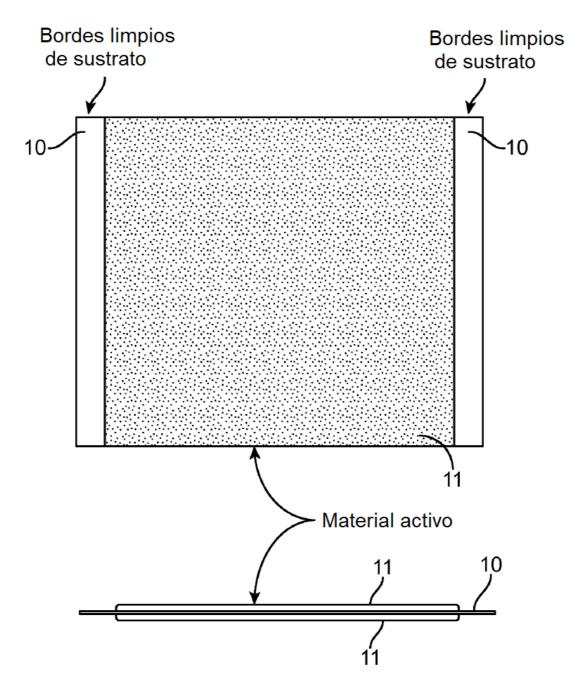


FIG. 2

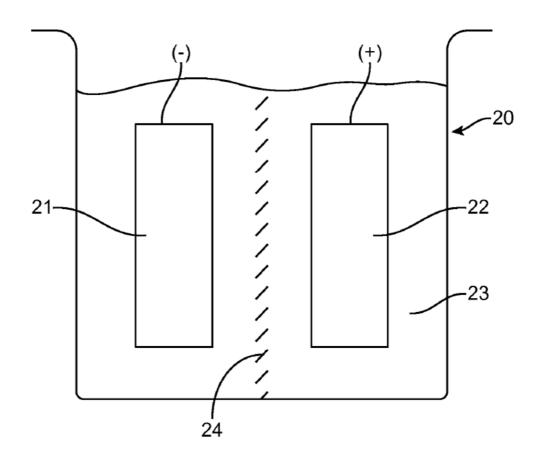


FIG. 3