

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 921**

51 Int. Cl.:

H01M 10/39 (2006.01)
H01M 10/054 (2010.01)
H01M 2/40 (2006.01)
H01M 10/056 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/615 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.05.2014 PCT/US2014/040297**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14194231**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.05.2014 E 14804335 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3005464**

54 Título: **Ánodo de sodio fundido/sólido híbrido para batería de vehículo eléctrico de temperatura ambiente/intermedia**

30 Prioridad:

30.05.2013 US 201361829136 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BHAVARAJU, SAI

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 792 921 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

Ánodo de sodio fundido/sólido híbrido para batería de vehículo eléctrico de temperatura ambiente/intermedia

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional U.S. No. 61/829,136, presentada el 30 de mayo de 2013, titulada HYBRID MOLTEN/SOLID SODIUM ANODE FOR ROOM/INTERMEDIATE TEMPERATURE ELECTRIC VEHICLE BATTERY.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una batería para un vehículo eléctrico (EV). Más específicamente, las presentes realizaciones se refieren a una batería de ánodo de sodio para uso en un vehículo eléctrico que funciona a bajas temperaturas (con un ánodo de sodio sólido) cuando se arranca el vehículo, pero funciona a temperaturas más altas (con un ánodo de sodio fundido) mientras el vehículo está funcionando.

Antecedentes de la invención

15 Hay un deseo constante de aumentar la eficiencia de las baterías, especialmente las baterías que están diseñadas para ser utilizadas en vehículos eléctricos. Se ha determinado que las "baterías de iones de litio" actualmente utilizadas no son adecuadas para su uso en vehículos eléctricos. Una razón para esto es que no se cree que los suministros actuales de litio en el planeta sean suficientes para satisfacer las demandas asociadas con las baterías de vehículos eléctricos. Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de un nuevo tipo de batería diseñada para su uso en vehículos eléctricos que esté hecha de materiales abundantes tal como el sodio.

Breve resumen de la invención

20 Las presentes realizaciones divulgadas se refieren a una batería "híbrida" que incluye sodio en el ánodo. Esta batería híbrida está diseñada para usarse en un rango de temperaturas. Por ejemplo, cuando la batería está a temperaturas más frías o cuando el vehículo está inactivo y necesita "arrancar", el ánodo se solidificará con sodio de metal. (En consecuencia, cuando el metal se chapa en el ánodo en este estado, se chapa como metal sólido.) Dichas baterías que usan metal de sodio solidificado podrían arrancar u operar el vehículo a temperaturas que oscilan entre -30°C o
25 incluso tan bajas como -50°C. Al mismo tiempo, la batería está diseñada de tal manera que, una vez que el vehículo eléctrico ha sido "arrancado" y operado por un corto período de tiempo, el calor del motor del vehículo se dirige a la batería. Este calor opera para "derretir" el ánodo de sodio sólido en una forma fundida. En otras palabras, después de un corto período de tiempo, el calor del vehículo convierte el ánodo en un ánodo de sodio fundido. (Cuando el ánodo
30 está fundido, el sodio producido se fundirá y se agregará al ánodo fundido). Los ánodos de sodio sólidos, aunque son apropiados para su uso a temperaturas frías, imponen altas demandas sobre la densidad de corriente y la potencia de la batería. Por lo tanto, al convertir el ánodo en un ánodo fundido (tal como, por ejemplo, calentando el ánodo a una temperatura de aproximadamente 100 a 130°C), la batería tendría una mayor potencia y densidad de corriente lo que sería posible con un ánodo de sodio en estado sólido puro.

35 Debe observarse que esta batería "híbrida" que usa un ánodo de Na sólido y fundido (dependiendo de la temperatura) resuelve algunos de los problemas asociados con las baterías convencionales. Por ejemplo, las baterías que solo usan un ánodo de Na fundido solo pueden funcionar a temperaturas de aproximadamente 100°C o más y, por lo tanto, pueden no funcionar a temperaturas más frías. Sin embargo, tener la capacidad de usar la batería (por ejemplo, usar la batería para "arrancar" el motor del vehículo) a temperaturas inferiores a 100°C (e incluso a temperaturas tan bajas como -50°C) es una necesidad para cualquier batería de vehículo electivo para que el vehículo continúe funcionando
40 durante los meses más fríos del invierno (o en climas más fríos). Al mismo tiempo, hacer que la batería use un ánodo de Na fundido después de un período de tiempo (por ejemplo, después de que el calor del vehículo se dirija al ánodo para hacer que el Na se funda) también logra una propiedad beneficiosa en el sentido de que un ánodo de Na fundido proporciona una mayor eficiencia y mayor potencia de la que estaría disponible con un ánodo sólido de Na. Por lo tanto, la presente batería proporciona las ventajas asociadas con el uso de un ánodo de Na fundido, pero también
45 proporciona la capacidad de arrancar el vehículo y usar la batería a temperaturas más bajas (por ejemplo, resuelve el problema del "arranque en frío").

El documento US2012/141856 divulga una batería de ánodo de sodio fundido de la técnica anterior y el documento US2011/104526 divulga una batería de ánodo de sodio sólido de la técnica anterior.

Breve descripción de los dibujos

50 Para que se comprenda fácilmente la manera en que se obtienen las características y ventajas de la invención mencionadas anteriormente y otras, una descripción más particular de la invención descrita de forma breve anteriormente se hará mediante referencia a realizaciones específicas de la misma que es ilustrada en los dibujos adjuntos. Entendiendo que estos dibujos representan solo realizaciones típicas de la invención y, por lo tanto, no deben considerarse limitantes de su alcance, la invención se describirá y explicará con especificidad y detalles
55 adicionales mediante el uso de los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 es una representación esquemática de una batería de vehículo eléctrico de ánodo de sodio híbrido dentro del alcance de la invención divulgada.

La figura 2 es una representación esquemática de la batería del vehículo eléctrico de ánodo de sodio híbrido que incluye depósitos opcionales de anolitos y catolitos.

- 5 La figura 3 representa una muestra del protocolo de ciclo térmico, de flujo y de carga/descarga para la batería de vehículo eléctrico de ánodo de sodio híbrido divulgada.

Las figuras 4A-4C son representaciones esquemáticas de tres modos de funcionamiento de la batería del vehículo eléctrico de ánodo de sodio híbrido de la figura 2.

Descripción detallada de la invención

- 10 Las presentes realizaciones se entenderán mejor con referencia a los dibujos, en donde partes similares se designan con números similares en todas partes. Se entenderá fácilmente que los componentes de la presente invención, como se describe e ilustra en general en las figuras de la presente memoria, se podrían disponer y diseñar en una amplia variedad de configuraciones diferentes. Por lo tanto, la siguiente descripción más detallada de las realizaciones de los métodos y celdas de la presente invención, tal como se representa en las figuras, no pretende limitar el alcance de la invención, como se reivindica, sino que es meramente representativa de las realizaciones actuales de la invención.

- 15 La invención divulgada se dirige a una nueva batería de ánodo de sodio para vehículo eléctrico (EV) diseñada para funcionar en un amplio rango de temperatura de aproximadamente -30°C a 130°C . Sobre este rango de temperatura, el ánodo de sodio es sólido por debajo de aproximadamente 100°C y fundido por encima de aproximadamente 100°C . La batería divulgada está diseñada para tener una energía específica de aproximadamente 350 Wh/kg , una densidad de energía de aproximadamente 750 Wh/l , una vida útil de aproximadamente 15 años y un ciclo de vida de 1,000 ciclos o más. Por lo tanto, la nueva batería secundaria híbrida de sodio para la aplicación a vehículos eléctricos funciona a una temperatura que varía desde temperaturas por debajo del ambiente hasta aproximadamente 130°C en condiciones en las que el sodio es sólido y el sodio está fundido.

- 20 En una realización no limitante, la batería incluye: (1) ánodo de sodio y una solución de anolito para depositar reversiblemente sodio, (2) una solución eficaz y de bajo coste de cátodo y catolito, (3) un separador conductor selectivo de iones de sodio sólido, y (4) un diseño de celda único que permite la realización de altas densidades de energía y potencia en condiciones híbridas de temperatura de sodio sólido/fundido.

- 25 El ánodo puede ser sodio de metal, ya sea en estado sólido o fundido. El sodio de metal se usa en la aplicación de vehículo eléctrico divulgada porque es económico, abundante, puede formar pares de electrodos de alto voltaje, tiene un punto de fusión bajo, es cinéticamente fácil y es mecánicamente simple (en comparación con los iones de metal multivalentes). El litio no puede competir en función del coste, los metales divalentes son electroquímicamente más desafiantes y los metales de mayor peso molecular no tienen la misma densidad de energía. Una batería de baja temperatura que utiliza un ánodo de metal de sodio sólido no ha sido posible por una variedad de razones, incluida la dificultad de encontrar un solo electrolito que pueda servir como anolito y catolito, recubrimiento reversible de sodio sólido con alta eficiencia coulombica, y el pobre rendimiento del cátodo en los catolitos actuales a baja temperatura. Un concepto particularmente innovador propuesto aquí es una construcción de celda única con base en el uso de un separador de electrolitos sólidos NaSICON y que consiste en un ánodo de sodio sólido/fundido "híbrido" dual. El separador sólido NaSICON elimina la necesidad de un solo electrolito y el anolito y el catolito pueden estar compuestos de diferentes químicas en los electrodos respectivos.

- 30 La solución de anolito puede comprender un líquido iónico (IL). La solución de anolito puede contener una sal de sodio disuelta en un líquido iónico (IL) con aditivos de iones orgánicos e inorgánicos. Ejemplos no limitativos de tales aditivos iónicos incluyen aniones de cloroaluminato, tetrafluoroborato (TFB), triflato (TFO), bis(fluorosulfonil) imida (FSI) y bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI) y cationes de alquil imidazolio (IM), pirrolidinio (PY) y de amonio cuaternario asimétrico (QA).

- 35 La solución de anolito puede aumentar la reversibilidad y la eficiencia coulombica del proceso de deposición de sodio entre -30°C y 100°C a través de: (i) el uso de aditivos formadores de interfaz de electrolito sólido (SEI); (ii) creación de IL de baja temperatura que incorporan aniones inorgánicos con o sin aniones orgánicos; (iii) uso de IL ultrafinas donde el suministro de compuestos que no forman SEI es limitado; y (iv) el uso de cargas estables de nanopartículas para limitar la reactividad IL/sodio, mientras se mantiene la conductividad electrolítica más alta en el mismo rango de temperatura. Al mismo tiempo, la capa de anolito puede ser fina (o "ultrafina") para limitar la reacción o reacciones parasitarias de sodio.

- 40 Se puede usar cualquier solución de cátodos y catolitos nueva o conocida que sea adecuada para usar en una batería secundaria de ánodo de sodio a las temperaturas de funcionamiento divulgadas. Se puede usar un cátodo que comprende azufre, haluro de metal, hidróxido de metal y carbonofosfatos junto con soluciones de catolitos acuosos o iónicos-líquidos altamente conductores de ion sodio. Ejemplos no limitantes de sistemas de cátodos conocidos incluyen $\text{Ni}(\text{OH})_2$, S y ZnCl_2 . Los ejemplos no limitantes de las soluciones de catolitos incluyen (i) solventes orgánicos acuosos y próticos con NaOH disuelto para el cátodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, (ii) IL basadas en NaAlCl_4 o solventes orgánicos

(por ejemplo, tetragluma, n-metil formamida) con sales de sodio disueltas para el cátodo S y (iii) NaAlCl₄ o cloruro orgánico (por ejemplo, cloruro de colina) con IL disueltas basadas en sales de Na para el cátodo ZnCl₂. Estas soluciones de cátodos y catolitos de bajo coste son útiles para proporcionar un objetivo de bajo coste de batería EV (~ \$ 100 por kWh), y también pueden permitir alcanzar los objetivos de ciclo de vida y densidad de energía deseados.

- 5 La batería en una realización divulgada integra una membrana de electrolito de cerámica conductora de iones de sodio sólida que tiene una alta conductividad a baja temperatura que proporciona separación física entre los compartimentos del cátodo y el ánodo para eliminar el cruce y las reacciones secundarias no deseadas. El electrolito cerámico propuesto es un conductor de iones de sodio. En una realización, el electrolito cerámico está hecho de una membrana súper conductora de iones de sodio (NaSICON) que es estable frente al sodio fundido y que tiene una alta conductividad de iones de sodio a temperatura ambiente. Estas membranas se pueden producir con capas funcionales finas y densas soportadas por capas de soporte gruesas y porosas.

10 Con respecto a la membrana, NaSICON tiene una excelente conductividad (4 mS/cm y hasta 100 mS/cm a 175°C). La membrana puede, en algunas realizaciones, tener entre 50 y 250 micras de grosor para reducir la caída de voltaje ("caída de IR") dentro de la batería. Además, una de las características de NaSICON es la capacidad de operar eficazmente con dos entornos distintivos en lados opuestos de la membrana. Esto significa que las soluciones para el anolito y el catolito pueden ser diferentes, las presiones en cada lado de la membrana pueden ser diferentes, los reactivos y las condiciones de reacción en cada lado de la membrana pueden ser diferentes, etc. En otras palabras, el diseñador de la celda puede adaptar/seleccionar reactivos/condiciones tanto para el anolito como para el catolito que optimizan cada reacción específica.

20 NaSICON es un material de membrana de cerámica disponible comercialmente de Ceramtec, Inc. de Salt Lake City, Utah. La publicación de solicitud de patente U.S. No. 2007/0138020 describe la estructura no limitativa y las propiedades de la membrana NaSICON, así como otros materiales de membrana (tales como materiales de Beta Alúmina) que pueden usarse en las presentes realizaciones. Los ejemplos no limitantes de materiales NaSICON tienen una composición nominal Na_{1-x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ (x = 0-3, típicamente 2-2,5).

25 La membrana cerámica de NaSICON puede fabricarse en una variedad de conformaciones diferentes, incluyendo diseños soportados que permiten minimizar el grosor de la capa funcional completamente densa (para maximizar la conductancia) sin comprometer la resistencia mecánica.

Un diseño de celda único puede permitir la operación en un amplio rango de temperatura. En una realización, la celda usa un ánodo de sodio híbrido que puede funcionar desde aproximadamente -30°C a 130°C. (que ofrece beneficios de arranque en frío y alta potencia). El diseño de la celda puede incluir una opción de flujo para anolito y catolito para mejorar el rendimiento y la seguridad del electrodo. La celda puede incluir materiales de sellado y construcción bipolar apilada en configuración plana para lograr la densidad de energía y los objetivos de coste.

30 La figura 1 muestra una posible configuración de una arquitectura híbrida de batería de ánodo de sodio divulgada de la presente memoria. La batería 100 híbrida tiene un cátodo 110 que se conectará a un colector 112 de corriente de cátodo (que puede ser de malla). Un catolito 114 o solución de catolito o puede estar en contacto con el cátodo 110. Más específicamente, el catolito 114 puede fluir a través de la batería (de modo que esté en contacto con el cátodo) a través de una entrada 116 y una salida 118. El catolito 114 trae cantidades de los reactivos en contacto con el cátodo 110 donde puede sufrir una reacción electroquímica.

40 El catolito 114 también puede poner en contacto un separador 120 de membrana sólido. El separador de membrana es una membrana de NaSICON conductora de iones de sodio que separa el catolito 114 del lado del ánodo de la batería.

En el otro lado del separador 120 de membrana hay una solución de anolito o anolito 122 y un ánodo 124 de sodio. A temperaturas más bajas, el ánodo 124 de sodio estará en forma sólida. Sin embargo, después de que el vehículo eléctrico ha arrancado y ha estado funcionando, el calor de una fuente 126 de calor puede transmitirse al ánodo de sodio, fundiendo así el sodio sólido y convirtiéndolo en sodio fundido. La fuente 126 de calor puede comprender calor generado durante el funcionamiento del vehículo eléctrico, tal como de uno o más motores y las partes móviles del vehículo eléctrico. La fuente 126 de calor puede comprender calor de un calentador eléctrico o de la propia operación de la batería.

50 En las realizaciones, una solución de anolito o anolito 122 está dispuesta entre el ánodo 124 de sodio y el separador 120 de membrana NaSICON. El propósito para esto es que el sodio sólido, si se solidifica durante el funcionamiento de la batería, puede operar para romper la membrana NaSICON de cerámica (debido a la acumulación de tensión en la superficie del NaSICON). Por consiguiente, en las realizaciones, siempre se ubicará una cantidad de anolito entre el separador 120 de membrana y el ánodo 124 de sodio (fundido o sólido).

55 La batería divulgada tiene una orientación específica que utiliza una membrana plana de NaSICON con el compartimento del ánodo en la parte superior y el compartimento del cátodo en la parte inferior. El compartimento del cátodo contiene el catolito 114 y el cátodo 110 que están en contacto con el separador 120 de membrana NaSICON. El catolito 114 puede circular opcionalmente desde un depósito externo, como se muestra por la entrada 116 de flujo de catolito y la salida 118 de flujo de catolito. Se muestra un colector 128 de corriente de cátodo colocado en la parte

inferior de la batería 100. Se entiende que se espera que el diseño del compartimento del cátodo sea diferente en función del tipo de cátodos que se utilizan.

El compartimento del ánodo contiene el ánodo 124 de sodio en contacto con un anolito 122. Se muestra un colector 130 de corriente de ánodo colocado en la parte superior de la batería 100 en contacto con el ánodo 124 de sodio. Como se muestra en la figura 1, el metal de sodio está encima del anolito que está en contacto con la membrana NaSICON. Esta situación resulta de las diferencias relativas en la densidad de los materiales, la baja densidad de sodio de metal $\sim 0,97$ g/cc en estado sólido y $\sim 0,93$ g/cc en estado líquido en comparación con las densidades proyectadas de las soluciones de anolitos orgánicos o basados en IL con sales de sodio disueltas. Por lo tanto, se anticipa que la solución de anolito líquido estará dispuesta entre el sodio sólido y la membrana debido a su mayor densidad. Sin embargo, en el caso de que el sodio permanezca en contacto con la membrana, puede ser conveniente incorporar una estructura macroporosa/microporosa entre sodio y NaSICON para facilitar su separación.

Durante la operación del vehículo eléctrico (descarga), el ánodo de metal de sodio actuará como un ánodo "híbrido" que funciona entre -30°C y 130°C al ser sólido y fundido a diferentes temperaturas y períodos de tiempo durante la operación. El ánodo de sodio fundido es preferible debido a la alta densidad de corriente y la capacidad de potencia, así como a la disminución de las ineficiencias de las celdas mediante la eliminación de la formación de dendritas. Esto se logra utilizando un concepto de anolito que fluye, como lo muestra la entrada 132 de flujo de anolito y la salida 134 de flujo de catolito. Durante la operación de arranque en frío y baja temperatura, se usará una película fina de anolito líquido para llenar el espacio entre el ánodo de sodio sólido y la membrana NaSICON. La celda se calentará durante el funcionamiento desde la fuente 126 de calor, que puede incluir el calentamiento de julios, otras fuentes de calor residual en el vehículo o un calentador independiente, alcanzando finalmente la modesta temperatura de funcionamiento de aproximadamente 100°C cuando se funde el sodio. En este momento, la circulación del anolito se detendrá y el sodio fundido estará en contacto directo con NaSICON. El propósito del anolito líquido a una temperatura más baja es asegurar la transferencia de iones de sodio de sodio sólido a membranas de NaSICON sólidas.

El anolito 122 líquido está basado en líquido iónico porque los líquidos iónicos son uno de los pocos electrolitos a partir de los cuales se puede electrodepositar el sodio a baja temperatura, además de ser estable con Na a altas temperaturas. Además, el líquido iónico tiene una presión de vapor cercana a cero y no es inflamable, lo que contribuye a la seguridad operativa. La caída de voltaje a través de la capa de líquido iónico se puede minimizar optimizando las propiedades (punto de congelación, conductividad y eficiencia coulombica) del líquido iónico. Los ejemplos no limitantes de líquidos iónicos actualmente preferidos incluyen los siguientes (i) aniones: tetrafluoroborato (TFB), triflato (TFO), bis (fluorosulfonil) imida (FSI) y bis (trifluorometanosulfonil) imida (TFSI), y (ii) cationes: tipos de alquil imidazolio (IM), pirrolidinio (PY) y amonio cuaternario asimétrico (QA).

La conductividad iónica a baja temperatura es crítica para el funcionamiento de la batería híbrida ya que es necesario comenzar desde una situación sin enchufe a temperatura ambiente. La simetría molecular y el peso molecular son factores importantes que afectan las temperaturas de transición vítrea y el punto de fusión. Los cationes asimétricos son más difíciles de cristalizar y, por lo tanto, tienen puntos de fusión más bajos. El punto de fusión de las sales fundidas de cationes mixtos es significativamente menor que el valor de una sal fundida de un solo catión.

Como se señaló anteriormente, la estabilidad electroquímica puede mejorarse mediante el uso de aditivos formadores de interfaz de electrolito sólido (SEI). Tales aditivos pueden mejorar la eficiencia coulombica de la deposición y extracción de sodio. Sin embargo, debido al uso de la configuración híbrida aquí donde la deposición de sodio sólido no es esencial (se puede hacer en forma fundida cuando el IL no está involucrado), uno debe distinguir entre las pérdidas coulombicas debido al sobrepotencial de deposición más negativo versus Pérdidas coulombicas en circuito abierto. La adición de un ácido de Lewis hace que el catión de sodio sea más accesible para la deposición. Otros aditivos, tales como el triclorometano, parecen mejorar la eficiencia coulombica al formar capas estabilizadoras.

La batería 100 híbrida funcionará durante más tiempo cuando el sodio está en forma fundida, entre aproximadamente 100°C y 130°C . Durante el cierre, una vez que la temperatura ha descendido por debajo de aproximadamente 100°C , la circulación del anolito se reanuda y la capa de anolito se restablecerá entre el ánodo de sodio sólido y la membrana de NaSICON. Estas características permiten obtener altas densidades de energía y potencia al tiempo que proporcionan opciones versátiles para el factor de forma de la batería EV. El funcionamiento a temperatura intermedia (entre 100°C y 130°C) tiene otras ventajas que incluyen: 1) mejorar la durabilidad de los materiales; 2) permitir materiales de celda y pila rentables; y 3) simplificar la gestión térmica.

Aunque no se muestra en los dibujos, se entiende que la batería 100 híbrida puede incluir sensores, tales como sensores de temperatura, de presión y/o de tasa de flujo, válvulas de flujo, bombas y software y hardware de control adecuados para proporcionar un funcionamiento eficiente de la batería 100 híbrida durante las temperaturas de funcionamiento variables descritas de la presente memoria.

La batería 100 híbrida puede incluir placas 136, 138 extremas bipolares para permitir una construcción bipolar apilada en una configuración plana para mejorar la densidad de energía y los objetivos de bajo coste de fabricación.

Durante el funcionamiento de la batería 100 híbrida, los iones de sodio se conducen a través del separador 120 de membrana NaSICON. Como resultado, la cantidad de sodio dentro del compartimento del ánodo puede cambiar. En

una realización no limitativa, se puede proporcionar un resorte 140 de modo que esté en contacto con el colector 130 de corriente de ánodo. Uno de los propósitos del resorte 140 es asegurar que, a medida que el ánodo 124 de sodio cambia de estado (por ejemplo, de sólido a fundido y viceversa) y el ánodo cambia de volumen, el colector 130 de corriente permanece en contacto con el ánodo 124. En otras palabras, el colector 130 de corriente y/o el ánodo 124 están polarizados por resorte para asegurar que haya suficiente contacto con el ánodo para que la batería continúe funcionando. En algunas realizaciones, el resorte 140 puede ser deseable para ayudar a la batería a funcionar mientras el ánodo cambia de sólido a líquido y viceversa.

En otra realización no limitante, se puede proporcionar un depósito 142 de desbordamiento de sodio para recibir el exceso de sodio durante la carga de la batería híbrida y para proporcionar sodio durante la descarga. El depósito 142 de desbordamiento de sodio puede estar separado del compartimento del ánodo o una extensión del compartimento del ánodo. En otra realización no limitante, el compartimento del ánodo puede fabricarse con un volumen variable o vejiga para acomodar el volumen variable de sodio durante el funcionamiento de la batería híbrida.

En otras realizaciones no limitantes, el ánodo se puede alojar en un depósito por encima de la batería que llenaría el vacío en el compartimento del ánodo durante la descarga y retendría el exceso de ánodo durante la carga. El uso de esta capa de ánodo puede ayudar a garantizar que la batería híbrida funcione correctamente, pero la adición del ánodo líquido iónico representa otra pérdida coulombiana potencial y es de menor potencia (corriente más baja) que la batería de sodio de metal líquido. En otras realizaciones, puede haber un diseño de celda de batería en forma de "L" con NaSICON en el lado de la "forma de L" y otra capa de NaSICON en la parte superior. El sodio está en contacto directo con NaSICON en el costado de la estructura, pero un ánodo líquido iónico fluye hacia el espacio entre la parte superior del ánodo de sodio y el NaSICON. Este diseño de batería en forma de L podría usar un cátodo común y un líquido iónico u otro material adecuado para el ánodo. En este diseño, el sodio, una vez fundido, siempre fluiría al fondo del ánodo. Cuando se enfría, el sodio tendría volumen libre en la parte superior para expandirse allí.

El ánodo y el ánodo pueden, dependiendo del diseño particular de la batería híbrida, fluir hacia los respectivos compartimentos de ánodo y ánodo con el electrodo (y luego fluir fuera del compartimento para la reposición). Alternativamente, la batería híbrida puede ser un sistema "estancado" donde el ánodo/ánodo permanece dentro del compartimento del electrodo. En algunas realizaciones adicionales, puede haber un concepto "híbrido" con un ánodo que contiene iones de sodio que es un ánodo estancado y que fluye (particularmente si se usa un ánodo acuoso) para minimizar la exposición del sodio al ánodo. Por supuesto, se pueden diseñar otras realizaciones en las que el ánodo fluye y el ánodo está estancado. Se pueden diseñar realizaciones adicionales en las que tanto el ánodo/ánodo están estancados o tanto el ánodo/ánodo fluyen.

Se pueden diseñar realizaciones adicionales en las que el ánodo se aloja en un tanque separado que el ánodo y se permite que fluya una pequeña cantidad de ánodo entre el ánodo y la membrana NaSICON. Alojar el ánodo en un tanque diferente al del ánodo puede ser ventajoso ya que podría disminuir el tamaño de la batería.

La figura 2 muestra la batería 100 híbrida similar a la figura 1 con depósitos externos de ánodo y ánodo para permitir las configuraciones de batería híbrida divulgadas. En una realización divulgada, se proporciona un depósito 144 de ánodo externo para que el ánodo 122 circule a la batería 100 híbrida, a través de la entrada 132 de flujo de ánodo. El depósito 144 de ánodo externo también puede recibir el ánodo retirado de la batería a través de la salida 134 de flujo de ánodo. Una o más válvulas 146 de ánodo, en combinación con sensores adecuados, bombas y equipo de control electrónico (no mostrado), controlan la circulación de ánodo dentro del compartimento de ánodo.

De manera similar, en una realización divulgada, se proporciona un depósito 148 de ánodo externo para que el ánodo circule a la batería 100 híbrida, a través de la entrada 116 de flujo de ánodo. El depósito 148 de ánodo externo también puede recibir ánodo retirado de la batería a través de la salida 118 de flujo de ánodo. Una o más válvulas 150 de ánodo, en combinación con sensores adecuados, bombas y equipo de control electrónico (no mostrado), controlan la circulación de ánodo dentro del compartimento de ánodo.

Este enfoque de celda de flujo híbrida tiene al menos tres modos de operación que le dan a la batería 100 híbrida un conjunto de atributos de rendimiento que ninguna otra batería EV puede obtener. Los tres modos de operación que involucran la configuración "híbrida" (ánodo de sodio sólido con ánodo líquido o ánodo de sodio fundido en contacto directo con NaSICON) que hacen que esta tecnología sea única son los siguientes y se describen en relación con las figuras 2 y 4A-4C. El primer modo de operación es la capacidad de descargar la batería a baja temperatura cuando el ánodo de sodio es sólido, tal como entre aproximadamente -30°C y 100°C , ya que NaSICON sigue siendo conductor de iones de sodio incluso a bajas temperaturas, el ánodo es líquido, y el ánodo también es líquido. En segundo lugar, la cinética favorable de operar a temperaturas más altas (aproximadamente 110°C y más generalmente entre aproximadamente 100°C y 130°C) conduce a una mayor capacidad y potencia tanto para los electrodos como para la batería en general. Tercero, la carga se producirá preferentemente (pero no necesariamente) cuando el ánodo de sodio esté en estado fundido y en contacto directo con el separador de membrana NaSICON.

Hay varias razones por las cuales es ventajoso cargar la batería híbrida mientras el ánodo de sodio está en estado fundido. En términos generales, cuando se usa un ánodo líquido junto con un ánodo de sodio sólido, se observa una pérdida de eficiencia coulombica. Esta pérdida de eficiencia en las baterías de sodio de metal a temperatura ambiente ocurre principalmente durante la carga (es decir, la deposición de sodio) y no durante la descarga. Esto se debe a que

con el potencial de deposición de sodio, parte de la carga se destina a reducir el catión IL orgánico (aunque la tasa puede ser muy baja) principalmente para formar una capa de interfaz de electrolito sólido (SEI). Algunos cationes orgánicos son más difíciles de reducir que otros, y se pueden usar aditivos para proteger la superficie. Los cationes inorgánicos son más estables pero disminuyen la conductividad y aumentan el punto de fusión (ambos efectos indeseables). Por lo tanto la configuración de la batería híbrida divulgada permite que la carga (bajo un enchufe de potencia externo) ocurra en el estado del ánodo fundido sin la necesidad del anolito IL entre el NaSICON y el sodio.

También es importante reconocer que, dado que la recarga de la batería híbrida puede ocurrir en el estado de sodio líquido, el anolito no necesita estar involucrado en el proceso. En consecuencia, el catión en el anolito puede no estar expuesto a los sobrepotenciales negativos altos utilizados para depositar sodio sólido durante el recubrimiento de sodio a baja temperatura. Por lo tanto, durante el funcionamiento de la batería híbrida, a medida que la temperatura del ánodo de sodio aumenta hasta el punto de fusión, se detiene la circulación del anolito y, en la medida de lo posible, se puede eliminar sustancialmente todo el anolito del compartimento del ánodo.

La figura 3 divulga una muestra de protocolo térmico, de flujo y de ciclo de carga/descarga para evaluar el funcionamiento de la batería híbrida divulgada. En un tiempo 0, que representa un arranque en frío de la batería híbrida, la temperatura del ánodo de sodio es de aproximadamente -30°C. A esta temperatura, el sodio es sólido y la válvula 146 está abierta permitiendo la circulación del anolito, como se muestra en la figura 4A. La temperatura del ánodo de sodio aumenta lentamente. Una vez que la temperatura alcanza los 100°C o más, la válvula 146 se cierra para detener el flujo de anolito y la batería funciona durante el período de tiempo más largo (que representa el funcionamiento normal) con un ánodo de sodio fundido, como se muestra en la figura 4B. La temperatura del ánodo de sodio se reducirá. Cuando la temperatura del ánodo de sodio se enfría a 100°C o menos, la válvula 146 se abre y se reanuda el flujo de anolito, como se muestra en la figura 4A. La temperatura del ánodo de sodio se enfría a una temperatura final de aproximadamente -30°C. Como se discutió anteriormente, la batería de ánodo de sodio híbrido se carga preferiblemente cuando el ánodo de sodio está en estado fundido, como se muestra en la figura 4C.

Como se señaló anteriormente, el hecho de que NaSICON aísla el cátodo del ánodo significa que se puede usar cualquier cátodo deseado. Algunos de estos cátodos potenciales incluyen: azufre, haluro de metal, Zn a ZnO y NiOOH a Ni(OH)₂, un halógeno, aire y similares.

La Tabla 1, a continuación, resume los detalles de tres cátodos diferentes que pueden usarse en la batería híbrida divulgada.

Tabla 1. Comparación de parámetros relevantes de los cátodos propuestos

Parámetro \ Cátodo	Ni(OH) ₂ ↔ NiOOH	Na ₂ S ↔ Na ₂ S _x	Na ₃ MnPO ₄ CO ₃ ↔ NaMnPO ₄ CO ₃
ED teórico (Wh/kg) _c	734	760	678
Tipo de reacción del cátodo esperada <130 °C	Transformación de estado sólido	Tipo sólido-sólido o líquido-líquido	Tipo de intercalación
Voltaje	3.2	2.05	~ 3.7V
Catolito	NaOH acuoso	Orgánico o IL con polisulfuros disueltos o no disueltos	Disolventes orgánicos o IL con sales de sodio disueltas (AlCl ₄ ⁻ o PF ₆ ⁻)
Colector de corriente	Espuma de Ni	Grafito	Carbon
Operación T (° C)	-20 a 130	-40 a 180	TBD
Posibilidad de flujo	Sí	Sí	Sí

_c cuando se combina con el ánodo de Na

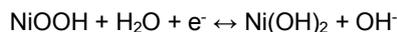
Con el uso de un separador de membrana NaSICON, se pueden usar dos electrolitos optimizados por separado sin preocuparse de que los electrolitos se mezclen entre los compartimentos del cátodo y el ánodo.

El cátodo de "níquel" se ha desarrollado y utilizado ampliamente en baterías comerciales de Ni-MH y Ni-Zn. Este cátodo funciona en un catolito de NaOH alcalino concentrado acuoso y la membrana sólida de NaSICON sirve para separarlo del compartimento del ánodo. Las reacciones electroquímicas relevantes para la batería de Na-NiOOH son:

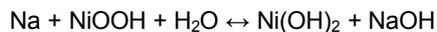
Electrodo negativo:



Electrodo positivo:



La reacción neta es:



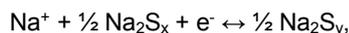
- 5 El segundo cátodo es el cátodo de azufre, que tiene un gran potencial porque es ligero, energético, económico y fácilmente disponible. Su capacidad teórica es de 1672 mAh/g (con base en la conversión a Na_2S), que es uno de los más altos conocidos que usan constituyentes no gaseosos. Con este cátodo, se puede usar un líquido iónico o incluso agua como el catolito y este material puede disolver polisulfuros de sodio cada vez más altos, haciendo de este modo un cátodo de azufre líquido de baja temperatura análogo a uno de alta temperatura. Una de las ventajas de usar
- 10 materiales de azufre con un líquido iónico es que no hay presión de vapor y puede haber un sistema más sellado. Además, el cátodo de azufre es seguro de usar. La energía específica teórica de la celda de Na-S que funciona a baja temperatura es de 954 Wh/kg, que es más alta que la de la celda de Na-S de alta temperatura porque se puede ciclar entre los materiales de azufre y sulfuro de sodio como se muestra a continuación:

Reacción inicial:



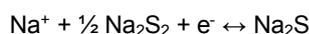
donde $x = 4, 6, \text{ o } 8$

Reacción intermedia

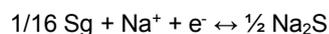


donde $x = 4, 6, \text{ o } 8$ y $y = x-2$

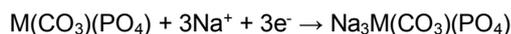
- 20 Reacción final



Reacción general:



- 25 El tercer cátodo expuesto en la tabla 1 es análogo a cómo funciona un cátodo de batería de iones de litio. La reacción del cátodo de carbonofosfato de sodio y metal es:



- 30 En el caso de los dos primeros cátodos, los iones implicados en la oxidación y la reducción del cátodo de metal se almacenan en el electrolito que necesita un alto volumen de electrolito. El volumen exacto de electrolito necesario estará determinado por la solubilidad de ese ion en el catolito. Esto requiere una capa gruesa de electrolito (que aumenta la resistencia del catolito) o un catolito de flujo donde el depósito de iones se mantiene en una ubicación separada. En el cátodo de carbonofosfato, el electrolito sirve como depósito de iones de sodio para que una capa fina (tan fina como sea físicamente posible) sea suficiente para el transporte de iones de sodio. El carbonofosfato de metal cambia de fase a un carbonofosfato de metal de sodio. Se prefiere actualmente el carbonofosfato de magnesio.

- 35 Un sistema de cátodo de haluro de metal también puede ser adecuado en la batería híbrida divulgada. Esto es análogo al cátodo de batería ZEBRA. Las opciones son cloruros, bromuros y yoduros de zinc, cobre o níquel. ZnCl_2 sería un ejemplo adecuado, pero CuCl y NiCl_2 también podrían funcionar y podrían proporcionar voltajes más altos y podrían ser mejores opciones para el recubrimiento reversible. El catolito podría ser un haluro de sodio disuelto en líquido iónico.

- 40 Hay una serie de ventajas importantes de las químicas de batería híbrida divulgadas. Primero, se espera que los voltajes de las celdas de la batería sean relativamente altos ($> 2,0 \text{ V}$) y los cátodos con grandes capacidades, por lo que la densidad de energía resultante es alta. En consecuencia, se requieren menos celdas para alcanzar los altos voltajes (por ejemplo, 40 V) y las densidades de energía necesarias para el uso de vehículos eléctricos. En segundo lugar, los costes del material activo son bajos y se pueden adquirir en cantidades del tamaño de un producto básico con poco o ningún procesamiento adicional requerido antes de la incorporación a la batería. Estas estimaciones de
- 45 costes de materiales activos están dentro del punto de precio requerido para cumplir fácilmente los objetivos de costes del DOE. Tercero, la temperatura moderada de operación ($< 130^\circ\text{C}$) facilita el uso de materiales poliméricos de bajo coste para la construcción de baterías. Finalmente, todos los materiales activos están disponibles en fuentes nacionales y, de hecho, los Estados Unidos ha sido históricamente un exportador neto de algunos de estos materiales.

- 50 La tabla enumera algunas ventajas importantes de fabricación y producción de las baterías de ánodo de sodio híbridas divulgadas en relación con las baterías de NaS/ZEBRA de alta temperatura conocidas.

Tabla 2.

<i>Na-S/ZEBRA</i>	<i>Batería Na propuesta</i>
La batería y los módulos de batería se construyen principalmente con componentes de metal y cerámicos	Capaz de construirse con materiales poliméricos de menor coste
El sellado de metales a componentes cerámicos requiere sellos de vidrio	El sellado de polímeros a otros polímeros o cerámicas puede usar epoxis o componentes mecánicos de plástico (juntas tóricas y juntas)
La oscilación de alta temperatura (ambiente a 350°C) requiere el uso de componentes térmicos compatibles con la expansión	Oscilación de temperatura intermedia (-30°C a 130°C); los componentes de expansión térmica compatibles son menos críticos
La conservación del calor en la pila de baterías dicta que las baterías individuales se fabriquen y dispongan en geometrías específicas	Geometrías únicas y diseños de construcción de celda posibles
La alta temperatura de operación da como resultado una disminución de la eficiencia energética debido al requisito de entrada de calefacción adicional.	Una temperatura de operación más baja disminuye el requerimiento adicional de entrada de calor para que se pueda usar el calor residual a bordo del vehículo
Aislamiento térmico robusto requerido para mantener altas temperaturas	Los requisitos de aislamiento térmico son más simples y menos críticos debido al diseño híbrido

5 Debe observarse que algunos vehículos eléctricos tienen requisitos con respecto a la temperatura de la carcasa externa de la batería. El propósito de este requisito es mantener esta carcasa lo suficientemente fría para que el conductor del vehículo pueda tocarla. (En otras palabras, si el conductor del vehículo abre el capó del automóvil y toca la carcasa de la batería, no debe estar "demasiado caliente" para que se queme la piel). Más específicamente, muchas baterías de vehículos eléctricos requieren que la carcasa exterior de la batería no supere una temperatura de 52°C (o quizás 55°C). Dado que el funcionamiento interno de la batería puede implicar tener sodio fundido a temperaturas entre 100-130°C, debe haber un amplio aislamiento (con resistencia térmica aceptable) en la carcasa de la batería o en otras partes de la batería para garantizar que la temperatura exterior de la carcasa de la batería no se caliente demasiado. Sin embargo, dicho aislamiento es comúnmente conocido y puede lograrse fácilmente.

10 El alcance de la protección solo está limitado por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una batería de ánodo de sodio híbrido para un vehículo eléctrico que comprende:
un ánodo de sodio en contacto con un suministro de solución de anolito;
un cátodo en contacto con un suministro de solución de catolito; y
- 5 una membrana sólida conductora de iones de sodio NaSICON que separa el catolito del anolito;
en donde la solución de anolito comprende un líquido iónico (IL) que contiene iones de sodio disueltos y en donde el IL tiene una densidad diferente de las densidades de sodio sólido y sodio fundido;
caracterizado porque:
- 10 la batería de ánodo de sodio híbrido funciona a una temperatura inferior al punto de fusión del ánodo de sodio y el ánodo de sodio está en estado sólido;
la batería de ánodo de sodio híbrido funciona a una temperatura superior al punto de fusión del ánodo de sodio y el ánodo de sodio está fundido; y
una cantidad de solución de anolito separa el ánodo de sodio de la membrana conductora de iones de sodio cuando el ánodo de sodio está en estado sólido.
- 15 2. La batería de cualquier reivindicación precedente, que comprende además un compartimento del ánodo que aloja el ánodo de sodio y el suministro de solución de anolito, en donde el compartimento del ánodo comprende además:
una entrada de solución de anolito;
una salida de solución de anolito; y
un depósito de solución de anolito dispuesto entre la entrada de la solución de anolito y la salida de la solución de anolito.
- 20 3. La batería de cualquier reivindicación precedente, que comprende además un compartimento del cátodo que aloja el cátodo y el suministro de solución de catolito, en donde el compartimento del cátodo comprende además:
una entrada de solución de catolito;
una salida de solución de catolito; y
- 25 un depósito de solución de catolito dispuesto entre la entrada de la solución de catolito y la salida de la solución de catolito.
4. La batería de cualquier reivindicación precedente, que comprende además:
un colector de corriente de ánodo en contacto eléctrico con el ánodo de sodio; y
un colector de corriente de cátodo en contacto eléctrico con el cátodo.
- 30 5. La batería de la reivindicación 4, que comprende además placas extremas bipolares dispuestas adyacentes al colector de corriente de ánodo y al colector de corriente de cátodo.
6. La batería de cualquier reivindicación precedente, en donde la solución de anolito comprende además uno o más iones orgánicos o inorgánicos seleccionados de cloroaluminato, tetrafluoroborato (TFB), triflato (TFO), bis (fluorosulfonil) imida (FSI) y bis (trifluorometanosulfonilo) imida (TFSI) aniones y cationes de alquil imidazolio (IM), pirrolidinio (PY) y amonio cuaternario asimétrico (QA).
- 35 7. La batería de la reivindicación 1, que comprende además un depósito de sodio acoplado al ánodo de sodio para acomodar las fluctuaciones en el volumen del ánodo de sodio durante el funcionamiento de la batería.
8. La batería de la reivindicación 1, que comprende además el aislamiento en una carcasa exterior de la batería de ánodo de sodio para mantener una temperatura en la carcasa exterior inferior o igual a 52°C.
- 40 9. Un método para operar una batería de ánodo de sodio híbrida para un vehículo eléctrico de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
obtener la batería de ánodo de sodio híbrida
operar la batería de ánodo de sodio híbrida a una temperatura en la que el ánodo de sodio está en estado sólido;

calentar el ánodo de sodio para convertir el ánodo en un estado fundido; y

operar la batería de ánodo de sodio híbrida a una temperatura en la que el ánodo de sodio está fundido.

5 10. El método de funcionamiento de una batería de la reivindicación 9, en donde la batería de ánodo de sodio comprende además un compartimento del ánodo que aloja el ánodo de sodio y el suministro de solución de anolito, en donde el compartimento del ánodo comprende además:

una entrada de solución de anolito;

una salida de solución de anolito; y

un depósito de solución de anolito dispuesto entre la entrada de la solución de anolito y la salida de la solución de anolito,

10 en donde el método comprende además una solución de anolito circulante al compartimento del ánodo mientras el ánodo de sodio está en estado sólido.

11. El método de operar una batería de la reivindicación 10, que comprende además cesar la circulación de la solución de anolito al compartimento del ánodo mientras el ánodo de sodio está en estado fundido.

15 12. El método de operar una batería de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende además cargar la batería mientras el ánodo de sodio está en estado fundido.

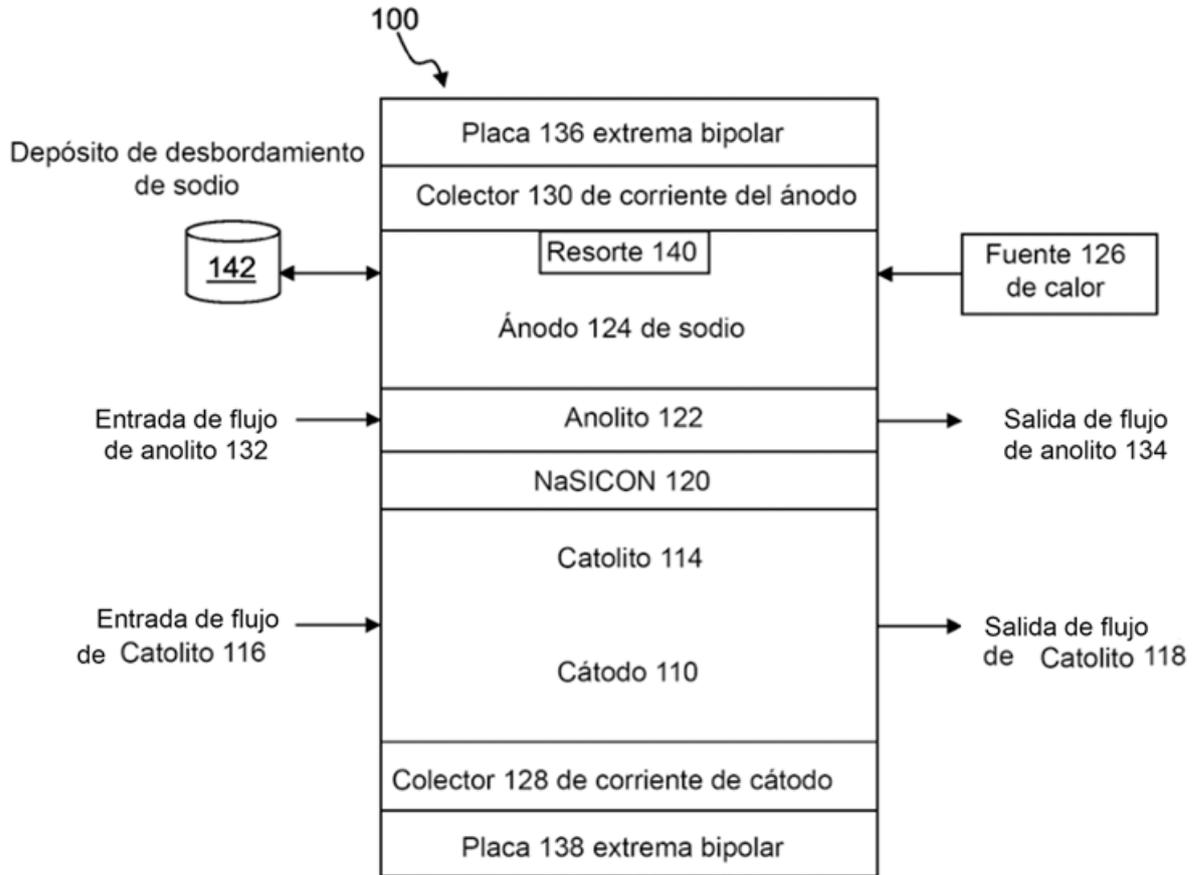


Fig. 1

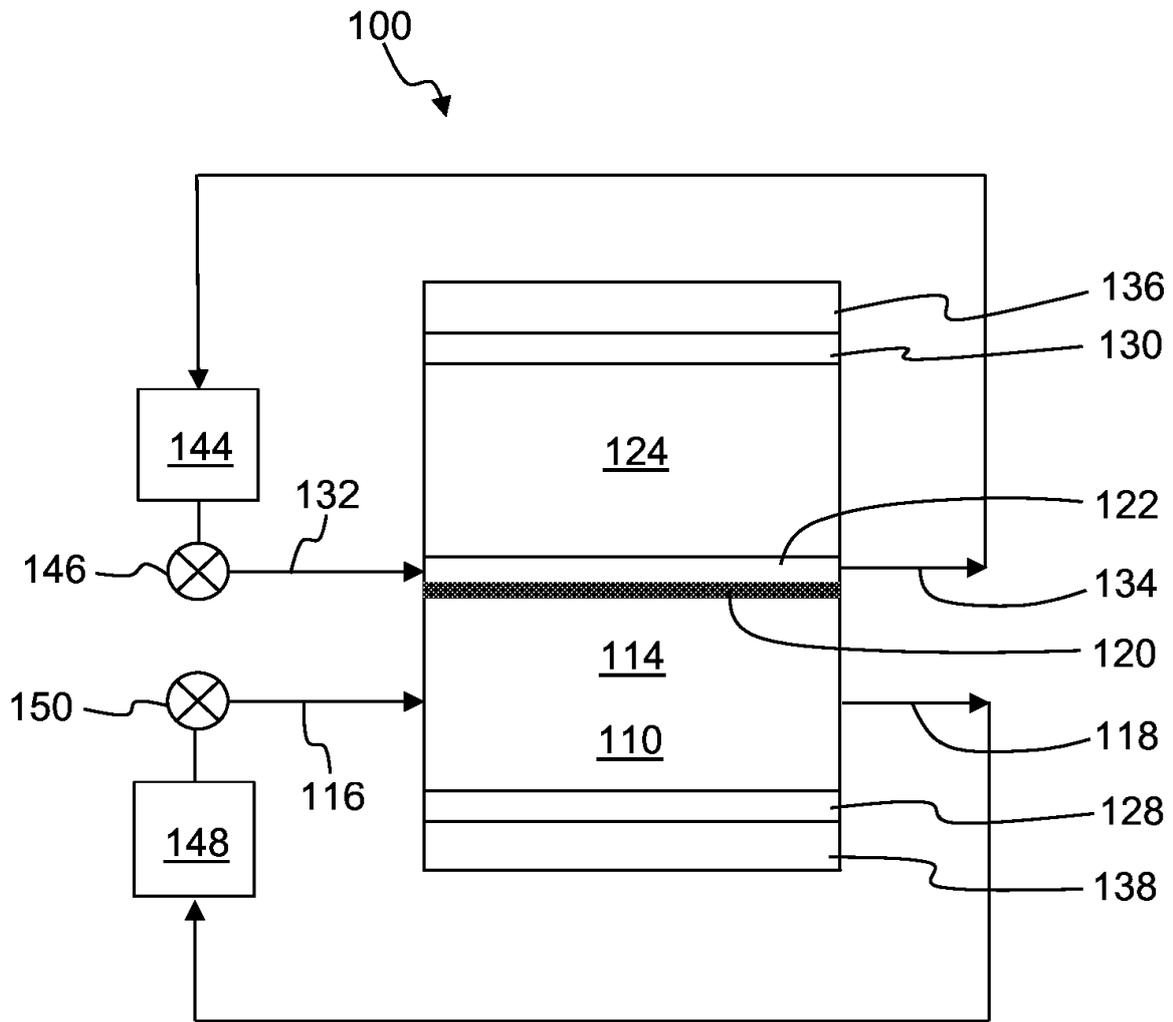


Fig. 2

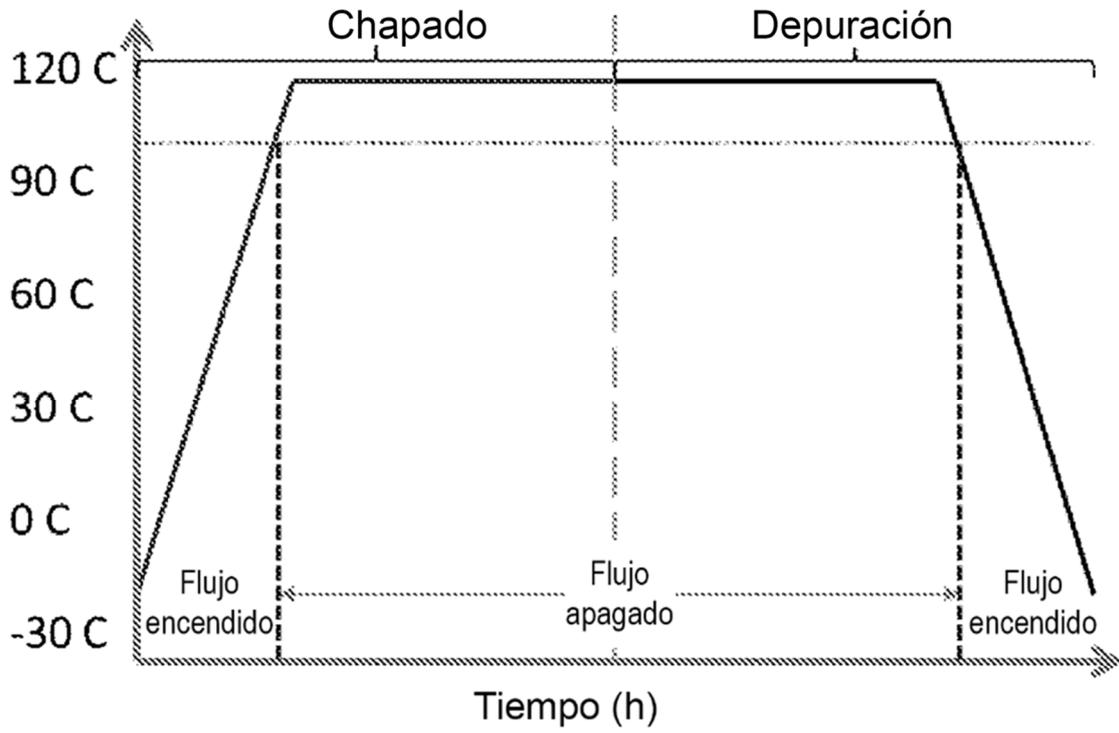


Fig. 3

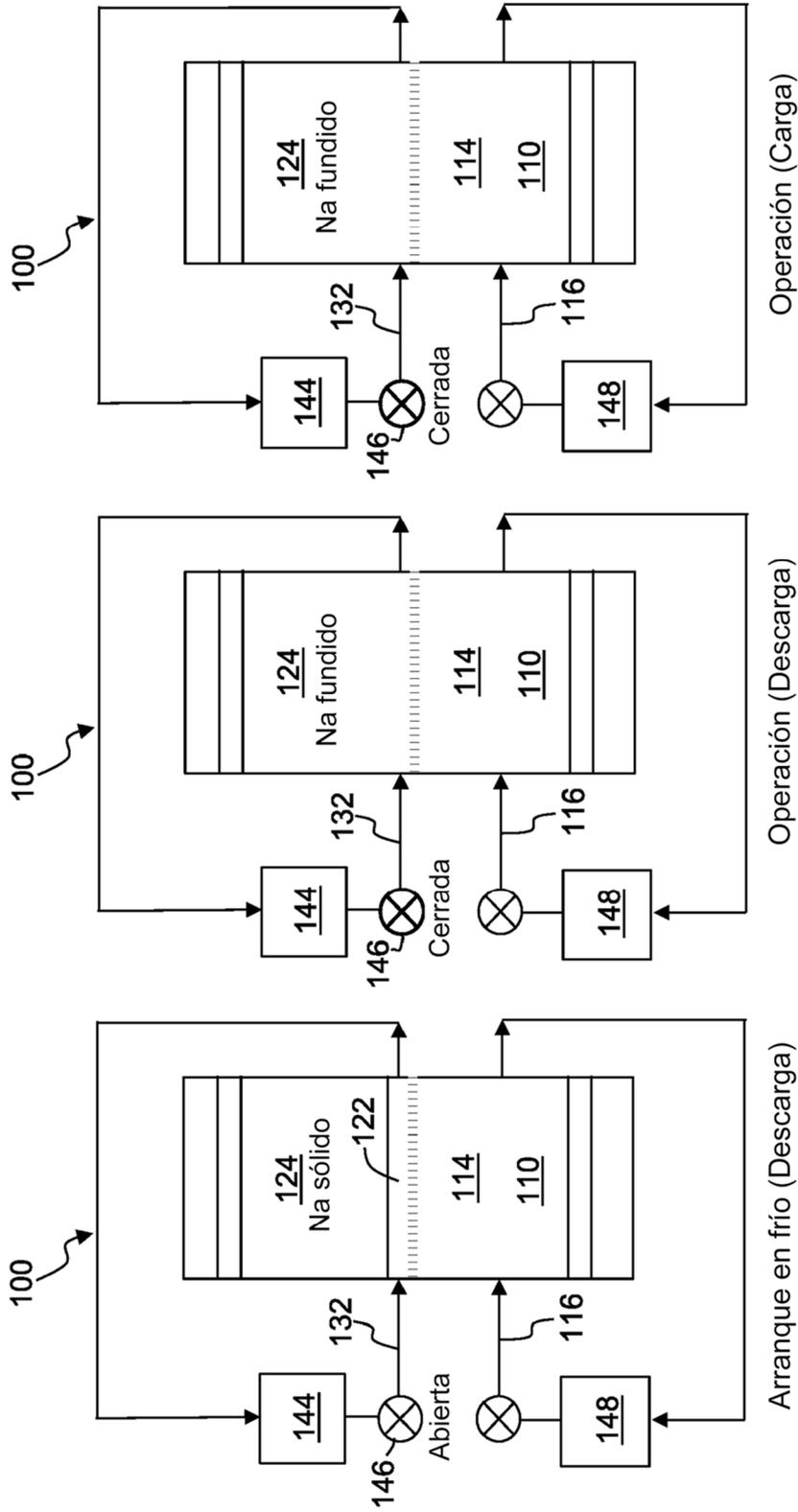


Fig. 4C

Fig. 4B

Fig. 4A