

406042



Int. Cl.: H⁰¹M

PATENTE DE INVENCION

por V E I N T E años

a favor de .- Consiglio Nazionale delle Ricerche
entidad juridica de derecho publico
italiano.

de nacionalidad italiana.-

domiciliado en.- ROMA (Italia) Piazzale delle Scienze,7

por:

"SISTEMA PERFECCIONADO DE ACUMULADOR ELECTRICO".-

Inventor.- Profesor D. Mario de Rossi

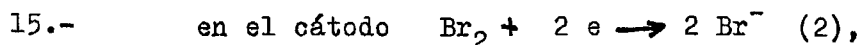
Prioridad.- Corresponde a la Patente Suiza
núm. 12.758/71 de 31-AGOSTO-1.971



5.- La presente invención, tal y como su enunciado indica se refiere a un sistema perfeccionado de acumulador, que funciona según el sistema Zn-Br₂, cuyas masas activas Zn y Br₂ son solubles en una solución acuosa de ZnBr₂, a reciclo de electrolito, con polo, negativo de Zn (ánodo) y polo positivo de Br₂ (cátodo).

10.- Es notorio que este género de acumuladores tiene una energía específica teórica elevada (específica y por tanto referida únicamente al peso de las masas activas) mayor de 430 Watios-hora/kg, con una fuerza electromotriz por elemento de aproximadamente 1,80 Volts.

El funcionamiento está regulado por las reacciones siguientes:



estando asegurado el cierre del circuito, en el interior de la célula, por dos electrodos de material conductor que no participan en la relación electroquímica (en realidad, los dos electrodos están reunidos en un solo electrodo, que por una parte, soporta el depósito Zn de una célula y, por otra parte, está en contacto con el electrolito de la célula adyacente).

20.- Durante la fase de carga, se tiene una electro-disposición de Zn en el ánodo y el ion bromo de descarga y se transforma en bromo molecular. En la fase de descarga, se verifica la disolución del Zn en el electrolito y la ionización del Br₂ que se había acumulado en el electrodo positivo: por consiguiente hay un enriquecimiento de la concentración de ZnBr₂ en el electrolito acuoso.

25.-

406042

- 3 -



En los acumuladores arriba mencionados se presentan inconvenientes que pueden resumirse como sigue:

A) En el polo positivo (bromo)

5.- El Br_2 es relativamente poco soluble en H_2O (aproximadamente un 3%), pero la existencia de sales de bromo (ZnBr_2) en el electrolito hace aumentar la solubilidad del Br_2 hasta 50% aproximadamente.

10.- Ahora bien, el ánodo de Zn reacciona rápidamente con un electrolito que contenga mucho Br_2 , con posibilidades de autodescarga y de rendimiento muy bajo.

En la carga, se debe controlar rigurosamente, por tanto la cantidad de Br_2 que se forma en el acumulador, con el fin de evitar la disolución del Zn en el electrolito.

15.- Es preciso poder "capturar" las moléculas de bromo, que se forman durante la fase de carga, y liberarlas rápidamente durante la fase de descarga.

B) En el polo negativo (zinc)

20.- Los gradientes de densidad en el electrolito, particularmente si el depósito de Zn tiene cierto espesor dan lugar en éste a una falta de uniformidad con aparición de formas dendríticas que provocan en poco tiempo el cortocircuito interno de la célula del acumulador.

25.- Se han propuesto ya varias soluciones para paliar estos inconvenientes.

ZITO (patente de los Estados Unidos nº 3.382.102) propone retener el Br_2 por medio del carbón activo pulverulento contenido en las acanaladuras de una placa



- porosa de carbono o de grafito. El inconveniente es que la capacidad de absorción del Br_2 por parte del carbono es muy modesta (aproximadamente 1:1 en peso) y su liberación (cinética de restitución) es muy lenta. Además :
- 5.- durante la carga, se forman gradientes de densidad en el polo positivo (Br_2) y en el electrolito que dan lugar, por consiguiente, a una falta de uniformidad del depósito de Zn y corrosión del ánodo, allá donde se produce concentración de Br_2 .
- 10.- El propio ZITO (patente de los Estados Unidos nº 3.285.781) había intentado eliminar los gradientes de densidad con diafragmas aislantes horizontales dispuestos entre el electrodo, de carbono y el ánodo de Zn, sin eliminar, no obstante, durante la carga, la formación de Br_2 libre en el electrolito y como consecuencia una autodescarga.
- 15.- LEVY (patente británica nº 320.916) y RIFFE (patente de los Estados Unidos nº 3.328.202) retienen el Br_2 por medio de carbono, con las desventajas ya observadas en la solución propuesta por ZITO.
- 20.- Se ha propuesto también (patente suiza 508.286) utilizar, en lugar de carbono, disolventes orgánicos (CHBr_3 , CCl_4 , CS_2 , etc) para retener el Br_2 . Esta solución es válida, pero requiere células de reacción que aumentan el peso del acumulador.
- 25.- Una solución mejor ha sido propuesta por BLOCH (patente de los Estados Unidos nº 2.566.114), que introduce en el polvo de carbono que rodea al electrodo un halogenuro de alcoholamonio, por ejemplo bromuro

406042

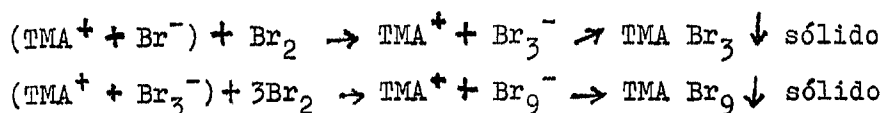
- 5 -



de tetrametilamonio (TMA Br), cuya misión es formar productos de adición reversibles con el Br₂ manteniéndolo fijado en relación elevada (moles de Br₂ : moles de TMA Br = 4:1 y valores más altos).

- 5.- El inconveniente de la solución propuesta por BLOCH es que algunos de los productos de adición intermedios, que se forman entre el Br₂ y los halogenuros de alcoholamonio durante la fase de carga, no se encuentran en fase sólida y escurren hacia el fondo provocando una falta de uniformidad en la capacidad del electrodo. Además, el electrolito contiene Br₂ libre que provoca autodescarga y corrosión del Zn. Subsiste el inconveniente de los gradientes de densidad en el electrolito.
- 10.-
- 15.- Es preciso añadir que los halogenuros de alcoholamonio empleados por BLOCH son generalmente muy solubles en el agua y se ionizan parcialmente en el electrolito acuoso, en el caso del bromo, el producto de adición con el Br₂ que se forma durante la carga se obtiene principalmente, por tanto, en la superficie del electrodo, y el primer producto formado impide la absorción de otras cantidades de Br₂.
- 20.-

- 25.- Se ha demostrado experimentalmente, por otra parte, que cada mol de sal de alcoholamonio es capaz de absorber varios moles de Br₂ según las reacciones del tipo:





5.- Con el TMA Br, se forma en primer lugar el compuesto sólido TMA Br₃, a continuación, mezclas auténticas líquidas y, finalmente, el compuesto sólido TMA Br₉. Por tanto durante la carga y la descarga, los productos de adición son líquidos un cierto tiempo y escurren hacia las partes bajas, como consecuencia de ello, la distribución de la capacidad en los electrodos positivo y negativo no es uniforme.

10.- De ello resultan potenciales de descarga diferentes, de tal manera que, bien sea en la carga, o bien en la descarga, se tienen diferentes fuerzas electromotrices (saltos de potencial).

15.- En 1.969, el mismo titular de la presente invención había propuesto, entre otras soluciones (vease patente suiza 509.672), el empleo del perclorato de tetraalcohilamonio, introducido en una pasta en contacto con el electrodo (pasta catódica). Cuando se utiliza en lugar de un halogenuro de alcoholamonio el perclorato de tetrametilamonio (TMA ClO₄), se obtiene una doble ventaja, en primer lugar, el hecho de que el TMA ClO₄, una vez introducido en la pasta catódica se disuelve poco en el electrolito, mientras que la adición de un perclorato al electrolito (por ejemplo, NaClO₄), hace que sea todavía menos soluble el TMA ClO₄

20.- debido a esto el Br₂ que se forma durante la fase de carga se adiciona uniformemente en el interior de la pasta catódica y no solamente en la superficie. La segunda ventaja esta representada por el hecho de que,

25.-

406042 - 7 -



con el empleo del TMA ClO_4 , se forma un solo producto de adición sólido, TMA Br_9 . Se evitan así los saltos de potencial arriba indicados, característicos de los halogenuros de alcoholamonio.

- 5.- Existen aún otras sustancias susceptibles de formar productos de adición con el Br_2 (véase patente de los Estados Unidos nº 3.057.760, de 1.962, concedida a J. DERESKA), pero tales sustancias requieren medios apropiados para poder ser utilizadas.
- 10.- Según la invención, se palián los inconvenientes en los polos positivo y negativo por medio de un acumulador eléctrico en el cual cada célula comprende:
- un ánodo de zinc depositado sobre un electrodo bipolar de separación entre dos células contiguas;
 - un electrolito acuoso de bromuro de zinc, reciclado electrolito que permanece en la célula durante los periodos de carga y descarga y se conserva en un depósito autónomo durante los periodos de reposo;
 - un cátodo de bromo retenido por una masa activa catódica que se adhiere al susodicho electrodo que no participa en la reacción y que sustenta, sobre su otra cara, dicho ánodo de zinc;
- 15.- acumulador que se caracteriza por el hecho de que la masa activa catódica (pasta catódica) comprende una sustancia capaz de formar productos sólidos de adición con el bromo catódico y muy poco soluble en el agua, comprendida en el grupo constituido por los percloratos de alcoholamonio y ciertos bromuros y percloratos
- 20.-
- 25.-



de diaminas y de triaminas, existiendo disueltas en el electrolito sustancias aditivas para disminuir ulteriormente la solubilidad de las sustancias arriba mencionadas para aumentar la conductividad y la acidez del electrolito y para facilitar la deposición homogénea y en capa delgada del zinc.

5.-

Los dibujos adjuntos representan formas de realización del acumulador según la invención. En dichos dibujos:

10.-

las Figs. 1 representa una vista en perspectiva, parcialmente en corte, de una célula de acumulador;

las Figs. 2 y 3 muestran, en corte esquemático y en vista de frente, electrodos;

15.-

la Fig. 4 representa, en perspectiva parcial, un acumulador;

la Fig. 5 muestra un corte de detalle del filtro dispuesto en la entrada a las células;

la Fig. 6 muestra en perspectiva una forma diferente de realización del acumulador, y

20.-

la Fig. 7 representa las curvas voltaje-tiempo relativas a dos de las sustancias utilizadas.

25.-

Como se vé en los dibujos, el acumulador se compone de células dispuestas en serie entre sí (vease Fig. 4 y 6) y comprendiendo cada una un electrodo bipolar que separa la zona 13 del electrolito (vease Fig. 1) de una célula de la de la célula adyacente.

En una primera forma de realización (vease Fig. 2),

406042

- 9 -



5.- cada electrodo bipolar está constituido por una membrana conductora 1 (por "membrana" se entiende una placa 5 extremadamente delgada), perfectamente impermeable y que recibe, sobre una de sus caras, un deposito de zinc 4 y sobre la cara opuesta, una placa de fieltro de grafito poroso 3, pegada por medio de una capa delgada de mástique de grafito 2. La placa 3 está retenida por un anillo de rigidez 5.

10.- La placa 3 de fieltro de grafito poroso está impregnada con la sustancia o sustancias destinadas a formar productos sólidos de adición con el bromo catódico, y precisamente empleadas por separado o juntamente:

- perclorato de tetrametilamonio,
- perclorato de tetraetilamonio,
- 15.- perclorato de tetrabutylamonio,
- perclorato y/o bromuro de feniltrimetilamonio,
- perclorato y/o bromuro de cetiltrimetilamonio,
- perclorato y/o bromuro de pentametonio,
- perclorato y/o bromuro de hexametonio,
- 20.- perclorato y/o bromuro de decametonio,

25.- sustancias que, de conformidad con la idea de la invención, son todas ellas muy poco solubles en agua (por ejemplo, el TMA ClO_4 tiene una solubilidad de 0,4 g en 100 g de agua) y que forman todas productos sólidos de adición con el bromo.

Conviene examinar las sustancias sólidas arriba indicadas teniendo en cuenta las características siguientes:

- a) examinar si la sal da lugar verdaderamente a un producto de adición sólido con el Br_2 ;
- b) examinar el numero de moles de Br_2 fijados por cada mol de sal;
- 5.- c) examinar la cinética del polo de Br_2 , es decir si el Br_2 es liberado más o menos facilmente por la sal.

Según la invención, se ha encontrado que, desde el punto de vista de las características a) y b), los mejores resultados se han obtenido con TMA ClO_4 y Hex Br (perclorato de tetrametilamonio y bromuro de hexametonio). Estos, en efecto, forman productos de adición sólidos y retienen una cantidad elevada de moles de Br_2 .

10.- Desde el punto de vista de la característica c), las sustancias son muy diferentes, como se puede ver por las curvas de descarga de una célula constituida con un polo de Br_2 .

15.- En la fig. 7, se vé la curva de descarga de una célula que contiene TMA ClO_4 y la de una célula que contiene Hex Br. Este último producto retiene un mayor número de moles de Br_2 , lo cual determina una capacidad específica más elevada, pero la cinética de liberación es mas lenta, lo que hace que la curva de descarga descienda hacia abajo.

20.- Por el contrario, el TMA ClO_4 tiene una curva mas lineal, pero la capacidad específica es menor (la descarga tiene lugar más pronto).

25.- En la Fig. 7, se vé también la curva que se ob-

406042

- 11 -



tiene si se mezclan las dos sales, curva que es intermedia entre las dos curvas arriba mencionadas.

5.- El empleo al que haya de destinarse el acumulador determinará por consiguiente la elección entre una u otra sales o incluso de una mezcla de las dos en proporciones apropiadas. Con arreglo a la elección se modifican las características de descarga de la misma célula, en el sentido deseado en relación con el acumulador que se quiera obtener.

10.- Para impregnar la placa de fieltro de grafito poroso 3 con la o las sustancias elegidas, se procede al intercambio con una sal soluble en agua. Por ejemplo, cuando se emplea el perclorato de tetrametilamonio $TMA ClO_4$, se opera como sigue: Se solubiliza un halogenuro de alcoholamonio (por ejemplo, $TMA Br$, que es fácilmente soluble en el agua), se impregna el fieltro 3 con la solución de dicho halogenuro y se precipita el perclorato de alcoholamonio ($TMA ClO_4$) con otro perclorato (p.ej., $NaClO_4$) según la reacción:



20.- después de lo cual se elimina por lavado el bromuro de sodio, soluble en agua, mientras que el $TMA ClO_4$, insoluble, permanece en disposición uniforme en el fieltro 3.

25.-

La membrana conductora impermeable 1 puede estar constituida preferiblemente por fibras de grafito, con las características indicadas en el nº 1 de la Tabla



que se da a continuación.

Como fieltro poroso se puede emplear el que se encuentra en el comercio bajo la denominación SIGRATHERM, cuyas características se indican en el nº 2 de la Tabla que se da a continuación. Cuando se adoptan estos dos productos, el electrodo bipolar completo, es decir impregnado de sales, tiene un peso aproximadamente 7 g por cada decimetro cuadrado de superficie electrodoica, y la ventaja de no requerir diafragmas para contener las masas activas catódicas que, por su propia naturaleza, carecen de cohesión.

T A B L A

Tipo de grafito nº y denominación comercial.	Peso específico (g/cm ³)	Resistividad (Ω mn ² /m)	Peso del electrodo- g/dm ²	Espesor del electrodo (mm)
15.- 1 Membrana impermeable SIGRA FLEX-	Aprox. 1	40.000	1,6+3,2	0,15+0,3
20.- 2 Fieltro poroso SIGRATHERM	Aprox. 0,05	-----	2+3	2+4
25.- 3 Resina de grafito SIGRADUR N6	Aprox. 1,5	20+50	4+25	0,3+2
4 Electrogrfito ELETTRON CARBONIUM 470	Aprox. 1,8	10	70+140	4+8

406042 - 13 -



5.- En lugar de recurrir a la membrana de fibra de grafito, técnicamente excelente pero de precio elevado, se puede utilizar una hoja metálica 6 muy delgada (vease Fig. 3), conductora, por ejemplo de hierro, recubierta por sus dos caras de mástique de grafito 2 (compuesto de polvo de grafito resina), mástique que estará coquizado a fin de obtener una hoja grafitizada.

10.- Sobre una cara de esta hoja grafitizada se aplica el fieltro de grafito impregnado como se ha descrito anteriormente con referencia a la Fig. 2, mientras que por el otro lado la hoja queda dispuesta para recibir el depósito de zinc 4.

15.- En lugar de fieltro de grafito 3 de la Fig. 2 se pueden utilizar rayados 7 (vease Fig. 3) de electrografito pegadas con mástique de grafito de tal manera que formen acanaladuras 8 en las cuales se introduce la masa activa catódica constituida por una pasta formada en este caso por polvo de grafito, sal de adición y polvo inerte de carbono poroso. Un anillo 5 de rigidez que preferiblemente es de materia plástica, y un separador poroso 9 aislante, retienen la masa activa catódica, que por su propia naturaleza carece de cohesión y por consiguiente es fácilmente disgregable.

20.- Los porcentajes de los componentes de la masa
25.- activa catódica no son críticos. Sin embargo, se han encontrado experimentalmente los valores óptimos que es necesario seleccionar en función del tipo de servicio



al que se destine el acumulador:

- a) grafito : sal : carbono = 3:3:5 (relaciones en peso)
- b) grafito : sal : carbono = 1:1:1 (relaciones en peso).

5.- El peso del electrodo bipolar representado en la Fig. 3 es mayor que el del electrodo bipolar representado en la Fig. 2, pero su coste es muy inferior. Las dos soluciones son técnicamente equivalentes, por lo que la elección depende únicamente de las exigencias económicas y de peso en los diferentes casos de aplicación.

10.- En lugar de la membrana 1 (vease Fig. 2) o de la hoja metálica grafitizada 6 (vease Fig. 3) se puede utilizar también una placa moldeada de resina de grafito impermeable. Como resina de grafito se puede emplear la que se encuentra en el comercio bajo la denominación de SIGRADUR N6, cuyas características se indican en el num. 3 de la Tabla anterior. En la forma de realización representada en la Fig. 1, las placas de mástique de grafito moldeadas 10 están pulimentadas por un lado para recibir el depósito de zinc 4, y están provistas por el otro lado de diafragmas que forman las acanaladuras 8, que se han formado durante la realización según la Fig. 3. Bien entendido, las placas de resina de grafito moldeadas pueden estar pulimentadas por sus dos lados y recibir por un lado el fieltro de grafito 3 y por el otro lado el depósito de zinc 4.

25.- Cualquiera que sea la forma de realización elegida para el electrodo bipolar, aquella será siempre,

406042

- 15 -



- según la invención, de tipo estratificado ("sandwich"), estando constituida siempre una capa por el zinc que se deposita durante la fase de carga. De acuerdo con la presente invención, el depósito de zinc es extremadamente fino, de un espesor de algunas centésimas de milímetro por ejemplo, de aproximadamente 0,07 mm. Este espesor no permite la formación de depósitos dendríticos. Según la invención se llega a este resultado operando, durante los ciclos de carga y descarga, en condiciones de un ligero defecto de zinc. Se obtiene el espesor deseado, en las células del acumulador según la invención, por el hecho de que la capacidad del propio acumulador está limitada por el electrodo de bromo a 3 : 5 Ah/dm². Se obtiene la cantidad de zinc que se deposita por el producto (equivalente electroquímico del zinc) x (número máximo de Ah/dm²) x (rendimiento).
- 5.-
- 10.-
- 15.-

- Siendo el rendimiento de carga de aproximadamente 90%, se obtienen aproximadamente 5 g de zinc. A esta cantidad en peso corresponden aproximadamente 0,7 cm³ de zinc que, distribuidos sobre 1 dm², proporcionan un espesor de 0,007 mm aproximadamente.
- 20.-

- Además, la formación de dendritas se vé impedida por el hecho de que la superficie a recubrir de zinc está completamente libre, dado que se halla totalmente desprovista de la materia aislante habitual.
- 25.-

El electrodo bipolar constituido como se ha descrito anteriormente está alojado en un bastidor 12 (vease Fig. 1) del que constituye una pared lateral,



en tanto que la pared lateral opuesta está libre y permanece cerrada, durante el montaje, por el electrodo bipolar de la célula adyacente. En el bastidor 12, queda por consiguiente una zona 13 destinada a recibir el electrolito.

5.-

Se pueden disponer barras 14 de rigidez delgadas con preferencia de materia plástica, en la zona del electrolito 13, en el caso de células de grandes dimensiones.

10.-

El electrolito penetra en la zona 13 y se evacua de la misma a través de una serie de orificios 11 y 16 practicados respectivamente en la pared inferior y en la superior del bastidor 12, orificios que comunican respectivamente con un tubo colector 22 o 23, respectivamente.

15.-

El electrolito puede circular indistintamente de abajo a arriba o viceversa, o bien alternativamente en los dos sentidos.

20.-

El electrolito está formado por una solución acuosa de $ZnBr_2$ con una relación en peso $H_2O : ZnBr_2 = 100 : 100$ aproximadamente.

A la solución acuosa de bromuro de zinc se añade:

1) Acido bromhídrico HBr

25.-

El HBr está destinado a aumentar la conductividad y a aumentar la acidez (pH entre 0 y 1) con el fin de evitar la formación de hidróxido de zinc, que enturbia la solución formando con el tiempo un precipitado no deseado. Está destinado, además, a compensar la pérdida de Br_2 debida a la pérdida de pequeña cantidad rever-

406042

- 17 -



sible de este que es fijada por todas las partes no activas del acumulador (bastidor 12, elementos 5 y 9, tubos de circulación del electrolito).

5.- La presencia del HBr da lugar a una ligera disminución del rendimiento de la carga, lo cual causa un ligero defecto de zinc con relación al determinado por las condiciones estequiométricas de funcionamiento y favorece la obtención de los pequeños espesores de depósito anteriormente citados.

10.- 2) Sal de función doble

15.- Esta sal tiene una doble función, a saber, mantener en un valor adecuado la conductividad del electrodo cuando, en la fase final de la carga, ha desaparecido casi todo el $ZnBr_2$, y mantener en solución iones que tienen una función antisolubilizante del Br_2 en H_2O . Una sal que satisface perfectamente esta doble función es el Na_2SO_4 , cuyos iones SO_4 son excelentes antisolubilizantes del Br_2 en H_2O .

20.- 3) Sal de reducción de la solubilidad de la sal de adición-

25.- Esta sal está empleada a reducir la ya muy pequeña solubilidad de la sustancia empleada para formar productos sólidos de adición como el bromo catódico. Esta sal puede tener también la función suplementaria de mantener en un valor adecuado la conductividad del electrolito en la fase final de la carga, reforzando así la función del segundo aditivo citado anteriormente. En caso de empleo del perclorato de tetrametilamo-



nio TMA ClO_4 , una sal que satisface perfectamente estas funciones es el NaClO_4 .

A titulo de ejemplo, se indica a continuación una composición preferida de electrolito:

5.-	H_2O	100	(partes en peso)
	ZnBr_2	100	" "
	HBr	3	" "
	Na_2SO_4	7	" "
	NaClO_4	14	" "
		<hr/>	
10.-	Electrolito	224	" "

Este electrolito se recicla de manera continua, sea durante la carga o durante la descarga, a través de la zona interelectrodica 13 de cada célula en particular. Esto permite eliminar por completo el efecto perjudicial de los gradientes de densidad y permite avecauar el liquido de la zona 13 durante los periodos de reposo del acumulador. En estos periodos de reposo, el electrolito se envía a un depósito separado 19 (Fig. 4,6).

15.- Las células 15, constituidas como se ha indicado anteriormente, están unidas entre si en serie (vease la Fig. 4). La primera célula de la batería está cerrada por una pared conductora sobre la que se forma el deposito 4 de Zn, pared que está puesta en comunicación electrica con el exterior por un borne 27 que constituye la conexión negativa del acumulador.

25.-

Un electrodo bipolar separa de manera estanca

406042

- 19 -



la primera celula de la siguiente, y asi sucesivamente hasta la última célula, en la cual el electrodo, constituido de manera analoga a los precedentes, tiene la misión de electrodo unipolar positivo y comunica electricamente con el exterior por un borne no representado.

5.- Todos y cada uno de los tubos colectores 23, que evacuan el electrolito, serán puestos en comunicación con la parte superior de un deposito 19 por intermedio de los conductores 17 separados entre si. De esta manera, ninguna célula está puesta en comunicación eléctrica con las células contiguas a través del electrolito, debido a que la vena fluida se rompe en el momento de la caída del electrolito en el deposito 19.

10.- Una bomba 20 envía el electrolito del depósito 19 a los tubos colectores 22 por intermedio de los conductores 18 de descarga y de un canal de distribución 31.

15.- Entre el canal 31 y cada uno de los tubos 22 se inserta un filtro 21 que tiene la doble misión de filtrar el liquido para eliminar eventuales partículas sólidas y de interrumpir la vena fluida, esto último con el fin de que el electrolito no ponga las células 15 en cortocircuito unas con otras. En la forma de realización representada (vease la Fig. 5), el filtro 20.- 21 está constituido por un alojamiento 25 en el cual están insertados diafragmas porosos 24 que aumentan aproximadamente 5 veces la resistencia eléctrica de la venafuida.



Bien entendido, nada impide que esten dispuestos filtros analogos aguas abajo de los tubos colectores 23, que podrían en tal caso reunirse entre ellos por un conducto común de unión al deposito 19.

- 5.- Durante la carga y la descarga, podrían formarse burbujas gaseosas (sobre todo burbujas de hidrogeno) y adherirse a la superficie del depósito de zinc 4 y al separador poroso 9 (o al fieltro 3). Estas burbujas tendrían una influencia negativa sobre la difusión del electrolito en la masa activa catódica y por consiguiente sobre la uniformidad del depósito de zinc.
- 10.- Para paliar estos inconvenientes, cada celula 15 está comunicada por arriba con un pequeño tubo 28 que extrae los gases que se han formado y que son aspirados por una pequeña bomba beumatica 26 de funcionamiento intermedio (vease Fig. 1 y 4).
- 15.-

- 20.- En una forma diferente de realización (vease Fig. 6), el reciclado del electrolito se consigue con una sola bomba neumatica 29. Los tubos colectores superiores 23 desembocan en un canal 30 que a su vez desemboca en un recipiente 32 de rebose. Los tubos colectores inferiores 22 desembocan en un canal 31 que comunica, por intermedio de un conducto 18, con el deposito 19. La bomba neumatica 29 funciona, por un canal 34, alternativamente en compresión y en depresión sobre el deposito 19 (por ejemplo, con un ciclo comprendido entre uno y cinco minutos, impulsando el electrolito al interior de las zonas electroliticas 13 de
- 25.-

406042

- 21 -



las celulas 15, y haciendolo refluir a continuación de dichas zonas. Dicha bomba aspira por un canal 33 que desemboca en el recipiente de rebose.

5.- La ventaja de esta forma de realización consiste en la eliminación de los pequeños tubos 28 de extracción de los gases, al ser la bomba neumatica 29, el organo que aspira las burbujas gaseosas que se forman en las células 15.

10.- Las ventajas obtenidas por la presente invención son:

- a) La energia especifica es muy elevada, mayor de 100 Watios-hora/Kg.
- b) El bromo que se forma durante la carga es capturado de manera reversible y con cinetica rápida.
- 15.- c) Todo el bromo se concentra en la masa activa catódica distribuyendose en ella uniformemente, con formación de productos de adición, todos ellos sólidos, y por consiguiente sin posibilidad de escurrido.
- d) El porcentaje de bromo libre en el electrolito es muy bajo, lo que da lugar a rendimientos elevados de carga.
- 20.- e) No hay formación de gradientes de densidad en el electrolito durante la fase de carga, y el deposito de zinc es por tanto extremadamente uniforme y sin formaciones dendriticas.
- 25.- f) El bromo capturado no pasa a través de la pared del electrodo hacia el zinc, lo cual excluye un corto-



circuito en el interior.

g) Hay contacto íntimo entre el bromo y su soporte conductor, con disminución de la resistencia eléctrica del electrodo.

5.- Serán independientes del objeto de la presente invención, los materiales, formas, colores y dimensiones y en general todo cuanto no altere, cambie o modifique esencialmente la invención.

10.- Descrita suficientemente la naturaleza y objeto de esta Patente de Invención, se hace constar que las características esenciales, sobre las que han de recaer la concesión de la misma están comprendidas en las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 15.- 1ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, constituido por células eléctricas unidas en batería entre sí, en el cual cada célula comprende
- un ánodo de zinc depositado sobre un electrodo bipolar como separador entre dos células contiguas;
- 20.-
- un electrolito acuoso de bromuro de zinc, electrolito que se recicla en la célula durante los periodos de carga y de descarga y se conserva en un depósito independiente durante los periodos de reposo;
 - un cátodo de bromo retenido por una masa activa catódica que se adhiere al susodicho electrodo, electrodo que no participa en la reacción y que sustenta, sobre su otra cara, dicho ánodo de zinc;
- 25.-

406042

- 23 -



- caracterizado porque la masa activa catódica (pasta catódica) comprende una sustancia capaz de formar productos sólidos de adición con el bromo catódico y muy poco soluble en el agua, comprendidas en el grupo
- 5.- constituido por los percloratos de alcohilamonio y ciertos bromuros y percloratos de diaminas y de triaminas, existiendo disueltas en el electrolito sustancias aditivas para disminuir ulteriormente la solubilidad de las sustancias arriba mencionadas, para aumentar la conductividad y la acidez del electrolito y para facilitar la deposición homogénea y en capa delgada del zinc.
- 10.-
- 2ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el
- 15.- hecho de que la masa activa catódica comprende percloratos de un alcohilamonio seleccionado del grupo que comprende el tetrametilamonio, el tetrabutylamonio y el tetraetilamonio.
- 3ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el
- 20.- hecho de que la masa activa catódica comprende los bromuros y/o los percloratos de un metonio.
- 4ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado
- 25.- por el hecho de que el metonio está seleccionado del grupo que comprende el pentametonio, el hexametonio y el decametonio.

W



- 5^a.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la masa catódica comprende bromuros y/o percloratos de una triamina seleccionada del grupo
- 5.- que comprende el feniltrimetilamonio y el cetiltrimetilamonio.
- 6^a.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la masa activa catódica comprende el perclorato de tetrametilamonio y el bromuro de hexametonio.
- 10.-
- 7^a.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el electrodo bipolar está constituido por una membrana conductora perfectamente impermeable sobre la que esta aplicada, en la cara opuesta a la que recibe el depósito de zinc, una placa de fieltro de grafito poroso impregnada de la, o de las, sustancias insolubles en el agua destinadas a proporcionar productos sólidos de adición con el bromo catódico.
- 15.-
- 8^a.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por el hecho de que la placa de fieltro de grafito poroso se impregna, durante su constitución, de una sal soluble en agua, capaz de proporcionar por reacción con una sal de intercambio la sustancia insoluble en el agua destinada a formar los productos sólidos de adición con el bromo catódico y otra sustancia susceptible de ser eliminada por lavado.
- 20.-
- 25.-

406042 - 25 -



5.- 9ª.- Sistema perfeccionado de acumulador electrico segun las reivindicaciones 1, 7 y 8, caracterizado por el hecho de que la placa de fieltro de grafito poroso se impregna, durante su constitución, de un halogenuro de alcoholamonio soluble en el agua, capaz de proporcionar por reacción con un perclorato el perclorato de alcoholamonio y un halogenuro soluble que se puede eliminar por lavado.

10.- 10ª.- Sistema perfeccionado de acumulador electrico segun las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por el hecho de que la membrana conductora impermeable está constituida por fibras de grafito.

15.- 11ª.- Sistema perfeccionado de acumulador electrico, según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por el hecho de que la membrana está constituida por una hoja metálica conductora, grafitizada por coquización de mástique de grafito.

20.- 12ª.- Sistema perfeccionado de acumulador electrico, segun la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el electrodo bipolar está constituido por una membrana conductora impermeable, conectada de manera estable a rayados de grafito o grafitizados que forman entre si acanaladuras en las cuales está introducida una masa activa catódica constituida por una pasta de polvo de grafito, una sustancia insoluble en el agua destinada a formar productos sólidos de adición con el bromo catódico, y polvo inerte de carbono poroso, estando destinados un anillo lateral y un separador poro-

25.-

Handwritten signature or initials.



so aislante a retener dicha masa activa catódica.

5.- 13ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1, 6 y 12, caracterizado por el hecho de que la membrana conductora impermeable está constituida por resinas de grafito moldeadas.

10.- 14ª Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1, 12 y 13, caracterizado por el hecho de que la membrana conductora impermeable está constituida por grafito impermeable moldeado previamente con acanaladuras para retener la masa activa catódica.

15.- 15ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1, 12, 13 y 14, caracterizado por el hecho de los componentes de la masa activa catódica satisfacen entre si las relaciones siguientes en peso:

grafito:sal:carbono=3:3:5.

20.- 16ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1, 12, 13 y 14, caracterizado por el hecho de que los componentes de la masa catódica satisfacen entre si las relaciones siguientes en peso:

grafito:sal:carbono=1:1:1.

25.- 17ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el depósito de zinc tiene un espesor de 3 a 10 centésimas de milímetro, está exento de formaciones dendríticas y se obtiene haciendo funcionar el

406042

- 27 -



acumulador durante los ciclos de carga y descarga, en condiciones de ligero defecto de zinc.

5.- 18ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por la proporción siguiente en el electrolito:

$H_2O : ZnBr_2 = 1 : 1$, en peso.

10.- 19ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por la presencia en el electrolito, como aditivo, de HBr destinado a aumentar la conductividad, a aumentar la acidez, a evitar la formación de un precipitado de hidróxido de Zn, a compensar el Br_2 reversible fijado por las partes no activas del acumulador y a causar un ligero defecto de Zn con relación a las condiciones estequiométricas de funcionamiento.

15.- 20ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por la presencia en el electrolito, como aditivo, de una sal capaz de mantener la conductividad del electrolito al final de la carga y de proporcionar iones que tienen una función antisolubilizante del Br_2 en H_2O .

20.- 21ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1 y 20, caracterizado por el hecho de que la sal aditiva es el Na_2SO_4 .

25.- 22ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por la presencia en el electrolito, como aditivo, de una sal destinada a reducir ulteriormente la solubilidad de la

Handwritten signature or initials.



sustancia, que por su propia naturaleza es ya casi insoluble en H_2O , empleada para formar productos sólidos de adición con el bromo catódico.

5.- 23ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según las reivindicaciones 1 y 22, en el cual la sustancia casi insoluble en agua, empleada para formar productos sólidos de adición con el bromo catódico, es el perclorato de tetrametilamonio, caracterizado por el hecho de que la sal aditiva es $NaClO_4$.

10.- 24ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el electrolito tiene la composición siguiente:

	H_2O	100	partes	en	peso
15.-	$ZnBr_2$	100	"	"	"
	HBr	3	"	"	"
	Na_2SO_4	7	"	"	"
	$NaClO_4$	14	"	"	"
	Electrolito	224	"	"	"

20.- 25ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que cada célula está constituida por un bastidor, en una pared lateral del cual está alojado el electrodo bipolar, estando perforado dicho bastidor en sus paredes inferior y superior por orificios destinados al paso del electrolito y en comunicación con tubos de distribución y de evacuación.

25.-

26ª.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico

RR

406042²⁹ -



5.- co segun las reivindicaciones 1 y 25, caracterizado por el hecho de que el bastidor está perforado por su parte superior por un orificio que se prolonga en un pequeño tubo en comunicación con la bomba, para la evacuación de los gases que se forman durante la carga y la descarga.

10.- 27^a.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, segun las reivindicaciones 1, 25 y 26, caracterizado por el hecho de que está constituido por una pluralidad de células conectadas en serie entre si, estando separada cada una de la adyacente por un electrodo bipolar, por un depósito en el que desemboca el electrolito por conductos separados unos de otros y en comunicación cada uno de ellos con uno de los tubos de evacuación del electrolito de dicho depósito a partir de las células, por una bomba para la extracción del electrolito de dicho depósito y su envío a los tubos de distribución a las células por medio de un conducto común y una pluralidad de filtros dispuestos cada uno de ellos a la entrada del tubo de distribución.

20.- 28^a.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, segun las reivindicaciones 1 y 27, caracterizado por el hecho de que los filtros están constituidos por un alojamiento en el cual están dispuestos diafragmas porosos capaces de aumentar la resistencia de la vena fluida.

25.- 29^a.- Sistema perfeccionado de acumulador eléctrico, segun las reivindicaciones 1 y 27, caracterizado

MS

406042

- 30 -



- por el hecho de estar constituido por una pluralidad de células conectadas en serie entre si, estando separada cada una de la adyacente por un electrodo bipolar, por un deposito en el que desemboca el electrolito
- 5.- por medio de un conducto y un canal en comunicación con las zonas electroliticas de las células, por un recipiente de rebose en el que desemboca un canal en comunicación con las zonas electroliticas de las células; y por una bomba neumatica que comunica con la parte superior del depósito y del recipiente y que funciona alternativamente en aspiración y en depresión.
- 10.-

30ª.- SISTEMA PERFECCIONADO DE ACUMULADOR ELECTRICO.

- 15.- Todo ello tal y como se describe y reivindica en la memoria que antecede que consta de TREINTA hojas escritas a maquina por una sola de sus caras y planos que la ilustran.

Madrid, 23 de Agosto de 1.972

406042

FIG 2

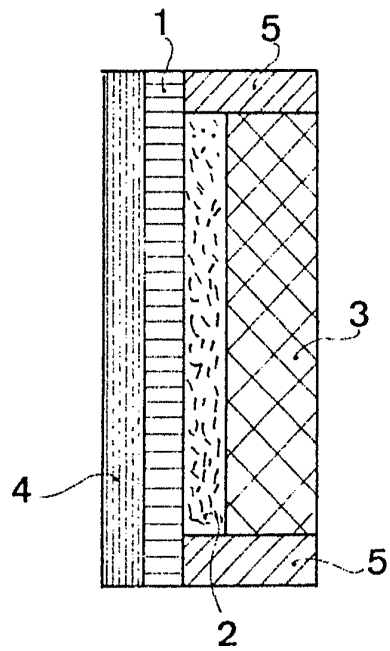
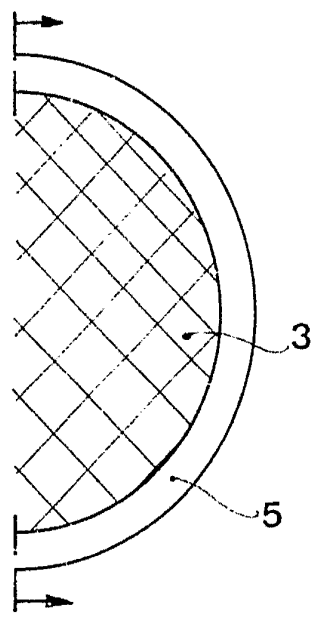
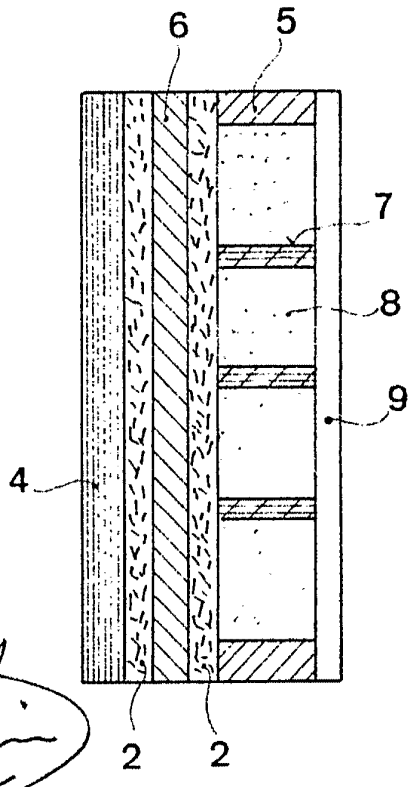
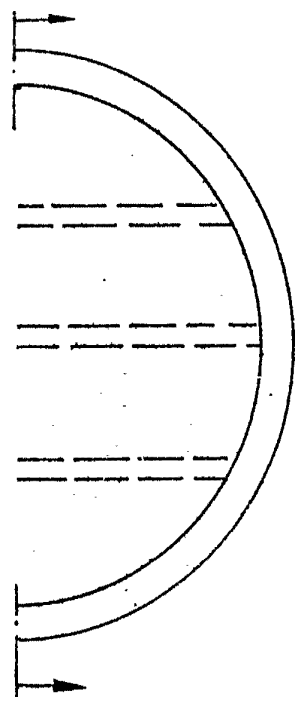


FIG 3



A large, handwritten signature or scribble located at the bottom center of the page, overlapping the bottom edge of the diagram area.

406042

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

CINCO HOJAS (HOJA 3)

FIG 4

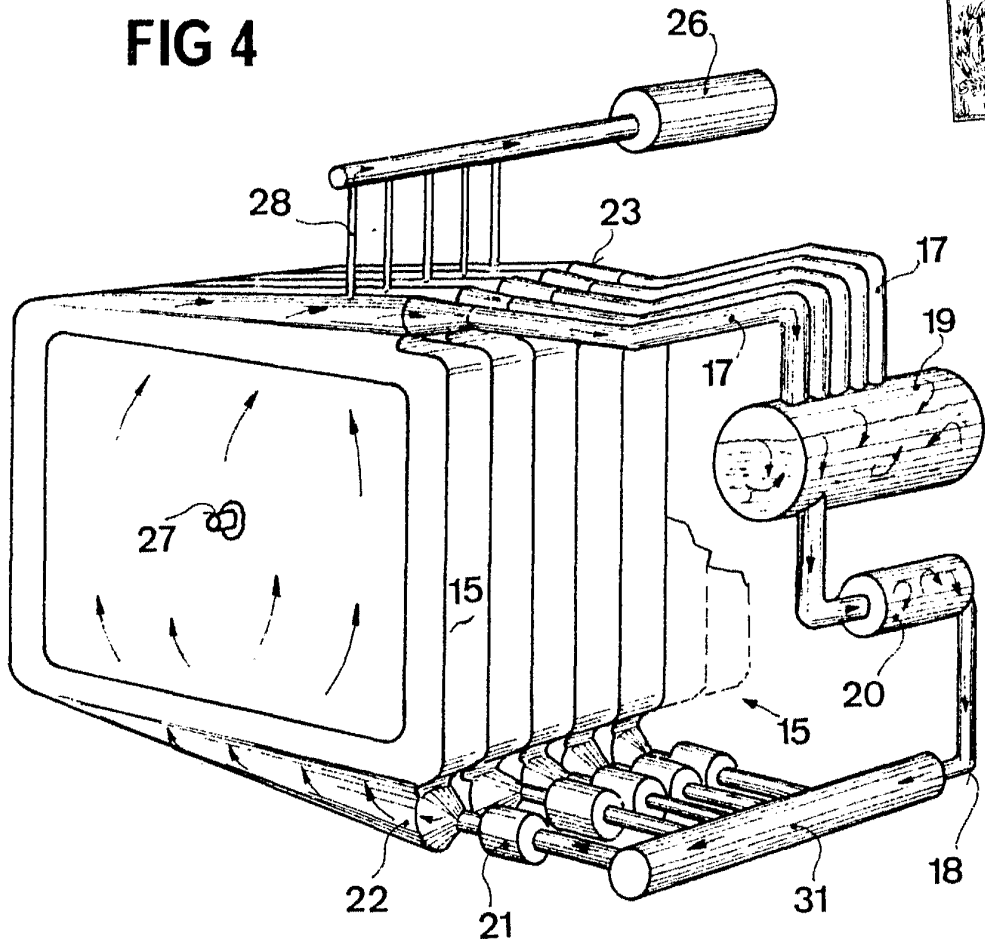


FIG 5

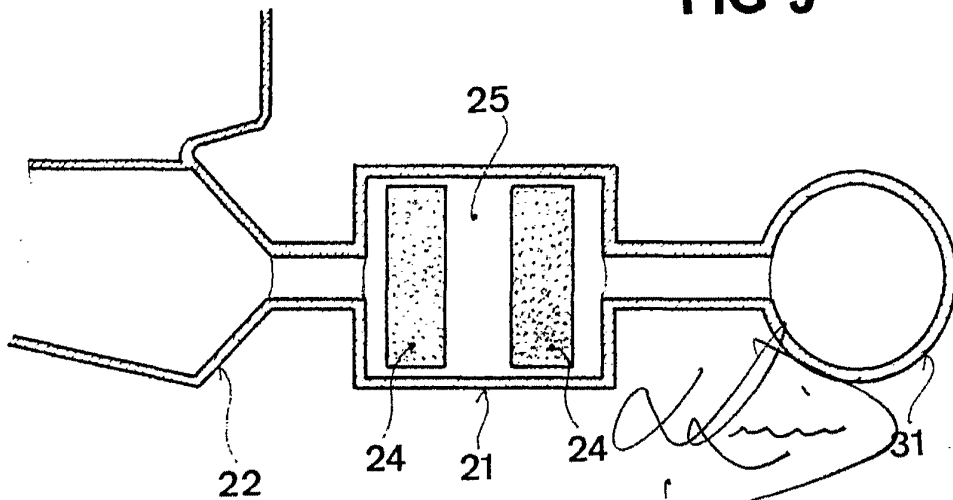
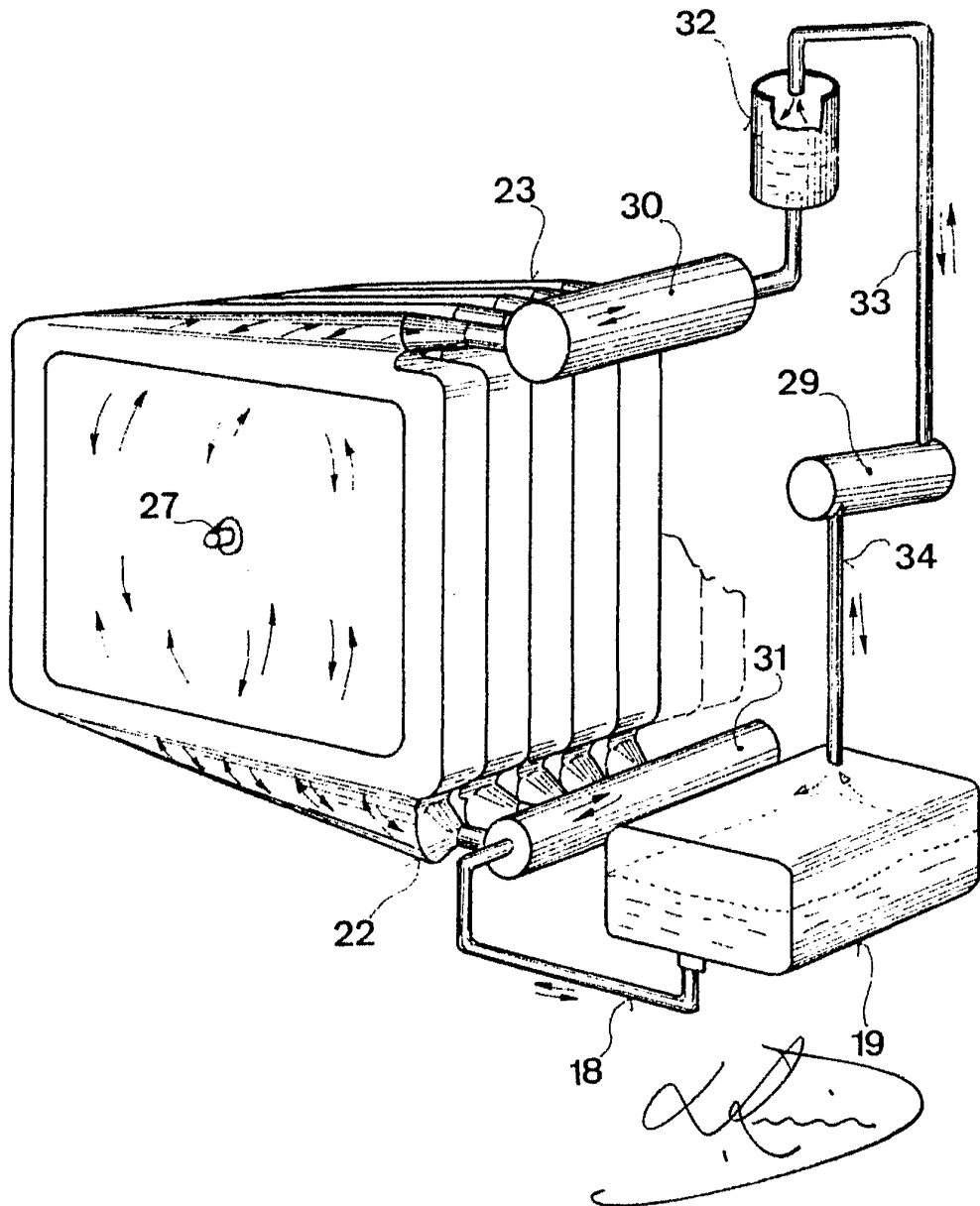




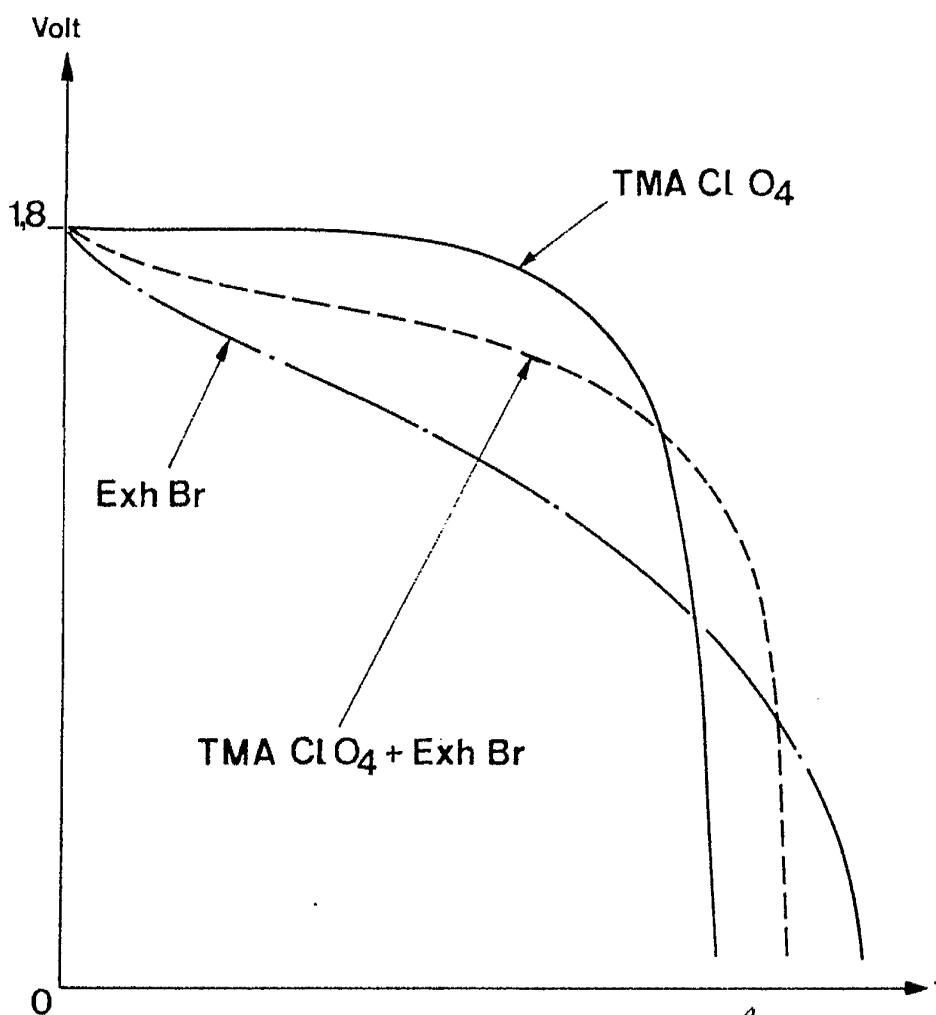
FIG 6



406042



fig 7



[Handwritten signature]