



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
24	<b>48080</b>	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	19-Mayo-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
605.941	20-8-1975	ESTADOS UNIDOS.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	

54 TITULO DE LA INVENCION
" MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN ACUMULADOR O ELEMENTO DE ACUMULADOR "

71 SOLICITANTE (S)
FORD MOTOR COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
American Road, Dearborn, Michigan, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
Frank Arno Ludwig, de nacionalidad estadounidense,

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

CM.--

RESUMEN DE LA INVENCION

Un acumulador o elemento de acumulador mejorado del tipo que contiene: (A) una o más zonas de reacción anódicas que contienen un ánodo-reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctrico con un circuito externo; (B) una o más zonas de reacción catódicas que contienen: (1) un reactivo catódico que, cuando el acumulador o elemento se encuentra por lo menos parcialmente descargado, está seleccionado entre el grupo formado por (i) una composición monofásica que comprende una sal polisulfuro fundida de dicho reactivo anódico y (ii) una composición bifásica que comprende azufre fundido y sales polisulfuros de dicho reactivo anódico saturadas de azufre fundido y (2) un electrodo de material conductor poroso que está por lo menos parcialmente llenado con dicho reactivo catódico; y (C) una barrera permeable a los cationes para la transferencia de masa líquida, interpuesta entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estando dicho material conductor poroso en contacto eléctrico con la barrera permeable a los cationes y con un circuito externo. La mejora consiste en: (a) emplear un material conductor poroso que absorbe al azufre y a los polisulfuros de metal alcalino y que, en diferentes regiones de dicha zona de reacción catódica, presenta diferentes grados de mojabilidad por dichos polisulfuros de metal alcalino, siendo este material más rápidamente mojado por dichos polisulfuros en una región adyacente a la barrera permeable a los cationes que en una región más separada de dicha barrera, de manera que el azufre hervirá cerca de dicha barrera y se condensará lejos de ella; (b) disponer dicho material conductor poroso dentro de dicha zona de reacción catódica de manera

1 que forme y circunde uno o más canales que se prolongan desde la región adyacente a la barrera permeable a los cationes hacia afuera hasta la región de la zona de reacción catódica que está más alejada de dicha barrera; y (c) mantener la cantidad de reactivo catódico fundido dentro de dicha zona de reacción catódica de manera que los canales permanezcan libres de reactivo fundido y por lo tanto sean adecuados para transportar los vapores de azufre.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

10 La invención aquí descrita se realizó en el curso de un contrato o subcontrato con la National Science Foundation.

Esta invención se refiere a un acumulador o elemento de acumulador mejorado, de mayor capacidad en amperios-hora.

15 Más especialmente, esta invención se refiere a un acumulador o elemento de acumulador mejorado del tipo que comprende por lo menos un ánodo de metal alcalino fundido, por lo menos un cátodo, un electrolito líquido electroquímica y reversiblemente reactivo con dicho metal alcalino y en contacto con dicho cátodo y una barrera permeable a los cationes para la transferencia de masa líquida, interpuesta entre dicho ánodo y el electrolito líquido citado y en contacto con ellos.

20 Esta invención se refiere todavía más especialmente a un acumulador o elemento de acumulador mejorado de sodio-azufre con mayor capacidad en amperios-hora.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25 Un tipo recientemente puesto a punto de dispositivo de conversión eléctrica secundario o recargable comprende: (1) una zona de reacción anódica que contiene un ánodo-reactivo de metal alcalino fundido, v.g. sodio, en contacto eléctrico con un circuito externo; (2) una zona de reacción catódica

30

1 que contiene (a) un reactivo catódico constituido por un elec-  
trolito líquido, v.g. azufre o una mezcla de azufre y polisul-  
furo fundido, que es electroquímicamente y reversiblemente  
reactivo con dicho reactivo anódico y (b) un electrodo conduc-  
5 tor que está por lo menos parcialmente sumergido en dicho  
reactivo catódico y (3) un electrolito sólido que comprende  
una barrera permeable a los cationes para la transferencia  
de masa líquida, interpuesta entre dichas zonas de reacción  
anódica y catódica y en contacto con ellas. En el sentido  
10 utilizado aquí, el término "reactivo" significa tanto las sus-  
tancias reaccionantes como los productos de reacción.

Durante el ciclo de descarga de este dispositivo, los  
átomos de metal alcalino fundido, tal como sodio, ceden un  
electrón a un circuito externo y el catión resultante atravie-  
15 sa la barrera de electrolito sólido y pasa al electrolito lí-  
quido para unirse con los iones polisulfuro. Los iones poli-  
sulfuro se forman por transferencia de carga sobre la super-  
ficie del electrodo poroso por reacción del reactivo catódi-  
co con electrones conducidos a través del electrodo poroso  
20 desde el circuito externo. Debido a que la conductividad ióni-  
ca del electrolito líquido es menor que la conductividad elec-  
trónica del material poroso del electrodo, es conveniente du-  
rante la descarga que tanto los electrones como el azufre  
sean aplicados y distribuidos a lo largo de la superficie del  
25 material conductor poroso en las proximidades del electrolito  
sólido permeable a los cationes. Cuando el azufre y los elec-  
tronos son suministrados así, pueden formarse iones polisul-  
furo cerca del electrolito sólido y los cationes de metal al-  
calino pueden salir del electrolito sólido al electrolito lí-  
30 quido y combinarse para formar polisulfuro de metal alcalino

1 cerca del electrolito sólido.

5 Durante el ciclo de carga de este dispositivo, cuando se aplica al ánodo un potencial negativo mayor que el voltaje del elemento en circuito abierto, se produce el proceso opues-  
to. Así, son extraídos los electrones del polisulfuro de me-  
tal alcalino por transferencia de carga en la superficie del  
electrodo poroso y son conducidos a través del material del  
electrodo hasta el circuito externo y el catión metálico alcalino es conducido a través del electrolito líquido y del elec-  
10 trolito sólido hasta el ánodo donde acepta un electrón del circuito externo. Debido a las conductividades relativas antes mencionadas de las fases iónica y electrónica, este proceso de carga se produce preferentemente en las proximidades del elec-  
trolito sólido y deja tras de sí azufre elemental fundido. Co-  
15 mo puede apreciarse fácilmente, la producción de grandes cantidades de azufre cerca de la superficie de la membrana permeable a los cationes ejerce un efecto limitante sobre la capacidad de recarga. Esto ocurre porque el azufre no es conductor y cuando cubre las superficies del electrodo poroso, se inhibe  
20 la transferencia de carga y el proceso de carga es considerablemente impedido o terminado. Así, para mejorar la capacidad de recarga de un elemento de este tipo, es necesario no solamente suministrar polisulfuro a la superficie del electrodo poroso en las proximidades de la membrana permeable a los ca-  
25 tiones sino también separar el azufre de la misma.

30 En la patente estadounidense n°3.811.493 y en la solicitud de patente estadounidense número de serie 545.048, presentada el 29 de Enero de 1975, se describen diseños de dispositivos de conversión de la energía que permiten o provocan un mayor transporte de masas de los reactivos y de los produc-

1       tos de reacción desde y hasta las proximidades del electrolito  
sólido y del electrodo poroso durante la carga y la des-  
carga. En el dispositivo descrito en esa patente, un electro-  
lito sólido iónicamente conductor se coloca entre un primer  
5       reactivo en un vaso y un segundo reactivo en otro vaso. Un  
electrodo para uno de los reactivos está constituido por una  
capa de material poroso, electrónicamente conductor, con una  
superficie en contacto con una cara del electrolito sólido  
iónicamente conductor y la otra superficie en contacto con un  
10       elemento electrónicamente conductor y estructuralmente inte-  
grado, permeable al flujo de masas de su reactivo y eléctri-  
camente conectado al circuito externo. Entre el elemento con-  
ductor estructuralmente integrado y la pared del vaso se en-  
cuentra un volumen abierto para provocar el flujo y el mez-  
15       clado libres del reactivo. Los reactivos también fluyen fá-  
cilmente a través del elemento conductor hasta la capa de ma-  
terial poroso electrónicamente conductor. El elemento conduc-  
tor distribuye los electrones al material poroso conductor  
que a su vez transfiere electrones a los reactivos o desde  
20       ellos.

      La mejora descrita en la citada solicitud de patente  
consiste en diseñar la zona de reacción catódica del dispositi-  
vo de manera que se produzca una multiplicidad de canales  
y/o espacios dentro de dicha zona que están libres de electro-  
25       dos conductores porosos y que, por lo tanto, son adecuados  
para permitir el libre flujo de los reactivos catódicos fun-  
didos durante el funcionamiento del dispositivo. Este flujo  
es el resultado de la convección libre dentro de los canales  
y/o espacios y de la absorción de los reactivos catódicos  
30       dentro del material poroso conductor.

1 En la solicitud de patente estadounidense número de  
serie 567.464, presentada el 14 de Abril de 1975, se describe  
un método mejorado para recargar los acumuladores o elementos  
de acumulador del tipo antes descrito. El procedimiento con-  
5 siste en mantener un gradiente de temperatura dentro de la  
zona de reacción catódica durante la recarga de manera que la  
temperatura de los reactivos catódicos en una primera región  
adyacente al electrolito sólido o barrera permeable a los ca-  
tiones sea suficientemente más alta que la temperatura de  
10 dichos reactivos en una segunda región no adyacente a la ba-  
rreira para que el azufre en la primera región se evapore y  
sea transportado a dicha segunda región donde se condensa.

Los diseños de la técnica anterior descritos y reivin-  
dicados en la patente estadounidense antes mencionada y en  
15 la solicitud de patente estadounidense número de serie  
545.048 son eficaces para provocar la distribución de los  
reactivos durante la carga y la descarga. Sin embargo, inclu-  
so con estos diseños mejorados, es difícil recargar los ele-  
mentos o acumuladores a grandes velocidades. El procedimiento  
20 de la solicitud n°567.464 resuelve los problemas de la recar-  
ga de los dispositivos antes descritos pero requiere el em-  
pleo de medios de calefacción para conseguir los gradientes  
de temperatura necesarios.

25 El dispositivo mejorado de esta invención, como el  
procedimiento de la solicitud de patente estadounidense núme-  
ro de serie 567.464, aumenta la capacidad de los acumuladores  
o elementos en amperios-hora provocando la transferencia de  
vapores de azufre dentro de la zona de reacción catódica du-  
rante la recarga. A diferencia del procedimiento de la técni-  
30 ca anterior, sin embargo, el dispositivo de recarga no requie

1 re ningún gradiente de temperatura y, por lo tanto, ningún  
elemento de calefacción externo adicional. Asimismo, a dife-  
rencia del procedimiento de la técnica anterior, el dispositi-  
vo mejorado de esta invención está proyectado para formar ca-  
5 nales específicos para la transferencia de los vapores de  
azufre dentro de la zona de reacción catódica.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

10 La mejora de esta invención se refiere a una modifica-  
ción de la estructura del acumulador o elemento de acumulador  
de metal alcalino/azufre-polisulfuro de la técnica anterior,  
que será descrito más adelante con mayor detalle, con objeto  
de aumentar la transferencia de vapores de azufre dentro del  
elemento o acumulador y con ello aumentar la capacidad del  
dispositivo en amperios-hora. La mejora consiste en: (a)  
15 emplear un electrodo conductor poroso dentro de la zona de  
reacción catódica del elemento o acumulador, que absorbe  
al azufre y a los polisulfuros de metal alcalino y que, en  
diferentes regiones de dicha zona de reacción catódica, pre-  
senta diferentes grados de mojabilidad por dicho polisulfuro  
20 de metal alcalino, siendo dicho electrodo más fácilmente moja-  
do por el polisulfuro en una región adyacente a la barrera  
permeable a los cationes que en una región más separada de  
dicha barrera de manera que el azufre hervirá cerca de dicha  
barrera y se condensará lejos de ella; (b) disponer el electro-  
do conductor poroso dentro de la zona de reacción catódica  
25 del elemento o acumulador de tal manera que forme y circunde  
a uno o más canales que se extienden desde dicha región adya-  
cente a la barrera permeable a los cationes del elemento o  
acumulador hacia afuera y hasta la región de la zona de reac-  
ción catódica que está más alejada de la barrera permeable a  
30

1 los cationes y (c) mantener la cantidad de reactivo catódico  
fundido en la zona de reacción catódica del elemento o acumu-  
lador de manera que los canales contenidos en su interior per-  
manezcan libres de reactivo fundido y de esta manera sean ade-  
5 cuados para transportar los vapores de azufre.

La invención será mejor comprendida después de leer  
la siguiente descripción detallada de la misma en combinación  
con los dibujos, en los cuales:

10 La Figura 1 es una sección vertical de un elemento que  
muestra un diseño de zona de reacción catódica preferido para  
uso en el elemento o acumulador mejorado de esta invención;

La Figura 2 es una sección transversal tomada a lo lar-  
go de la línea 2-2 de la Figura 1 y

15 La Figura 3 es una sección vertical parcial que mues-  
tra un segundo diseño preferido de la zona de reacción ca-  
tódica.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Descripción del dispositivo al que se aplica la mejora

20 Los dispositivos de conversión eléctrica secundarias  
o recargables a los que es aplicable la mejora de esta inven-  
ción y diversos componentes de los mismos, están descritos en  
las siguientes patentes estadounidenses, cuyas descripciones  
se incorporan aquí por referencia: 3.404.035, 3.404.036,  
25 3.413.150, 3.446.677, 3.458.356, 3.468.709, 3.468.719,  
3.475.220, 3.475.223, 3.475.225, 3.535.163, 3.719.531 y  
3.811.493.

30 Como ya se ha dicho, los acumuladores o elementos de  
acumulador a los que es aplicable la mejora de esta invención  
están constituidos en general por: (1) una zona de reacción  
anódica que contiene un ánodo-reactivo de metal alcalino fun-

1 dido en contacto eléctrico con un circuito externo; (2) una  
zona de reacción catódica que contiene (a) un reactivo cató-  
5 dico constituido por un electrolito líquido seleccionado en-  
tre azufre o una mezcla de azufre y polisulfuro de dicho reac-  
tivo de metal alcalino fundido, saturado de azufre, que es  
electroquímica y reversiblemente reactivo con dicho reactivo  
anódico y (b) un electrodo de un material conductor poroso  
que está por lo menos parcialmente sumergido en dicho reactivo  
10 catódico y (3) una barrera permeable a los cationes para la  
transferencia de masa líquida, interpuesta entre dichas zonas  
de reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estan-  
do dicho material conductor poroso en contacto eléctrico con  
la barrera permeable a los cationes y con el circuito externo.

15 El reactivo anódico empleado en estos dispositivos es  
un metal alcalino que se mantiene por encima de su punto de  
fusión cuando el dispositivo está funcionando. El reactivo  
anódico se calienta por cualquier medio convencional inclu-  
yendo, pero no a título limitativo, calefacción de Joule, ca-  
20 lefacción por inducción e intercambio de calor con un fluido  
adecuado. El reactivo anódico también puede ser considerado  
como el líquido anódico o conductor a través del cual se con-  
sigue el flujo de electrones al circuito externo. Un componen-  
te del elemento acumulador de este tipo es convencionalmente  
denominado en la técnica electrodo sacrificatorio ya que al  
25 mismo tiempo que desempeña el papel de conductor también está  
experimentando una reacción electroquímica. Se emplea sodio  
fundido como reactivo anódico en la mayoría de las realizacio-  
nes preferidas de estos dispositivos. Sin embargo, pueden uti-  
lizarse el potasio, litio, otros metales alcalinos, mezclas  
30 de estos metales alcalinos o aleaciones que los contengan.

1 El reactivo catódico es un material fundido que es electroquímica y reversiblemente reactivo con el reactivo anódico. Cuando el dispositivo comienza a descargarse, la fracción molar de azufre elemental disminuye mientras que el voltaje del circuito abierto permanece constante. Durante esta parte del ciclo de descarga, a medida que la fracción molar de azufre disminuye desde 1,0 hasta aproximadamente 0,72, el reactivo catódico presenta dos fases, siendo una de ellas azufre esencialmente puro y siendo la otra un polisulfuro de metal alcalino saturado de azufre en el que la relación molar de azufre a metal alcalino es aproximadamente de 5,2:2. Cuando el dispositivo se descarga hasta el punto en que la fracción molar de azufre es alrededor de 0,72, el reactivo catódico se vuelve monofásico ya que todo el azufre elemental ha formado polisulfuros. Cuando el dispositivo se descarga todavía más, el reactivo catódico permanece monofásico y a medida que la fracción molar de azufre disminuye, también disminuye el voltaje en circuito abierto correspondiente a la variación del potencial que determina la reacción. De esta forma el dispositivo continúa descargándose desde un punto en el que las sales polisulfuro contienen azufre y metal alcalino en una relación molar de aproximadamente 5,2:2 hasta el punto en que las sales polisulfuro contienen azufre y metal alcalino en una relación de aproximadamente 3:2. En este momento el dispositivo está totalmente descargado.

Como en el estado totalmente descargado el fundido de polisulfuro es de carácter monofásico, la actividad del azufre en el fundido es esencialmente inferior a la unidad cuando la fracción molar de azufre es alrededor de 0,60 y se aproxima a la unidad a medida que la fracción molar se aproxima a 0,72,

1 el punto en el cual el polisulfuro está saturado de azufre.  
Cuando el elemento es recargado, se forma momentáneamente  
azufre elemental sobre las superficies del electrodo poroso  
5 en las proximidades del electrolito cerámico sólido. Como el  
azufre no es conductor, la presencia de azufre elemental so-  
bre el electrodo poroso puede producir dificultades en la con-  
tinuación del proceso de recarga. Sin embargo, cuando la frac-  
ción molar de azufre en el fundido está comprendida aproxima-  
damente entre 0,60 y 0,72, es decir, la región monofásica,  
10 el azufre que se forma sobre la superficie del electrodo po-  
roso tiende a reaccionar inmediatamente con el fundido de  
polisulfuro en las proximidades del mismo para formar un se-  
gundo polisulfuro en el que la relación molar de azufre a me-  
tal alcalino es mayor de 3:2. Este proceso se produce hasta  
15 que la relación molar de azufre a metal alcalino es aproxima-  
damente de 5,2:2. Este es el punto en el que la fracción molar  
de azufre es aproximadamente 0,72 y el voltaje en circuito  
abierto se hace constante.

20 Cuando continúa la carga del elemento o acumulador, el  
polisulfuro saturado de azufre ya no reacciona con el azufre  
elemental depositado sobre el electrodo poroso para formar po-  
lisulfuro con una mayor relación molar de azufre a metal alcali-  
lino. Así, a medida que continúa el ciclo de carga, el reacti-  
vo catódico se vuelve de carácter bifásico. Una fase es de  
25 azufre elemental y la otra es de polisulfuro de metal alcali-  
no saturado de azufre en el que la relación molar de azufre a  
metal alcalino es alrededor de 5,2:2, aumentando continuamen-  
te la fracción molar de azufre en la zona de reacción catódica  
a medida que progresa el ciclo de recarga. Es en esta región  
30 del ciclo de recarga donde aparecen dificultades importantes

1 debido a la formación de grandes cantidades de azufre elemen-  
tal no conductor sobre las superficies del electrodo poroso.  
De hecho, es extraordinariamente difícil recargar estos ele-  
5 mentos o acumuladores hasta cualquier grado elevado más allá  
del punto en el cual el polisulfuro se satura de azufre y,  
por lo tanto, la deposición de azufre elemental ejerce un  
efecto limitante sobre la capacidad de recarga.

10 El reactivo anódico se separa del reactivo catódico  
mediante una barrera sólida para la transferencia de masa lí-  
quida que es selectivamente iónicamente conductora con respec-  
to a los cationes del reactivo anódico y esencialmente impermea-  
ble a otros iones que puedan acumularse en el reactivo cató-  
dico. Así, el separador de zonas de reacción o electrolito  
15 sólido es un material que permitirá la transferencia de los  
iones del reactivo anódico a través del separador y hasta el  
reactivo catódico durante el funcionamiento del dispositivo.  
El reactivo catódico junto con el separador proporciona una  
barrera suficiente al flujo libre de los electrones en la por-  
ción interna del circuito eléctrico para permitir que se desa-  
20 rrolle una diferencia de potencial en los respectivos electro-  
dos de los dispositivos en funcionamiento. Se prefiere que el  
separador sea lo más delgado posible sin sacrificar indebida-  
mente su resistencia. Aunque los espesores óptimos pueden va-  
riar con el uso a que se destinen, se ha encontrado que son  
25 eficaces unos separadores con un espesor comprendido aproxima-  
damente entre 20 y 2000 micras y preferiblemente entre unas  
100 y unas 1000 micras.

30 Han resultado adecuados tanto los vidrios como los ma-  
teriales cerámicos policristalinos para uso en estos dispositi-  
tivos como electrolito sólido o separadores de la zona de reac-

1 ción. Entre los vidrios que pueden ser utilizados con estos  
dispositivos y que presentan una resistencia desusadamente  
5 alta al ataque por el metal alcalino fundido se encuentran  
los que tienen la siguiente composición: (1) entre alrededor  
de 47 y 58 moles por ciento de óxido sódico, alrededor de 0 a  
15, preferiblemente alrededor de 3 a 12, moles por ciento de  
óxido de aluminio y alrededor de 34 a 50 moles por ciento de  
dióxido de silicio y (2) alrededor de 35 a 65, preferiblemen-  
te alrededor de 47 a 58, moles por ciento de óxido sódico,  
10 alrededor de 0 a 30, preferiblemente alrededor de 20 a 30,  
moles por ciento de óxido de aluminio y alrededor de 20 a 50,  
preferiblemente alrededor de 20 a 30, moles por ciento de óxi-  
do de boro. Estos vidrios pueden ser preparados por procedi-  
mientos convencionales de fabricación de vidrio, utilizando  
15 los ingredientes citados y calcinando a temperaturas de unos  
2700°F (1482°C).

Los materiales cerámicos policristalinos útiles como  
separadores de la zona de reacción de los electrolitos sólidos  
son óxidos dimetálicos o multimetálicos. Entre los óxidos di-  
20 o multi-metálicos policristalinos más útiles en los dispositi-  
vos a los que es aplicable el procedimiento de esta invención,  
se encuentran los de la familia de la  $\beta$ -alúmina, todos los  
cuales presentan una estructura cristalina genérica que es  
fácilmente identificable por difracción de rayos X. Así, la  
25 alúmina de tipo  $\beta$  o la alúmina de tipo  $\beta$  sódica es una mate-  
rial que puede considerarse como una serie de capas de óxido  
de aluminio mantenidas separadas por columnas de cadenas linea-  
les de enlaces Al-O con iones sodio que ocupan centros entre  
las capas y columnas antes mencionadas. Entre los numerosos ma-  
30 teriales de alúmina  $\beta$  policristalina útiles como separadores

1 de la zona de reacción o electrolitos sólidos se encuentran los siguientes:

5 (1) alúmina tipo  $\beta$  normal que presenta la estructura cristalina antes descrita, comprendiendo una serie de capas de óxido de aluminio mantenidas aparte por capas de cadenas lineales de enlaces Al-O con átomos de sodio ocupando centros entre las capas y columnas antes mencionadas. La alúmina tipo  $\beta$  se forma a partir de composiciones que contienen como mínimo alrededor de 80 % en peso, preferiblemente como mínimo  
10 alrededor de 85 % en peso, de óxido de aluminio y entre alrededor de 5 y alrededor de 15 % en peso, preferiblemente entre alrededor de 8 y 11 % en peso, de óxido sódico. Hay dos formas cristalinas bien conocidas de alúmina tipo  $\beta$ , las cuales presentan la estructura genérica cristalina de la alúmina tipo  $\beta$   
15 antes descrita y pueden ser fácilmente identificadas por su propio diagrama de difracción de rayos X característico. La  $\beta$ -alúmina es una forma cristalina que puede ser representada por la fórmula  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . La segunda forma cristalina es la  $\beta''$ -alúmina que puede ser representada por la fórmula  
20  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se observará que la forma cristalina  $\beta''$  de alúmina tipo  $\beta$  contiene aproximadamente el doble de soda (óxido sódico) por unidad de peso de material que la  $\beta$ -alúmina. Es la estructura cristalina  $\beta''$ -alúmina la que se prefiere para la formación del electrolito sólido o separadores de la  
25 zona de reacción para el dispositivo al que es aplicable el procedimiento de esta invención. De hecho, si la forma  $\beta$  menos deseable está presente en cantidades apreciables en la cerámica final, son perjudicadas ciertas propiedades eléctricas de la pasta.

30 (2) Alúmina tipo  $\beta$  modificada con óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )

1 donde se agrega alrededor de 0,1 a 1 % en peso de óxido de boro a la composición.

5 (3) Alúmina tipo  $\beta$  sustituida, donde los iones sodio de la composición están reemplazados en parte o en su totalidad por otros iones positivos que son preferiblemente iones metálicos.

10 (4) Alúmina tipo  $\beta$  que ha sido modificada por la adición de una pequeña proporción en peso de iones metálicos con una valencia no superior a 2, de forma que la composición de alúmina tipo  $\beta$  modificada contiene una proporción mayoritaria en peso de iones de aluminio y oxígeno y una proporción minoritaria en peso de un ion metálico en la red cristalina, en combinación con cationes que migran con respecto a la red cristalina como resultado de un campo eléctrico, que es la  
15 realización preferida para uso en los dispositivos de conversión eléctrica en los que el ion metálico con una valencia no mayor de 2 es litio o magnesio o una combinación de litio y magnesio. Estos metales pueden ser incluidos en la composición en forma de óxido de litio u óxido de magnesio o mezclas de ambos, en proporciones que oscilan entre 0,1 y alrededor de 5 % en peso.  
20

25 El electrodo catódico o material conductor poroso está en contacto eléctrico con la barrera permeable a los cationes y con un circuito externo. El material conductor es de superficie específica considerablemente mayor que el cátodo sólido y puede estar constituido por cualquier material poroso que sea electrónicamente conductor y que sea resistente al ataque por los reactivos contenidos en la zona de reacción catódica. Entre los materiales que pueden ser empleados se  
30 encuentran los fieltros o espumas de grafito o carbonos ví-

1

treos.

5

10

15

20

25

30

Aunque los acumuladores o elementos de acumulador a los que es aplicable la mejora de esta invención pueden adoptar varias configuraciones diferentes, algunas de las cuales están descritas en las patentes antes incorporadas, una configuración preferida comprende: (1) un vaso, preferiblemente tubular; (2) una barrera permeable a los cationes para la transferencia de la masa líquida, preferiblemente tubular, que está dispuesta dentro de dicho vaso de manera que crea una zona de reacción anódica dentro de dicha barrera y una zona de reacción catódica entre dicha barrera y el vaso; (3) un reactivo anódico de metal alcalino fundido dentro de dicha zona de reacción anódica en contacto eléctrico con un circuito eléctrico externo; (4) un reactivo catódico que comprende un electrolito líquido que es electroquímica y reversiblemente reactivo con dicho reactivo anódico y que, en un estado por lo menos parcialmente descargado, está seleccionado entre el grupo formado por (a) una composición monofásica constituida por sales de polisulfuro fundidas de dicho reactivo anódico y (b) una composición bifásica constituida por azufre fundido y sales de polisulfuro fundidas saturadas de azufre de dicho reactivo anódico; y (5) un electrodo de material conductor poroso que está dispuesto dentro de dicha zona de reacción catódica, llenado por lo menos en parte con dicho reactivo catódico y que se encuentra en contacto eléctrico con dicha barrera y dicho circuito externo. Estos elementos de acumulador que son preferiblemente tubulares o cilíndricos, por lo tanto, comprenden unas zonas de reacción catódicas que circundan completamente al electrolito sólido o separador de zonas de reacción.

1 Mejoras de la invención

5 Los elementos o acumuladores mejorados de esta invención sirven para resolver las dificultades causadas por la formación de azufre elemental sobre la superficie del electrodo poroso, cerca del electrolito sólido de cerámica. La mejora consiste en construir la zona de reacción catódica del elemento o acumulador de la siguiente manera: (a) empleando un material conductor poroso que absorba el azufre y los polisulfuros de metal alcalino y que, en diferentes regiones de dicha zona de reacción catódica, presente diferentes grados de mojabilidad por dicho polisulfuro de metal alcalino, siendo el material en una región adyacente a la barrera permeable a los cationes más fácilmente mojado por dicho polisulfuro que en una región más alejada de dicha barrera de manera que el azufre hervirá cerca de dicha barrera y se condensará lejos de ella; (b) disponiendo dicho material conductor poroso dentro de dicha zona de reacción catódica de manera que forme y circunde a uno o más canales que se extienden desde dicha región adyacente a la barrera permeable a los cationes hacia afuera y hasta dicha región de la zona de reacción catódica que está más alejada de la barrera; y (c) manteniendo la cantidad de reactivo catódico fundido dentro de la zona de reacción catódica de manera que los canales permanezcan libres del reactivo fundido y de esta manera queden adaptados al transporte de los vapores de azufre.

15  
20  
25  
30 Como se ha mencionado antes, cuando el acumulador o elemento está siendo cargado se forma azufre sobre la superficie del electrodo poroso próxima a la barrera cerámica permeable a los cationes. Hasta cierto punto, mientras el reactivo catódico es de carácter monofásico, el azufre así forma-

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

do reaccionará con los polisulfuros inferiores en las proximidades inmediatas para formar polisulfuros superiores. Idealmente, este azufre reaccionará rápidamente con todo el polisulfuro del elemento o acumulador hasta que la relación de azufre a metal alcalino en el polisulfuro es alrededor de 5,2:2 y comienza a formarse una composición bifásica. Naturalmente, los polisulfuros inferiores deben encontrarse en las proximidades del azufre para que reaccionen. Hasta cierto punto, el flujo de convección de los reactivos dentro de estos elementos o acumuladores pone a los reactivos en proximidad suficiente. La mejora de esta invención acelera la reacción del azufre con los polisulfuros inferiores mientras que el reactivo catódico es de carácter monofásico, transportando fácilmente el azufre a través de la zona de reacción catódica en estado de vapor más que en estado de líquido viscoso.

Una vez que el reactivo catódico alcanza la fase bifásica, la recarga se hace incluso más difícil debido a las cantidades mayores de azufre libre aislante que se encuentran presentes en la zona de reacción catódica. La mejora de esta invención también favorece la recarga en la fase bifásica eliminando el azufre aislante de los centros de reacción adyacentes a la barrera permeable a los cationes.

Como los canales abiertos en la zona de reacción catódica de los elementos o acumuladores mejorados se extienden hacia afuera desde una región adyacente a la barrera permeable a los cationes donde el azufre se forma durante la carga, el azufre se evapora de la superficie del electrodo, atraviesa la región abierta en ausencia de un gradiente de temperatura debido a la reacción química y se condensa en una región

1 del elemento o acumulador más alejada de la barrera. Esta  
transferencia de vapor se produce porque la región más aleja-  
da de la barrera está llena de polisulfuros que tienen una  
presión de vapor de azufre más baja que la del azufre. El  
5 azufre se condensa en esta región porque reacciona química-  
mente con rapidez con los polisulfuros inferiores ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )  
para formar polisulfuros ligeramente superiores ( $\text{Na}_2\text{S}_y$ ,  $y > x$ )  
que mantienen una baja presión de vapor de azufre. Esta reac-  
ción del azufre con los polisulfuros continúa hasta que el  
10 polisulfuro se satura de azufre y comienza a formarse el  
reactivo catódico bifásico. A medida que se forma el reacti-  
vo bifásico, el azufre aislante todavía pasa en forma de va-  
por a través de los canales para condensarse en la región  
alejada de la barrera permeable a los cationes debido a las  
15 diferentes capacidades de mojado de las dos regiones de ma-  
terial conductor poroso. Este proceso continúa hasta que  
prácticamente la totalidad del polisulfuro se ha convertido  
en azufre.

20 A medida que se forma y evapora el azufre de la super-  
ficie del electrodo, más polisulfuro es absorbido en el elec-  
todo adyacente a la barrera permeable a los cationes. Como  
ya se ha dicho, el electrodo debe ser de un material tal que  
el azufre y el polisulfuro sean absorbidos hasta por lo me-  
nos varias pulgadas de altura. Un material poroso preferido  
25 para electrodos es el fieltro de grafito poroso. Sin embar-  
go, el fieltro de grafito debe ser modificado de manera que  
sea preferentemente mojado por el polisulfuro en la región  
adyacente a la barrera permeable a los cationes. El fieltro  
de grafito no modificado es preferentemente mojado por el  
30 azufre y es el material deseado para la región más alejada

1 de la barrera. El grafito es modificado recubriendo su super-  
ficie con materiales de carácter polar o iónico o con orbi-  
tales d sin llenar. Estos materiales son los óxidos y sulfu-  
ros metálicos. Los metales pueden estar seleccionados en-  
5 tre: a) Grupos I, II y III del Sistema Periódico de los Ele-  
mentos, b) metales de transición y c) estaño, plomo, antimo-  
nio y bismuto. Preferiblemente, las sales u óxidos metálicos  
son muy insolubles en las fases de azufre y polisulfuro de  
manera que no se produce la redistribución del revestimiento.  
10 Los materiales preferidos para revestimiento son: óxido de  
aluminio ( $Al_2O_3$ ), disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), trióxido de  
cromo ( $Cr_2O_3$ ), cromito de lantano ( $LaCrO_3$ ), cromito de lan-  
tano con calcio ( $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ ) y pentóxido de antimonio impuri-  
ficado con óxido de estaño ( $Sb_2O_5-SnO_2$ ). Estos materiales son  
15 muy insolubles en las dos fases. Algunos otros materiales  
adecuados, como  $FeS_2$ , son algo más solubles y, por lo tanto,  
menos preferidos. Los materiales pueden ser aplicados a la  
superficie del fieltro de grafito por métodos tales como  
descomposición térmica de sales inestables tales como los ni-  
20 tratos, o mediante el uso de "colas" inorgánicas estables  
como alúmina finamente dispersa (una "cola" de alúmina que  
se encuentra en el mercado y es conocida por "Dispal"). El  
revestimiento se aplica escasamente de manera que solo cu-  
bra parcialmente a la superficie de grafito. El grafito modi-  
25 ficado estimula la absorción del polisulfuro y la evapora-  
ción del azufre, mientras que el grafito no modificado esti-  
muló la condensación capilar del azufre.

30 Naturalmente, resultará evidente para los expertos  
en la técnica que pueden emplearse materiales distintos del  
fieltro de grafito preferido como material para el electrodo

1 poroso y que pueden emplearse otros métodos de modificación de las propiedades de mojado de estos materiales.

5 Al descargarse el elemento o acumulador mejorado de la invención, se produce el proceso inverso. Así, el azufre en la región de la zona de reacción catódica alejada del electrodo poroso tiene una alta presión de vapor y destila a través de la región abierta en el electrodo que se está descargando próximo a la barrera permeable a los cationes, donde se condensa y reacciona con los polisulfuros inferiores.

10 A medida que continúa la descarga, el polisulfuro que se está acumulando es absorbido en la región que ha sido agotada debido a la evaporación del azufre. El polisulfuro entrante reacciona con el azufre residual, reduciendo con ello la presión de vapor del azufre. Este proceso de destilación  
15 ocurre siempre que exista una diferencia de composiciones entre las dos regiones, ya que la presión de vapor de los polisulfuros superiores ( $\text{Na}_2\text{S}_5$  y  $\text{Na}_2\text{S}_4$ ) es considerablemente más alta que la presión de vapor del azufre sobre las composiciones entre  $\text{Na}_2\text{S}_2$  y  $\text{Na}_2\text{S}_3$ . Por lo tanto, el dispositivo  
20 funciona eficazmente hasta descargarse por completo.

25 Los dibujos muestran dos diseños preferidos para elementos o acumuladores que incorporan la mejora de la invención. Los elementos mostrados en las Figuras 1 y 3 comprenden: un vaso tubular 4 que puede estar en contacto eléctrico con un circuito externo; una barrera tubular permeable a los cationes 6 para la transferencia de la masa líquida que está dispuesta dentro de dicho vaso tubular 4 de forma que se crea una zona anódica dentro de la barrera tubular que contiene un ánodo-reactivo 8 de metal alcalino fundido que está en contacto eléctrico a través del conductor 10 con un  
30

1           circuito externo y una zona de reacción catódica entre la  
barrera tubular 6 y el vaso tubular 4; un reactivo catódico  
fundido 12 y un electrodo poroso 14 que está dispuesto den-  
tro de la zona de reacción catódica para formar y circundar  
5           a los canales 16 que se extienden desde la región adyacen-  
te a la barrera 6 hacia afuera hasta una región alejada de  
dicha barrera. Como podrá verse, los canales 16 contienen  
aperturas similares que están concéntricamente dispuestas  
alrededor de la barrera 6. Pueden disponerse varias apertu-  
10           ras de este tipo a lo largo del eje vertical del elemento.  
Las aperturas anulares o canales 16 pueden tener alturas di-  
ferentes en diferentes puntos dentro de la zona de reacción  
catódica. Por ejemplo, el diseño mostrado en las Figuras 1  
y 2 incluye una porción 16a próxima a la barrera 6 de mayor  
15           altura que la porción restante 16b del canal 16. La mayor  
altura y la consiguiente mayor superficie específica de con-  
tacto del electrodo poroso en la porción 16a favorece la  
transferencia de azufre desde las superficies del electrodo  
14 próximas a la barrera 6. La Figura 3 muestra una realiza-  
20           ción alternativa preferida donde los canales 16 contienen  
unas porciones 16c y 16d de mayor altura para favorecer la  
transferencia de vapor y la condensación de azufre durante  
la carga o descarga.

25           Las Figuras 1 y 3 muestran cada una de ellas los con-  
ductores 18 que conectan eléctricamente el fieltro del elec-  
trodo poroso 14 con el circuito externo. Naturalmente, los  
expertos en la técnica observarán que el contacto eléctrico  
puede realizarse a través del vaso 4 si se desea.

30           El siguiente ejemplo se da simplemente como representa-  
tivo de los elementos que pueden ser preparados y operados

1 de acuerdo con las enseñanzas de la invención y no debe con-  
siderarse en modo alguno limitativo.

EJEMPLO

5 Se construye un elemento similar al mostrado en la Fi-  
gura 1 empleando un vaso de Pyrex con un diámetro interno  
de 44 mm. Un tubo de 1 cm de diámetro externo por 3" (76 mm)  
de longitud de  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cerrado en el fondo, se une a un  
tubo de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y desde allí a un compartimiento de almacena-  
10 miento de sodio de vidrio Corning #7052. Un fieltro de gra-  
fito de 2 mm de espesor se empapa en una dispersión acuosa  
de "Dispál" y después se seca, siendo controlados el tiempo  
de remojo y la concentración de "Dispál" para obtener una  
superficie de electrodo parcialmente cubierta. "Dispál" es  
15 la marca registrada de The Continental Oil Company de Peter-  
borough, New Jersey, para una composición de  $\alpha$ -alúmina pu-  
rificada que contiene:

- 90 % de monohidrato de  $\alpha$ -alúmina
- 9 % de agua
- 0,5 % de carbono como alcohol primario
- 20 0,008 % de sílice
- 0,005 % de óxido de hierro
- 0,004 % de óxido sódico
- 0,005 % de azufre.

25 La dispersión utilizada en este ejemplo es una disper-  
sión acuosa al 10 % que contiene un 1 % de ácido clohídrico  
concentrado. El tratamiento con "Dispál" modifica el fieltro  
para producir el mojado preferente por los polisulfuros con  
respecto al resto del fieltro en el elemento, que se deja  
sin tratar. El resto del elemento se llena entonces con  
30 planchas de fieltro de 0,5" (12,7 mm) de espesor, cortadas

1

5

10

15

20

25

30

y apiladas de tal manera que forman unos canales verticales radiales y los canales anulares horizontales mostrados en las Figuras 1 y 3. Preferiblemente, para proporcionar la rigidez necesaria para mantener los canales abiertos, los materiales porosos están formados por fieltro de grafito, bloque de grafito poroso o espuma de grafito poroso enrigididos; espuma de carbono vítreo o fieltro de grafito enrigidido por revestimiento con carbono vítreo. Las coronas horizontales 16 tienen un espesor de 2 mm, un diámetro interno de 14 mm y un diámetro externo de 32 mm aproximadamente y están situadas a unos 8 mm de distancia entre sí. Los canales verticales radiales 16c y 16d son análogamente de unos 2 mm de espesor y unos 4 mm de altura, de manera que alrededor de la mitad de la región conectora al fieltro modificado que circunda a la  $\beta$ "- $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un canal abierto y la mitad es fieltro no modificado. Preferiblemente esta construcción de canales abiertos debe evitarse empleando un grafito poroso de poros finos conectantes y macroporos conectantes de manera que el azufre y el polisulfuro llenen solamente los poros finos y dejen abiertos los macroporos. La zona de grafito poroso está rodeada por un cilindro colector de corriente de grafito de 3 mm de espesor (38 mm de diámetro interno x 49 mm de diámetro externo). Este cilindro tiene un diámetro interno de 20 mm y una altura por lo menos  $3/8$ " (9,6 mm) por encima del grafito poroso y de la región de  $\beta$ "- $\text{Al}_2\text{O}_3$  con objeto de que pueda adherirse al mismo un conductor de hilo de molibdeno o de barra de grafito y prolongarlo hasta un circuito externo. El elemento es cerrado herméticamente y llenado en la forma convencional y funciona a temperaturas comprendidas entre 300°C y 400°C.

1 A la vista de esta descripción, resultarán evidentes  
muchas modificaciones de esta invención a los expertos en  
la técnica. Se pretende que todas estas modificaciones que es-  
tán comprendidas dentro del alcance de esta invención están  
5 incluídas dentro de los términos de las reivindicaciones del  
apéndice.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-  
berá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Mejoras introducidas en un acumulador o elemento  
de acumulador que comprende:

(A) una o más zonas de reacción anódicas conteniendo un  
ánodo-reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctri-  
co con un circuito externo;

15 (B) una o más zonas de reacción catódicas conteniendo  
(1) un reactivo catódico que, cuando dicho acumulador o ele-  
mento de acumulador está por lo menos parcialmente descarga-  
do, está seleccionado entre el grupo formado por (i) una com-  
posición monofásica que comprende sales de polisulfuro fundi-  
das de dicho reactivo anódico y (ii) una composición bifásica  
20 que comprende azufre fundido y sales de polisulfuro de dicho  
reactivo anódico saturadas de azufre fundido y (2) un electro-  
do de un material conductor poroso que está por lo menos par-  
cialmente sumergido en dicho reactivo catódico; y

25 (C) una barrera permeable a los cationes para la trans-  
ferencia de masa líquida, interpuesta entre dichas zonas de  
reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estando  
dicho material conductor poroso en contacto eléctrico con la  
barrera permeable a los cationes y el circuito externo cita-  
dos,  
30

1 caracterizadas dichas mejoras porque consisten en:

- 5 (a) emplear un material conductor poroso que absorba al azufre y a los polisulfuros de metal alcalino y que, en diferentes regiones de dicha zona de reacción catódica, presente diferentes grados de mojabilidad por dicho polisulfuro de metal alcalino, siendo el material en una región adyacente a dicha barrera permeable a los cationes más rápidamente mojado por dicho polisulfuro que en una región más alejada de dicha barrera de manera que el azufre hierva cerca de dicha barrera y se condense lejos de ella;
- 10 (b) disponer dicho material conductor poroso dentro de dicha zona de reacción catódica de tal manera que forme y circunde a uno o más canales que se extienden desde dicha región adyacente a la barrera permeable a los cationes, hacia afuera y hasta la región de dicha zona de reacción catódica que está más alejada de dicha barrera y
- 15 (c) mantener la cantidad de reactivo catódico fundido dentro de dicha zona de reacción catódica de manera que los canales permanezcan libres de dicho reactivo fundido y, por lo tanto, sean adecuados para transportar los vapores de azufre.

2. Mejoras de acuerdo con la Reivindicación 1, donde dicho material conductor poroso es fieltro de grafito poroso y el fieltro en la región adyacente a dicha barrera está recubierto con un óxido o un sulfuro de un metal seleccionado entre el grupo formado por a) metales de los Grupos I, II y III del Sistema Periódico de los Elementos, b) metales de transición y c) estaño, plomo, antimonio y bismuto.

3. Mejoras según la Reivindicación 2, donde dicho revestimiento sobre el fieltro de grafito está seleccio-

1 nado entre el grupo formado por óxido de aluminio, óxido de  
cromo, disulfuro de molibdeno, cromito de lantano, cromito de  
lantano impurificado con calcio y pentóxido de antimonio impu-  
rificado con óxido de estaño.

5 4. Mejoras según la Reivindicación 1, donde  
dichos canales están en contacto con una superficie mayor de  
dicho material conductor poroso en la región adyacente a la  
barrera permeable a los cationes que en la región más alejada  
de dicha barrera.

10 5. Mejoras según las reivindicaciones anteriores  
que comprende:

(A) un vaso;

15 (B) una barrera permeable a los cationes para la trans-  
ferencia de masa líquida, que está dispuesta dentro de dicho  
vaso de manera que se crea una zona de reacción anódica den-  
tro de dicha barrera y una zona de reacción catódica entre  
la barrera y el vaso;

20 (C) un reactivo anódico de metal alcalino fundido den-  
tro de dicha zona de reacción anódica, en contacto eléctrico  
con un circuito externo;

25 (D) un reactivo catódico que comprende un electrolito  
líquido que es electroquímica y reversiblemente reactivo con  
dicho reactivo anódico y que, cuando dicho elemento o acumula-  
dor está en estado por lo menos parcialmente descargado, está  
seleccionado entre el grupo formado por (a) una composición  
monofásica que comprende sales de polisulfuro fundidas de di-  
cho reactivo anódico y (b) una composición bifásica que com-  
prende azufre fundido y sales de polisulfuro de dicho reactivo  
anódico saturadas de azufre fundido y

30 (E) un electrodo de material conductor poroso que está

1 dispuesto dentro de dicha zona de reacción catódica, llenado  
por lo menos en parte con dicho reactivo catódico y que está  
en contacto con la barrera y el circuito externo citados,  
la mejora que consiste en:

5 (a) emplear un material conductor poroso que absorba el azufre  
y los polisulfuros de metal alcalino y que, en diferentes  
regiones de dicha zona de reacción catódica presente di-  
ferentes grados de mojabilidad por dicho polisulfuro de  
metal alcalino, siendo el material en una región adyacen-  
10 te a la barrera permeable a los cationes más fácilmente  
mojado por dicho polisulfuro que en una región más aleja-  
da de dicha barrera de manera que el azufre hervirá cer-  
ca de la barrera y se condensará lejos de ella;

15 (b) disponer dicho material conductor poroso dentro de dicha  
zona de reacción catódica de manera que forme y circunde  
a uno o más canales que se extienden desde dicha región  
adyacente a la barrera, hacia afuera y hasta la región  
de la zona de reacción catódica más alejada de la barre-  
ra y adyacente al vaso y

20 (c) mantener la cantidad de reactivo catódico fundido dentro  
de dicha zona de reacción catódica de manera que los cana-  
les permanezcan libres de dicho reactivo fundido y por lo  
tanto sean adecuados para transportar los vapores de azu-  
fre.

25 6. Mejoras según la Reivindicación 5, donde la  
barrera permeable a los cationes y el vaso son tubulares.

7. Mejoras según la Reivindicación 6, donde los  
canales contienen aperturas anulares que están concéntricamen-  
te dispuestas alrededor de dicha barrera tubular.

30 8. Mejoras según la Reivindicación 7, donde una

1 pluralidad de dichas aperturas anulares están dispuestas a lo largo del eje vertical de dicho acumulador o elemento.

5 9. Mejoras según la Reivindicación 6, donde dicho elemento o acumulador tiene una sección transversal vertical tomada a lo largo del diámetro del mismo como la indicada en la Figura 1.

10 10. Mejoras según la Reivindicación 6, donde el elemento o acumulador tiene una sección transversal vertical tomada a lo largo del diámetro del mismo como la indicada en la Figura 3.

15 11. Mejoras según la Reivindicación 5, donde el material conductor poroso es fieltro de grafito poroso y el fieltro adyacente a la barrera permeable a los cationes está revestido de un óxido o sulfuro de un metal seleccionado entre el grupo formado por (a) metales de los Grupos I, II y III del Sistema Periódico de los Elementos, (b) metales de transición y (c) estaño, plomo, antimonio y bismuto.

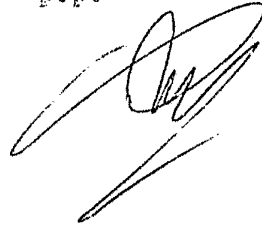
20 12. Mejoras según la Reivindicación 11, donde el revestimiento sobre el fieltro de grafito está seleccionado entre el grupo formado por óxido de aluminio, óxido de cromo, disulfuro de molibdeno, cromito de lantano, cromito de lantano impurificado con calcio y pentóxido de antimonio impurificado con óxido de estaño.

25 13.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " MEJORAS INTRODUCIDAS EN UN ACUMULADOR O ELEMENTO DE ACUMULADOR ".

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente Memoria Descriptiva que consta de treinta y una pá-  
ginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 19 de Mayo de 1976

5                    BERNARDO UNGRIA  
D.P.



10

15

20

25

30

FIG.1

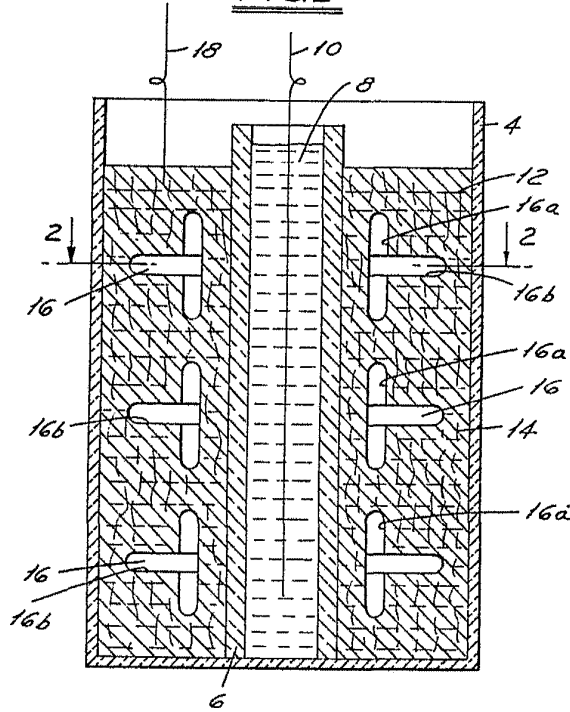


FIG.2

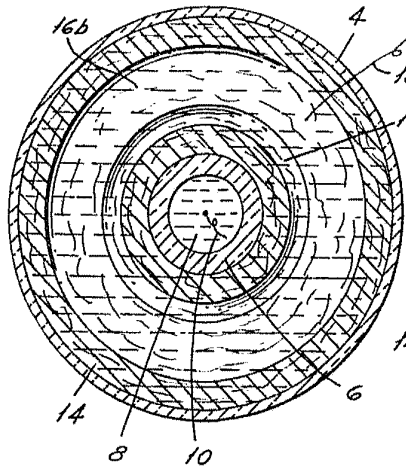
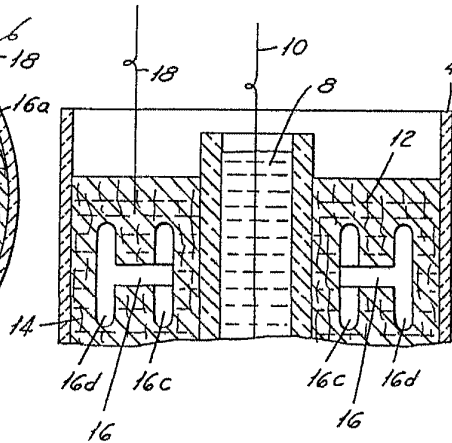


FIG.3



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 19 de Mayo de 1976  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.