



Nr 901.696

Internat. Klassif: 401M

Ter inzage
gelegd op:

29 -05- 1985

De Minister van Economische Zaken,

Gezien de octrooiwet van 24 mei 1854.

Gezien het proces-verbaal op 11 februari 1985 te 11 uur 00

bij de Dienst voor de Nijverheidseigendom opgemaakt

BESLUIT :

Artikel 1. - *Er wordt aan* Dhr. VAN DEN BOGAERT Joannes
De Rest 21, 2230 Schilde

een uitvindingsoctrooi verleend voor Elektrochemisch energiekonversiesysteem

Artikel 2. - *Dit octrooi wordt hem verleend zonder vooronderzoek, op zijn eigen verantwoording, zonder waarborg hetzij voor de wezenlijkheid, de nieuwheid of de verdiensten der uitvinding, hetzij voor de nauwkeurigheid der beschrijving, en onverminderd de rechten van derden.*

Bij dit besluit moet het dubbel gevoegd blijven van de beschrijving en van de tekeningen der uitvinding, door de belanghebbende getekend, en tot staving van zijn octrooiaanvraag ingediend.

Brussel, de 28 februari 19 85

BIJ SPECIALE MACHTIGING

De Directeur

L. WUYTS

B E S C H R I J V I N G

ingediend tot staving van een aanvraag voor
U I T V I N D I N G S O C T R O O I
door

Van den Bogaert Joannes

De Rest 21,

B 2230 SCHILDE

voor

"Elektrochemisch energiekonversiesysteem"

Deze uitvinding heeft betrekking op een elektrochemisch energiekonversiesysteem, middelen en werkwijzen voor de omzetting van chemische energie in elektrische energie en vice versa.

Elke chemische reactie waarin stoffen met verschillende elektronen-affiniteit optreden en een ionen-transport plaatsvindt in een elektrolyt, dit is materie met ionen-geleidbaarheid, tussen elektroden, dit zijn elementen met elektronen-geleidbaarheid, kan een elektrische cel vormen, op voorwaarde dat aan de anode elektronen worden afgegeven en aan de kathode elektronen worden opgenomen om in een uitwendige elektronen-geleider van de ene elektrode naar de andere te vloeien.

In een primaire elektrochemische cel waarin de reagerende stoffen met verschillende elektronen-affiniteit onomkeerbaar verbruikt worden wordt chemische energie irreversibel in elektrische energie omgezet.

8

In een accumulator, ook secundaire cel genoemd, is het mogelijk een hoeveelheid elektrische energie in chemische energie om te zetten door hierin aan elektroden reagentia te vormen, die als gevolg van hun verschillende elektronen-affiniteit in staat zijn door ionen-transport tussen de elektroden van de cel, een redox-reaktie aan te gaan, waaruit terug elektrische energie kan verkregen worden in de vorm van een elektronenstroom in een uitwendige geleider.

De meest gebruikte accumulator is de lood-zwavelzuur accumulator, eenvoudigweg lood-accu genoemd, die slechts één elektrolyt, een waterige zwavelzuuroplossing, en in ongeladen toestand twee redox-aktieve elektroden op basis van respectievelijk lood en lood-dioxide bevat.

De beschrijving en de werking van de lood-accu is o.a. bekend uit het boek "Electrical Technology" van Edward Hughes, Longmans, London, 3rd ed. (1966) p. 676-678; "Electrochemie" van P. Dingemans - Uitgeverij Waltham, Delft, 4^e druk (1955) blz. 120-122 en uit het boek "Inleiding tot de Fysische Scheikunde" Deel I, A.J. Verbrugh en H. Dewald; Uitgeverij J.B. Wolters, Groningen, 2^e druk (1956) blz. 342-344.

Een overzicht van accumulatoren voor elektrisch aangedreven voertuigen is gegeven door William J. Walsh in "Physics Today", June 1980 onder de titel : "Advanced batteries for electric vehicles - a look at the future", p. 34-41. In genoemde literatuur zijn de voordelen en de nadelen van de bestaande accumulatoren voldoende duidelijk vermeld.

Verwijzende naar genoemde literatuur stellen we vast dat de tot hertoe gebruikte accumulatoren werken op basis van slechts één elektrolyt en twee redox-aktieve elektroden.

Een accumulator werkend met twee elektrolyten, die een redox-element vormen wordt onbruikbaar geacht omdat verondersteld wordt (zie genoemd boek van P. Dingemans, blz. 119-120) dat de vermenging van de elektrolyten door wederzijdse diffusie van de ionen van de ene elektrodekamer naar de andere niet te vermijden is.

B

Een poreuze scheidingswand op basis van gebakken ongeglazuurde klei biedt geen voldoende scheiding van de elektrolyten.

Deze vermenging van elektrolyten vindt bv. plaats in het Daniell-element dat gescheiden door een poreuze wand van ongebakken ongeglazuurde klei een zink- en een koperelektrode bevat, respectievelijk gedompeld in een waterige zinksulfaatoplossing en een waterige kopersulfaatoplossing. De aanwezigheid van genoemde poreuze wand kan niet verhinderen dat wederzijdse diffusie van ionen optreedt en dat na enige tijd kopermetaal elektrolytisch neerslaat op de zinkelektrode, wat het potentiaalverschil doet dalen en het element tenslotte onbruikbaar maakt (ref. "Electrochemie" van P. Dingemans, blz. 114).

In het reeds vermelde boek "Elementaire Inleiding tot de Fysische Scheikunde", Deel I, blz. 353 en Fig. 162 wordt een redox-element beschreven waarmede elektrische stroom geproduceerd wordt, met enerzijds een elektrolyt dat Ti^{+3} en anderzijds een elektrolyt dat Fe^{+3} bevat, gescheiden door een vloeistofbrug om de vermenging van de elektrolyten tegen te gaan. Met genoemd element wordt elektrische stroom geproduceerd op basis van volgende redox-reaktie :



Het redox-element bevat in een van de elektrodekamers een waterige oplossing van titaan(III)chloride en de andere elektrodekamer bevat een waterige oplossing van ijzer(III)chloride, beide in kontakt met een eigen platina-elektrode. In de ene elektrodekamer wordt door Ti^{+3} aan de anode een elektron afgegeven ($Ti^{+3} - e^{-} \longrightarrow Ti^{+4}$). Dit elektron bereikt door de externe geleider tussen de elektroden de kathode die in kontakt staat met het Fe^{+3} dat een elektron opneemt ($Fe^{+3} + e^{-} \longrightarrow Fe^{+2}$). Hierdoor zal een teveel aan chloorionen ontstaan in de elektrodekamer die het ijzerzout bevat en een tekort aan chloorionen in de elektrodekamer waarin titaanzout aanwezig is. Voorwaarde voor een blijvend elektronentransport in de uitwendige stroomkring is dus een chloorionen transport van de kathodekamer naar de anodekamer, zonder

3

een vermenging van de ijzer- en titaanionen. Voor dit probleem en andere biedt onderhavige uitvinding geschikte oplossingen.

Het is een van de doelstellingen van onderhavige uitvinding een werkwijze ter beschikking te stellen waarmee met behulp van twee verschillende elektrolyten elektrische energie opgeslagen respektievelijk geproduceerd wordt zonder dat vermenging van redox-aktieve ionen optreedt.

Het is verder een van de doelstellingen van onderhavige uitvinding een apparaat ter beschikking te stellen dat geschikt is om elektrische energie op te slaan respektievelijk weer af te geven met behulp van twee verschillende elektrolyten in gescheiden elektrodekamers, die volgens een voorkeursuitvoeringsvorm met stromend elektrolyt bevoorraad worden uit gescheiden reservoirs. Het voordeel elektrolyt te kunnen tanken vermijdt de lange oplaadtijden die verbonden zijn aan het gebruik van de één-elektrolyt accumulatoren.

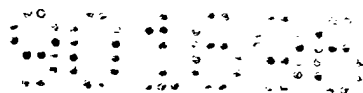
Andere doelstellingen en voordelen zullen blijken uit de verdere beschrijving.

Onderhavige uitvinding verschaft een werkwijze voor de omzetting van chemische energie in elektrische energie die de stappen (1) en (2) bevat en een werkwijze voor de omzetting van elektrische energie in chemische energie die de volgende stappen (1) en (3) bevat :

(1) het kontakteren van elektrolyten met verschillende ionensamenstelling elk met een eigen elektrode in een ruimte, elektrodekamer genoemd, waarbij deze elektrodekamers van elkaar gescheiden zijn door een ionen-doorlatende wand en de ionensamenstelling van genoemde elektrolyten zodanig is dat het ene elektrolyt ionen bevat die een elektronenopnamevermogen bezitten verschillend van het elektronenopnamevermogen van ionen in het andere elektrolyt, waarbij genoemde ionen dezelfde ladingspolariteit bezitten, d.w.z. beide zijn positief of negatief geladen,

(2) het aanbrengen van een uitwendige elektronengeleider tussen genoemde elektroden om toe te laten dat elektronen die aan de ene elektrode afgegeven worden door metaal of ionen met het lagere elektronenopnamevermogen door de andere elektrode opgenomen worden

✓



door ionen met het hogere elektronenopnamevermogen,

(3) het aanbrengen van een middel dat een elektrische gelijkspanning produceert tussen genoemde elektroden om aan de ene elektrode elektronen te doen opnemen door de ionen met het hogere elektronenopnamevermogen en elektronen te doen afgeven door de ionen met het lagere elektronenopnamevermogen aan de andere elektrode, met het kenmerk dat genoemde ionen-doorlatende wand de doorgang toe laat van de tegenionen van genoemde ionen met hoger respectievelijk lager elektronenopnamevermogen, maar de doorgang aan laatstgenoemde ionen met verschillend elektronenopnamevermogen belet.

Volgens een praktische uitvoeringsvorm is genoemde wand een membraan dat een ionen-uitwisselend hars bevat dat selektief anionen of kationen doorlaat.

Volgens een bepaalde uitvoeringsvorm zijn de ionen met hoger respectievelijk lager elektronenopnamevermogen metaalionen met verschillende redox-potentiaal, dus kationen, en is de wand selektief doorlaatbaar voor de tegenionen hiervan, dus de anionen. Het membraan is in dat geval selektief anion-permeabel.

De elektronen-overdracht tussen ionen met verschillend elektronenopnamevermogen is bekend als een redox-reaktie, ook bekend onder de naam oxidatie-reduktiereaktie. Oxidatie is een proces waarin aan een stof elektronen worden onttrokken en reduktie is een proces waarbij aan een stof elektronen worden toegevoegd (zie het reeds vermelde boek van A.J. Verbrugh en R.H. Dewald, blz. 277-278). Het spanningsverschil tussen de elektroden, bij de stroomafgifte meer bepaald de spanningsverschillen optredend in de redox-elementen gevormd door de verschillende elektrolyten en de daarbij horende elektrode, verleent de drijvende kracht voor de migratie van de tegenionen doorheen genoemde wand.

Een apparaat volgens onderhavige uitvinding geschikt voor de omzetting van chemische energie in elektrische energie en vice versa, bevat in gescheiden elektrodekamers elektrolyten die verschillen door de aanwezigheid van ionen met hoger respectievelijk lager elektronenopnamevermogen elk in kontakt met een eigen elektrode, met het kenmerk dat genoemde elektrolyten gescheiden zijn

B

901835

door een wand die selektief doorlaatbaar is voor de tegenionen van genoemde ionen met hoger respektievelijk lager elektronenopnamevermogen. Het apparaat is geschikt voor gebruik als accu of secundaire cel maar is ook geschikt voor gebruik als primaire cel wanneer de door genoemde wand gescheiden elektrodekamers metaalelektroden met verschillend elektronenafgevend vermogen, d.w.z. verschillende redox-potentiaal bevat, waarbij elke elektrode in kontakt staat met een elektrolyt dat metaalionen bevat overeenkomend met het metaal van de elektrode.

De synthese en de samenstelling van selektief anionen of kationen doorlatende membranen, ook bekend als ionen-uitwisselende membranen is bekend aan de vakman uit dit gebied. Er bestaat met betrekking tot dit onderwerp een uitvoerige literatuur, bij voorbeeld : het boek "Ion Exchange Resins" by Robert Kunin - John Wiley and Sons, Inc; New York en Chapman & Hall, Ltd - London, 2nd ed. (1958), meer bepaald blz. 82-96 en 100-105, het boek "Membrane Separation Processes" by Patrick Meanes, Elsevier Scientific Publishing Company - Amsterdam - Oxford - New York (1976), blz. 232-235 en 411 en verder het boek "Membrane and Ultrafiltration Technology" - Developments since 1981 - Chemical Technology Review No. 226, edited by S. Torrey - Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. (1984), waarin octrooiliteratuur betreffende de vervaardiging van ionenuitwisselende membranen en hun toepassing als "battery separators", bv. US-P 4.365.009, opgenomen is.

In onderhavige uitvinding gaat de voorkeur uit naar selektief anionen of kationen doorlatende membranen die bestendig zijn tegen zure of alkalische waterige elektrolytoplossingen. Zulke membranen zijn in de handel onder diverse merken verkrijgbaar.

Volgens een bepaalde uitvoeringsvorm kunnen anion-permeabele membranen vervaardigd worden door gebruik te maken van een fenol-formaldehyde polyamine kondensaat dat bereid wordt als volgt : 40 g fenol, 15 g natriumhydroxide en 40 g paraformaldehyde worden opgelost in 20 ml water en onderworpen aan koken met reflux. Het verkregen mengsel wordt na beëindigen van de reactie gekoeld en er wordt aan toegevoegd : een oplossing die 50 g tetraethyleen-pentamine, 30 ml formaldehyde (40 %-ige waterige oplossing) en

5

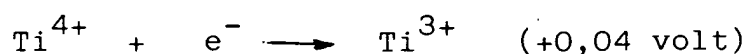
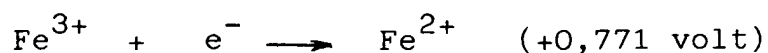
901996

100 ml water bevat. Dit mengsel wordt gekookt met reflux en daarna gekoeld. Het gevormde hars wordt door impregneren in een poreus weefsel, bv. weefsel op basis van synthetische harsvezels, in bladvorm gebracht en gedroogd.

Wanneer de membranen een relatief groot oppervlak dienen te beslaan om een grote stroomproduktie te waarborgen kunnen ze ondersteund worden door of gesandwiched zijn tussen metalen roosters die inert zijn tenoverstaande van de elektrolyten of hiervan geïsoleerd zijn met elektrisch isolerend materiaal. Een voorbeeld van zulke ondersteuning op basis van poreuze titaanschotten is beschreven en geïllustreerd in Chemical Engineering, June 21, 1976, p. 86-88.

Elektrolyten die geschikt zijn voor elektrochemische energie-omzetting in een apparaat volgens onderhavige uitvinding bevatten ionen die kunnen deelnemen aan een redox-reaktie, d.w.z. een reaktie waarin elektronen opgenomen, respektievelijk afgegeven worden. Redox-reakties worden gekarakteriseerd door hiermede overeenkomende normaal-potentialen. Deze normaal-potentialen zijn bekend uit de literatuur, bv. uit hogergenoemde boeken over elektrochemie en uit Appendix E, blz. 786-788 van het boek "Fundamental Chemistry" by D.H. Andrews and R.J. Kokes - John Wiley & Sons, New York - London (1963). In laatstgenoemde boek volgt men voor het bepalen van de normaal-potentialen de Amerikaanse conventie (ref. G. Bakker in Chemisch Weekblad, april 1978, blz. 217-220).

Zo is volgens de Europese conventie de normaal-potentiaal de volgende van :



5

901998

De elektrolyten kunnen een zuur karakter bezitten, dit bv. met het oog op de verbetering van de oplosbaarheid van de ionen. Ijzerchloride en titaanchloride worden bij voorkeur in zuur milieu opgelost. In bepaalde gevallen wordt de oplosbaarheid van de ionen-verbindingen verbeterd door sterk polaire oplosmiddelen toe te voegen. De voorkeur gaat naar elektrolyten waarvan de ionen sterk verschillende normaal-potentialen bezitten en die in een hoge concentratie kunnen opgelost worden in een waterige vloeistof.

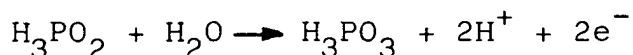
In volgende Tabel zijn elektrolyten A en B opgenomen die geschikt zijn voor gebruik in elektro-chemische energiekonversie volgens de uitvinding.

De normaal-redox potentialen ($\mathcal{E}^{\circ}$) in volt zijn volgens de Europese conventie aangegeven.

TABEL

Elektrolyt A		Elektrolyt B	
Reactie	$\mathcal{E}^{\circ}$	Reactie	$\mathcal{E}^{\circ}$
$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77	$\text{Ti}^{4+} + e^{-} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$	+ 0,04
$\text{Mn}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+ 1,51	$\text{Sn}^{4+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15
$\text{Ce}^{4+} + e^{-} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1,61	$\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightarrow \text{Cu}^{+}$	+ 0,17
$\text{Co}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1,84	$\text{Cr}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,41

Als elektrolyt B wordt verder vernoemt een elektrolyt met volgende redox-reactie :

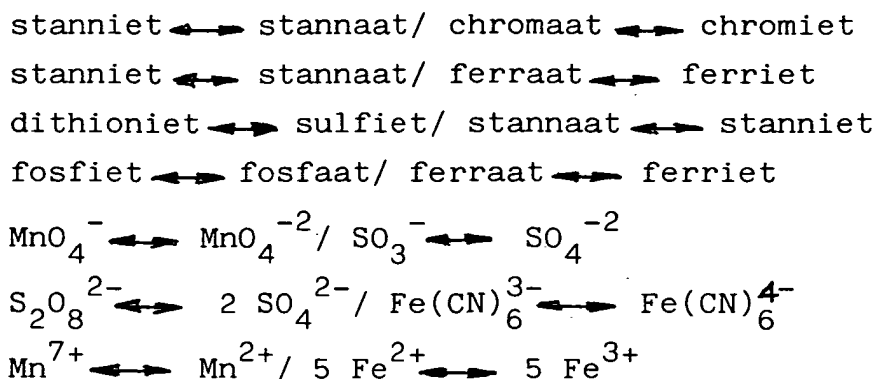


waarvan $\mathcal{E}^{\circ} = -0,50$.

Niet alleen zuur reagerende elektrolyten komen in aanmerking maar ook alkalische. Alkalische elektrolyten die geschikt zijn voor elektro-chemische energiekonversie volgens onderhavige uitvinding zijn bij voorbeeld de volgende :

5

001546



Om de oxidatie van de reducerende elektrolyten door lucht-zuurstof tegen te gaan worden deze elektrolyten bij voorkeur onder een inert gas bewaard, bv. stikstofgas of CO_2 . Dit gas kan ook gebruikt worden voor het pneumatisch transport van de elektrolyten.

De heroxidatie respectievelijk de herreductie van de valentiewisselbare ionen in de elektrolyten gebeurt niet noodzakelijk in het stroomleverend apparaat zelf, maar wordt volgens een uitvoeringsvorm buiten dit apparaat uitgevoerd in een inrichting bestemd om te regenereren. De heractivatie van de elektrolyten kan elektrochemisch gebeuren door toevoer van laadstroom of zuiver chemisch door reactie met zuurstof respectievelijk waterstof al of niet in aanwezigheid van een katalysator.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm, die bij voorkeur toegepast wordt in tractie-accumulatoren volgens de uitvinding wordt vers elektrolyt getankt en uitgeput elektrolyt aan een tankstation afgeleverd, dat de uitgeputte elektrolyten zelf regeneert of doorstuurt naar een centrale regeneratie-inrichting.

Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm wordt het apparaat volgens onderhavige uitvinding zo gewijzigd dat het ook als brandstofcel kan werken. Voor dit doeleinde bevat het apparaat poreuze elektroden waardoor gas kan geleid worden, en waarbij een eerste

elektrode in contact gebracht wordt met een gas dat een oxidans is voor het gas waarmee een tweede elektrode in contact gebracht wordt, met het kenmerk dat genoemde eerste elektrode tevens contact maakt met een elektrolyt dat ionen bevat die elektronen opnemen uit de elektrode en genoemde tweede elektrode contact maakt

4

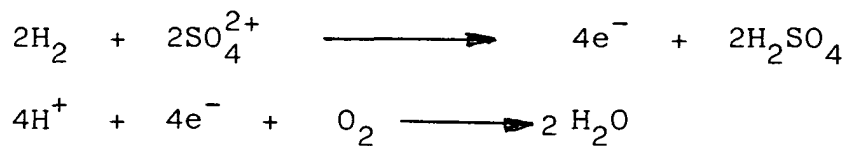
901596

met het elektrolyt dat ionen bevat die elektronen afgeven aan genoemde tweede elektrode, en waarbij genoemde elektrolyten door genoemde selektief ionen-doorlatende wand gescheiden gehouden worden.

Een overzicht van verschillende types van brandstofcellen wordt gegeven in het boek "Electrical Technology" van Edward Hughes, - Longmans, London (1967) blz. 681-684 en in het boek "Neue Energiesysteme für die Raumfahrt" van Walter Peschka, - Wilhelm Goldmann Verlag - München (1972), blz. 47-55 en door Karl V. Kordesch in het artikel "Elektrochemische Energieumwandlung" - Berichte der Bunsen-Gesellschaft Bd. 77, Nr. 10/11.

Een brandstofcel waarin waterstof met zuurstof tot water verbrand wordt is schematisch weergegeven in "Principles of College Physics" 2nd ed., door George Shortley and Dudley Williams - Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, blz. 712.

In zulke brandstofcel vindt volgende reactie plaats in zuur milieu :



Bij combinatie met redox-elektrolyten A en B waarvan hierboven voorbeelden gegeven zijn, vormen de SO_4^{2+} ionen de tegenionen van de valentie-wisselbare ionen uitgenoemde elektrolyten A en B.

Bij de werking van de brandstofcel volgens de modificatie volgens onderhavige uitvinding wordt niet- geoxideerd waterstofgas dat door de poreuze elektrode penetreert gebruikt om reeds geoxideerde valentie-wisselbare ionen in elektrolyt B, bv. Ti^{4+} terug te regenereren tot hun gereduceerde vorm, bv. Ti^{3+} , en niet verbruikte zuurstof die door de andere poreuze elektrode penetreert wordt gebruikt om reeds gereduceerde ionen in elektrolyt A, bv. Fe^{2+} , te regenereren tot hun geoxideerde vorm, bv. Fe^{3+} .

Andere bekende brandstofcellen werken met een alkalisch elektrolyt en verbruiken waterstof en zuurstof of hydrazine en zuurstof, de werktemperatuur kan hierbij 60 °C bedragen.

Een ionen-uitwisselend membraan kan gekarakteriseerd worden door zijn membraan-potentiaal volgens de vergelijking :

$$E_m = 0,0592(t_+ - t_-) \log \frac{c_2 \cdot \gamma_2}{c_1 \cdot \gamma_1}$$

waarin is :

E_m de membraanpotentialiaal,

$t_+ = 1,00$ en $t_- = 0,00$ voor een volmaakte kationen-uitwisselaar en $t_+ = 0,00$ en $t_- = 1,00$ voor een volmaakte anionen-uitwisselaar,

c_1 de concentratie van het uitwisselbare ion in elektrodekamer 1,

c_2 de concentratie van het uitwisselbare ion in elektrodekamer 2, en

γ_1 en γ_2 zijn de gemiddelde ionenactiviteitscoëfficiënten in de respektievelijke elektrolyten aan weerszijden van het membraan.

Zie hiervoor "Ion-Exchange Resins" by Charles D. Coryell and Yizhak Marcus in "Molecular Science and molecular Engineering" by Arthur R. von Hippel - Chapter 23, Published jointly by The Technology Press of M.I.T. and John Wiley & Sons, Inc., New York (1959) p. 407.

Uit genoemde vergelijking volgt dat E_m rechtstreeks evenredig is met de concentratieverhouding van c_2/c_1 . Om deze verhouding zo groot mogelijk te maken wordt volgens een uitvoeringsvorm van onderhavige uitvinding de concentratie van genoemde tegenionen die doorheen de wand moeten migreren verhoogd in de onmiddellijke nabijheid van de ingangszijde van de selektief tegenionen doorlatende wand. Deze concentratieverhoging wordt verwezenlijkt door het uitoefenen van Lorentzkracht op genoemde tegenionen van de valentie-wisselbare ionen.

Voor het opwekken van genoemde Lorentzkracht wordt het elektrolyt in beweging gebracht in de elektrodekamer waaruit de genoemde tegenionen dienen getransporteerd te worden naar de aangrenzende elektrodekamer. Deze beweging is zodanig dat de hydrodynamische stroomzin van het elektrolyt loodrecht staat op magnetische veldlijnen die parallel lopen met genoemde wand.

1

De Lorentzkracht uitgeoefend op genoemde ionen beantwoordt aan volgende vergelijking :

$$K = B.Q.v$$

hierin is :

- K de Lorentzkracht in newton (N),
- B de magnetische inductie van het magnetisch veld in Weber/m² of tesla (T),
- Q de lading van elk tegenion, bv. de elementaire elektronenlading in coulomb (C) wanneer het tegenion een Cl⁻ ion is, en
- v de snelheid van het ion loodrecht op de magnetische veldrichting.

Deze snelheid v kan verkregen worden door het elektrolyt doorheen de elektrodekamer te pompen of met een roermechanisme het elektrolyt loodrecht op het magnetisch veld in rotatie te brengen parallel met de membraanwand.

Het magnetisch veld voor het opwekken van de Lorentzkracht wordt bij voorbeeld geproduceerd met plaatvormige magneten, bv. keramische magneten, die met parallelle tussenruimten in de elektrodekamer gestapeld zijn, zodanig dat elektrolyt doorheen deze ruimten kan gestuwd worden met zijn hydrodynamische stroomzin loodrecht op de veldlijnen om de ionen die in de andere elektrodekamer moeten migreren de gewenste bewegingszin in de richting van het membraan te geven en de concentratie van de reeds ver-noemde tegenionen tegen de ingangszijde van het membraan te ver-hogen.

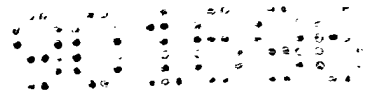
Onderhavige uitvinding wordt verder geïllustreerd aan de hand van schematische tekeningen zonder echter de uitvinding hiertoe te beperken.

Figuur 1 stelt schematisch een apparaat volgens onderhavige uitvinding voor geschikt om gebruikt te worden als accumulator.

Figuur 2 stelt schematisch een brandstofcel voor met twee verschillende redox-aktieve elektrolyten gescheiden door een ionen-uitwisselend membraan.

Figuur 3 stelt schematisch een accumulator volgens onderhavige

B



uitvinding voor waarin de elektrodekamers of cellen doorstroomd worden door verschillende elektrolyten die betrokken worden uit gescheiden reservoirs waarin elektrolyt kan getankt worden en na uitputting opgevangen worden in andere reservoirs waaruit de elektrolyten naar een regeneratiestation kunnen afgevoerd worden.

Figuur 4 stelt schematisch een accumulator volgens de uitvinding voor waarin het transport van ionen doorheen een ionen-wisselend membraan bevorderd wordt met Lorentzkracht.

In Figuur 1 stelt element 10 een selectief anionen-doorlatend membraan voor tussen de elektrodekamers 11 en 12, die respectievelijk een anode 13 en een kathode 14 bevatten. De elektrodekamer 11 is gevuld met een waterige oplossing van TiCl_3 en elektrodekamer 12 is gevuld met een waterige oplossing van FeCl_3 . De pijl langs het extern stroomcircuit 15 geeft de richting van de elektronenstroom aan. Element 16 is een stroomverbruiker, bv. elektrische motor, en element 17 is een volt- of ampèremeter.

Bij het ontladen van de accumulator gaan Cl^- ionen, dus anionen van de elektrodekamer 12 door het selectief anionen-doorlatend membraan 10 naar de elektrodekamer 11, dit onder invloed van de spanning opgebouwd tussen de elektroden 13 en 14 die elk met hun elektrolyt een redox-element vormen. Hierbij worden in elektrodekamer 11 Ti^{3+} ionen door elektronenafgifte aan de elektrode 13 omgezet tot Ti^{4+} ionen, terwijl in elektrodekamer 12 Fe^{3+} ionen door elektronenopname uit de elektrode 14 gereduceerd worden tot Fe^{2+} ionen.

Het reaktiveren, ook genoemd regenereren van de elektrolyten kan uitgevoerd worden met een laadstroom waarvan de elektronen aan de elektrode 13 toegevoerd worden. De stroomverbruiker 16 is dan vervangen door een dynamo of een andere gelijkstroombron.

Volgens een bepaalde uitvoeringsvorm wordt het apparaat volgens Figuur 1 gebruikt als primaire cel, die werkt met twee verschillende elektrolyten, zoals in een Daniell-cel. Voor dit doel bevindt zich in elektrodekamer 11 een waterige oplossing van zinksulfaat en bestaat de elektrode 13 uit een zinkmetaalplaat.

5

De elektrodekamer 12 bevat dan een waterige kopersulfaatoplossing en de elektrode 14 is een kopermetaalplaat.

Figuur 2 stelt schematisch in doorsnede een brandstofcel 30 voor die twee gasdoorlatende elektroden 31 en 32 bevat. De elektrode 31 vormt een scheidingswand die gasdoorlatend is voor waterstof dat toegevoerd wordt in de ruimte 33, die gescheiden is door genoemde elektrode van de elektrodekamer 34 die een waterig elektrolyt op basis van TiCl_3 bevat. De elektrode 32 is zuurstofdoorlatend en vormt een scheidingswand tussen de zuurstoftoevoerruimte 35 en de elektrodekamer 36 die een waterig elektrolyt op basis van FeCl_3 bevat.

Om de reactie van de ionen die in de elektrolyten door het redox-proces gevormd worden te bevorderen worden de elektrolyten rondgepompt doorheen de elektrodekamers 34 en 36 met de pompen 37 en 38. De zuurstoftoevoerruimte is voorzien van een vloeistofafvoer 39 om het gevormde water te spuien. Element 10 is het membraan uit Figuur 1. Aan de kathode 32 vindt volgende reactie plaats : $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$; en aan de anode 31 de volgende reactie : $2 \text{H}_2 \longrightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$.

In de elektrodekamer 34 wordt reeds gevormd Ti^{4+} door doorsijpelend waterstofgas terug gereduceerd tot Ti^{3+} , en in de elektrodekamer 36 wordt reeds gevormd Fe^{2+} terug geoxideerd tot Fe^{3+} .

Element 16 stelt een stroomverbruikend apparaat voor en element 18 is een voltmeter opgenomen in het uitwendig stroomcircuit 40.

Figuur 3 stelt schematisch een doorsnede voor van accumulator 41 volgens onderhavige uitvinding. De accumulator 41 is opgebouwd uit concentrische cilindrische ruimten gevormd door mekaar omhullende buizen. Hierin stelt element 42 een kunststofbuis voor (eventueel met glasvezel versterkt). Element 43 is een draadnet-elektrode in buisvorm of is een pakket van elektrode-draadnetten in buisvorm, dit om het contact met het elektrolyt A te vergroten. Element 44 eveneens uitgevoerd in buisvorm is een selektief anionendoorlatend membraan 10 uit Figuur 1. Element 45 is een draadnet-elektrode in contact met elektrolyt B en is gewikkeld op een elektrisch isolerende staafkern 46.

Elektrolyt A wordt aangevoerd uit voorraadtank 47 en wordt met pomp 48 doorheen elektrodekamer 49 naar de opvangtank 50 gestuwd. Opvangtank 50 is met voorraadtank 47 verbonden met een terugvloeileiding 51 voorzien van een regelbare klep 52 zodat een hoeveelheid elektrolyt A terug in omloop wordt gebracht tot voldoende uitputting door oxidatieve omzetting.

Elektrolyt B wordt aangevoerd uit voorraadtank 53 en wordt met pomp 54 doorheen de elektrodekamer 55 naar de opvangtank 56 gestuwd. Tank 56 is met tank 53 verbonden met een terugvloeileiding 57 voorzien van een regelbare klep 58 zodat een hoeveelheid elektrolyt B terug in omloop kan gebracht worden tot voldoende reductieve omzetting. Genoemde accumulator 41 is bijzonder geschikt voor toepassing in traktievoertuigen, die bij uitputting van de elektrolyten vers elektrolyt kunnen tanken zonder hiervoor een langdurige laadperiode van de accumulator nodig te hebben.

Figuur 4 stelt schematisch een doorsnede voor van een accumulator 80 waarin Lorentzkracht wordt toegepast om een potentiaalverschil over het membraan 10 van Figuur 1 op te bouwen. De elektrodekamer 60 bevat een elektrolyt A waarin oxideerbare ionen, bv. Ti^{3+} ionen, aanwezig zijn. Elektrodekamer 61 bevat een elektrolyt B waarin reduceerbare ionen, bv. Fe^{3+} ionen aanwezig zijn. In genoemde elektrodekamers zijn respectievelijk de elektroden 62 en 63 aangebracht. Twee magnetiseerbare jukken 64 en 65 wekken een magnetisch veld op met behulp van de stroomspoelen 66 en 67. De flux F van het magnetisch veld staat loodrecht op de hydrodynamische stroomzin "s" van de elektrolyten A of B, dit naargelang de accumulator geladen of ontladen wordt. Bij het ontladen worden de tegenionen, bv. Cl^{-} ionen, van genoemde metaalionen (Fe^{3+}) door de optredende Lorentzkracht tegen het membraan 10 in de elektrodekamer 61 geconcentreerd, hierdoor neemt de diffusie van genoemde tegenionen volgens de wet van Fick doorheen het membraan toe en wordt de elektrische stroomintensiteit verhoogd. Bij het laden van de accumulator wordt door de vloeistof in elektrodekamer 60 de snelheid "s" te geven en het magnetisch veld van juk 65 te benutten Lorentzkracht op genoemde tegenionen uitgeoefend om het laden te versnellen.

5

901695

De stroomspoelen 66 en 67 worden bekrachtigd met de gelijkstroombronnen 71. Bij het ontladen van de accumulator is element 73 een stroomverbruikstoestel en bij het laden een stroomleverende bron in serie aangesloten op een voltmeter 74.

De magnetische fluxzin is in de tekening aangeduid met de letter **F** en de daarbij behorende pijlen.

De apparaten volgens onderhavige uitvinding kunnen toegepast worden in de elektrische energievoorziening in de breedste zin van het woord daar waar elektrische energie dient opgeslagen en op een gepast tijdstip dient verbruikt te worden, bv. in elektrische centrales om stroom in reserve te brengen voor de piekuren van verbruik.

Het gebruik van elektrolyten die buiten de stroomleverende cel kunnen opgeslagen worden biedt het voordeel dat cellen met gering gewicht kunnen gebruikt worden omdat de elektroden zelf niet meer chemisch dienen omgezet te worden zoals dit het geval is in de lood-accu die slechts één elektrolyt bevat dat met de elektroden in reactie treedt. De elektroden kunnen bv. uit koolstof (grafiet) of een relatief licht metaal vervaardigd worden dat niet oplost in de gebruikte elektrolyten, bv. ijzer of titaan.

De uitputting van de elektrolyten kan door gepaste metingen gevolgd worden, bv. door de specifieke lichtabsorptie van de ionen die in het redox-proces betrokken zijn; colorimetrisch bv. door een kleurindicator-reaktie.

Het regenereren van de elektrolyten kan in daarvoor uitgeruste stations uitgevoerd worden. De regeneratie kan door chemische reaktie of door de werking van elektrische stroom, dus elektrochemisch uitgevoerd worden.

Bij de chemische regeneratie kunnen gebruikelijke reductoren respektievelijk oxidantia ingeschakeld worden.

Bepaalde stoffen zoals ijzerzouten kunnen fotochemisch omgezet worden zodat zonne-energie in het regeneratieproces kan gebruikt worden, al of niet door gebruik te maken van fotochemisch gevormde waterstof en/of zuurstof. Om de doorgang voor ionen te vergroten kan het selektief ionen-doorlatend membraan in gegolfde vorm gebruikt worden.

3

In de Belgische octrooiaanvraag nr. 1/011167 neergelegd 4 januari 1985 is een werkwijze en apparaat voor het verwijderen van ionen uit vloeibare media beschreven. Deze werkwijze omvat volgende stappen :

(1) het aanbrengen van een vloeistof die kationen en anionen bevat in een ruimte voorzien van een eerste wand die selektief kationen doorlaat en anionen belet te passeren en een tweede wand die selektief anionen doorlaat en kationen belet te passeren,

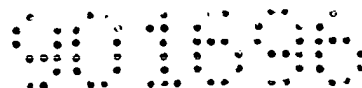
(2) het aanbrengen aan de buitenzijde van genoemde ruimte in kontakt met genoemde eerste en tweede wand van een vloeistof, ontvangvloeistof genoemd, die genoemde kationen en anionen kan opvangen, en

(3) het aanbrengen van een elektrisch veld waardoor genoemde kationen en anionen gedwongen worden te migreren doorheen de wand die voor hen selektief doorlaatbaar is, met het kenmerk dat genoemde eerste wand poreus is en voorzien is van openingen die een elektrisch veld bevatten dat het migreren van de anionen doorheen genoemde openingen belet maar het passeren van de kationen toelaat en dat genoemde tweede wand eveneens poreus is en voorzien is van openingen die een elektrisch veld bevatten dat het migreren van de kationen doorheen genoemde openingen belet maar het passeren van de anionen toelaat.

Volgens eis 2 van genoemde BE-aanvraag wordt in de openingen van genoemde poreuze wanden een elektrostatisch veld opgebouwd door middel van twee in het wandmateriaal aanwezige lagen van elektrische ladingsdragers, waarbij deze ladingslagen een tegengestelde elektrische polariteit bezitten en een elektrische dubbel-laag vormen waarvan de randvelden in genoemde openingen de door-gang van kationen of anionen selektief kunnen blokkeren.

Volgens een bepaalde uitvoeringsvorm zijn genoemde ladingslagen opgebouwd met geleidende roosters die congruente openingen hebben en tegengesteld geladen zijn en waarvan een der roosters van het andere rooster elektrisch geïsoleerd is door genoemd wandmateriaal en geen kontakt maakt met genoemde vloeïstoffen, maar het andere rooster elektrisch kontakt maakt met de vloeistof waaruit

1



de ionen verwijderd worden. Bij deze uitvoeringsvorm worden de ionen die tegengesteld aan het rooster geladen zijn ontladen en en wordt de werkzaamheid van de ionen-blokkerende dubbellaag van de roosters niet verminderd. De lading van geblokkeerde ionen wordt afgevoerd door het geleidend rooster dat door een uitwendige spanningsbron op de gepaste potentiaal tenoverstaande het andere rooster, dat door het wandmateriaal elektrisch geïsoleerd is, gehouden wordt. Deze opstelling is analoog aan deze beschreven in US-P 3.625.604, kolom 4, lijnen 50-57, waar echter geladen inktdeeltjes gebruikt in de elektrofotografie beeldsgewijs tegengehouden worden en ontladen.

Terwijl in elektrodialyse een unidirektioneel veld gebruikt wordt om de ionen door selektief kationen-respektievelijk anionen-permeabele membranen te bewegen wordt in EDR (reversed current electrodialysis) de stroomzin periodisch (3 tot 4 maal per uur) omgekeerd om het membraansysteem zuiver te houden. Deze techniek is beschreven in Chemical Week, January 16, 1985, in het artikel : "Membranes' push into separations" p. 21-24. Genoemde techniek kan ook toegepast worden om de membranen uit genoemde Belgische octrooiaanvraag te bevrijden van geadsorbeerde ionen, bv. door de polariteit van genoemde ladingslagen en de polariteit van de elektroden periodisch te wisselen.

Volgens een andere uitvoeringsvorm zijn beide roosters van elke poreuze wand door het wandmateriaal van elkaar elektrisch geïsoleerd en maakt het ene rooster direkt kontakt met de vloeistof waaruit de ionen dienen verwijderd te worden en het andere rooster maakt direkt kontakt met de ontvangvloeistof voor de ionen. Hierdoor fungeren beide roosters in de poreuze wanden 1 en 2 van genoemde Belgische octrooiaanvraag als elektroden met verschillende elektrische polariteit. Hierbij kunnen de elektrode 3 en 4 van Figuur 1 uit genoemde Belgische octrooiaanvraag vervallen, alhoewel dit niet noodzakelijk is.

8

E I S E N

1. Werkwijze voor de omzetting van chemische energie in elektrische energie die de volgende stappen (1) en (2) bevat en een werkwijze voor de omzetting van elektrische energie in chemische energie die de volgende stappen (1) en (3) bevat :

(1) het kontakteren van elektrolyten met verschillende ionensamenstelling elk met een eigen elektrode in een ruimte, elektrodekamer genoemd, waarbij deze elektrodekamers van elkaar gescheiden zijn door een ionen-doorlatende wand en de ionensamenstelling van genoemde elektrolyten zodanig is dat het ene elektrolyt ionen bevat die een elektronenopnamevermogen bezitten verschillend van het elektronenopnamevermogen van ionen in het andere elektrolyt, waarbij genoemde ionen dezelfde ladingspolariteit bezitten, d.w.z. beide zijn positief of negatief geladen,

(2) het aanbrengen van een uitwendige elektronengeleider tussen genoemde elektroden om toe te laten dat elektronen die aan de ene elektrode afgegeven worden door metaal of ionen met het lagere elektronenopnamevermogen door de andere elektrode opgenomen worden door de ionen met het hogere elektronenopnamevermogen,

(3) het aanbrengen van een middel dat een elektrische gelijkspanning produceert tussen genoemde elektroden om aan de ene elektrode elektronen te doen opnemen door de ionen met het hogere elektronenopnamevermogen en elektronen te doen afgeven door de ionen met het lagere elektronenopnamevermogen aan de andere elektrode, met het kenmerk dat genoemde ionen-doorlatende wand de doorgang toe laat van de tegenionen van genoemde ionen met hoger respektievelijk lager elektronenopnamevermogen, maar de doorgang aan laatstgenoemde ionen met verschillend elektronenopnamevermogen belet.

2. Werkwijze volgens eis 1, met het kenmerk dat genoemde elektrolyten in een gesloten circuit doorheen hun respektievelijke elektrodekamers gepompt worden.

5

901696

3. Werkwijze volgens eis 1 of 2, met het kenmerk dat genoemde ionen-doorlatende wand een ionen-uitwisselend hars bevat dat selektief anionen of kationen doorlaat.

4. Werkwijze volgens elk der eisen 1 tot 3, met het kenmerk dat de ionen met hoger respektievelijk lager elektronenopnamevermogen metaalionen met verschillende redox-potentiaal zijn.

5. Werkwijze volgens eis 4, met het kenmerk dat een selektief anionen doorlatende wand gebruikt wordt en genoemde tegenionen anionen zijn.

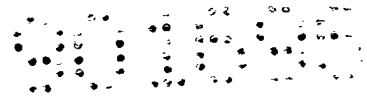
6. Werkwijze volgens elk der voorgaande eisen, met het kenmerk dat het elektrolyt dat ionen bevat met het hogere elektronenopnamevermogen fungerend als reducerend elektrolyt om oxidatie door luchtzuurstof tegen te gaan bewaard wordt onder een inert gas.

7. Werkwijze volgens elk der voorgaande eisen, met het kenmerk dat de heroxidatie respektievelijk de herreduktie van de valentiewisselbare ionen in de elektrolyten buiten genoemde elektrodekamers gebeurt.

8. Werkwijze volgens elk der voorgaande eisen, met het kenmerk dat de elektrolyten na hun uitputting door stroomlevering opgevangen worden in een reservoir en in een ander reservoir vers elektrolyt getankt wordt en doorgestuurd naar genoemde elektrodekamers om elektrische stroom te produceren.

9. Werkwijze volgens elk der voorgaande eisen, met het kenmerk dat genoemde elektrolyten deelsluitmaken van een brandstofcel met poreuze elektroden waardoor gas kan geleid worden, waarbij een eerste elektrode in kontakt gebracht wordt met een gas dat een oxidans is voor het gas waarmede een tweede elektrode in kontakt gebracht wordt, en waarbij genoemde eerste elektrode in kontakt is

3



met een elektrolyt dat ionen bevat die elektronen opnemen uit deze elektrode en genoemde tweede elektrode kontakt maakt met het elektrolyt dat ionen bevat die elektronen afgeven aan genoemde tweede elektrode, en waarbij genoemde elektrolyten door genoemde selectief ionen-doorlatende wand gescheiden gehouden worden.

10. Werkwijze volgens elk der voorgaande eisen, met het kenmerk dat de concentratie van genoemde tegenionen tegen de wand waar zij doorheen moeten migreren verhoogd wordt door Lorentzkracht.

11. Werkwijze volgens eis 10, met het kenmerk dat genoemde Lorentzkracht opgewekt wordt door beweging van het elektrolyt in de elektrodekamer waaruit tegenionen moeten migreren en waarbij deze beweging dusdanig is dat de hydrodynamische stroomzin van genoemd elektrolyt loodrecht staat op magnetische veldlijnen die parallel lopen met genoemde ionen-doorlatende wand.

12. Apparaat geschikt voor de omzetting van chemische energie in elektrische energie en vice versa waarbij genoemd apparaat in gescheiden elektrodekamers elektrolyten bevat die verschillen door de aanwezigheid van ionen met hoger respectievelijk lager elektronenopnamevermogen elk in kontakt met een eigen elektrode, met het kenmerk dat genoemde elektrolyten gescheiden zijn door een wand die selektief doorlaatbaar is voor de tegenionen van genoemde ionen met hoger respectievelijk lager elektronenopnamevermogen.

13. Apparaat volgens eis 12, met het kenmerk dat het als primaire cel kan fungeren door de aanwezigheid in genoemde gescheiden elektrodekamers van metaalelektroden met verschillend elektronenafgevend vermogen, waarbij elke elektrode in kontakt staat met een elektrolyt dat metaalionen bevat overeenkomend met het metaal van de kontakterende elektrode.

901000

14. Apparaat volgens elk der eisen 12 en 13, met het kenmerk dat elk der elektrodekamers voorzien is van een inlaat en een uitlaat voor elektrolyt en deze elektrodekamers aangesloten zijn op voorraad tanks voor elk der elektrolyten die in gesloten circuit doorheen hun elektrodekamer kunnen bewogen worden met een daartoe geschikt middel zoals een pomp.

15. Apparaat volgens elk der voorgaande eisen 12 tot 14, met het kenmerk dat genoemde ionen-doorlatende wand een ionen-uitwisselend hars bevat dat selektief anionen of kationen doorlaat.

16. Apparaat volgens elk der voorgaande eisen 12 tot 15, met het kenmerk dat de ionen met hoger respektievelijk lager elektronen-opnamevermogen metaalionen met verschillende redox-potentiaal zijn.

17. Apparaat volgens elk der voorgaande eisen 12 tot 16, met het kenmerk dat de elektrodekamers elk een uitlaat bezitten aangesloten op een opvangreservoir voor uitgeput elektrolyt.

18. Apparaat volgens elk der voorgaande eisen 12 tot 17, met het kenmerk dat genoemde elektrolyten in genoemd apparaat pneumatisch bewogen worden met een inert gas.

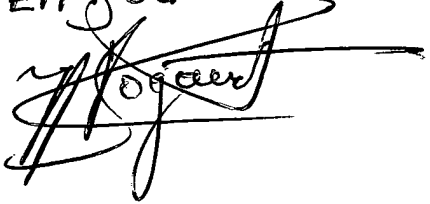
19. Apparaat volgens elk der voorgaande eisen 12 tot 18, met het kenmerk dat genoemde elektrolyten deeluitmaken van een brandstofcel met poreuze elektroden waardoor gas kan geleid worden, waarbij een eerste elektrode in kontakt gebracht wordt met een gas dat een oxidans is voor gas waarmede een tweede elektrode in kontakt gebracht wordt, en waarbij genoemde eerste elektrode tevens kontakt maakt met een elektrolyt dat ionen bevat die elektronen opnemen uit deze elektrode en genoemde tweede elektrode kontakt maakt met het elektrolyt dat ionen bevat die elektronen afgeven aan genoemde tweede elektrode, en waarbij genoemde elektrolyten door genoemde selektief ionen-doorlatende wand gescheiden gehouden worden.

3

901000

20. Apparaat volgens elk der voorgaande eisen 12 tot 19, met het kenmerk dat het een middel bevat om een magnetisch veld op te wekken waarvan de veldlijnen stromend elektrolyt in genoemde elektrodekamers kunnen snijden om Lorentzkracht op te wekken op ionen die doorheen de wand moeten migreren zodanig dat deze ionen zich tegen deze wand concentreren.

21. Apparaat volgens eis 20, met kenmerk dat het magnetisch veld voor het opwekken van genoemde Lorentzkracht opgewekt wordt met plaatvormige magneten die met parallelle tussenruimten in de elektrodekamer(s) gestapeld zijn, zodanig dat elektrolyt doorheen deze ruimten kan gestuwd worden met zijn hydrodynamische stroomzin loodrecht op de magnetische veldlijnen van genoemde magneten.

Schilde, 11 februari 1985
VANGEN BOGAERT JOANNES


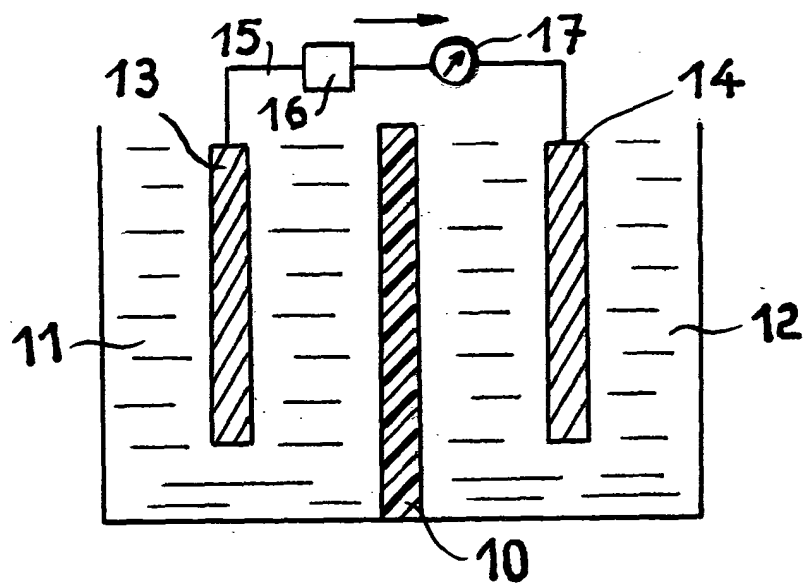


FIG 1

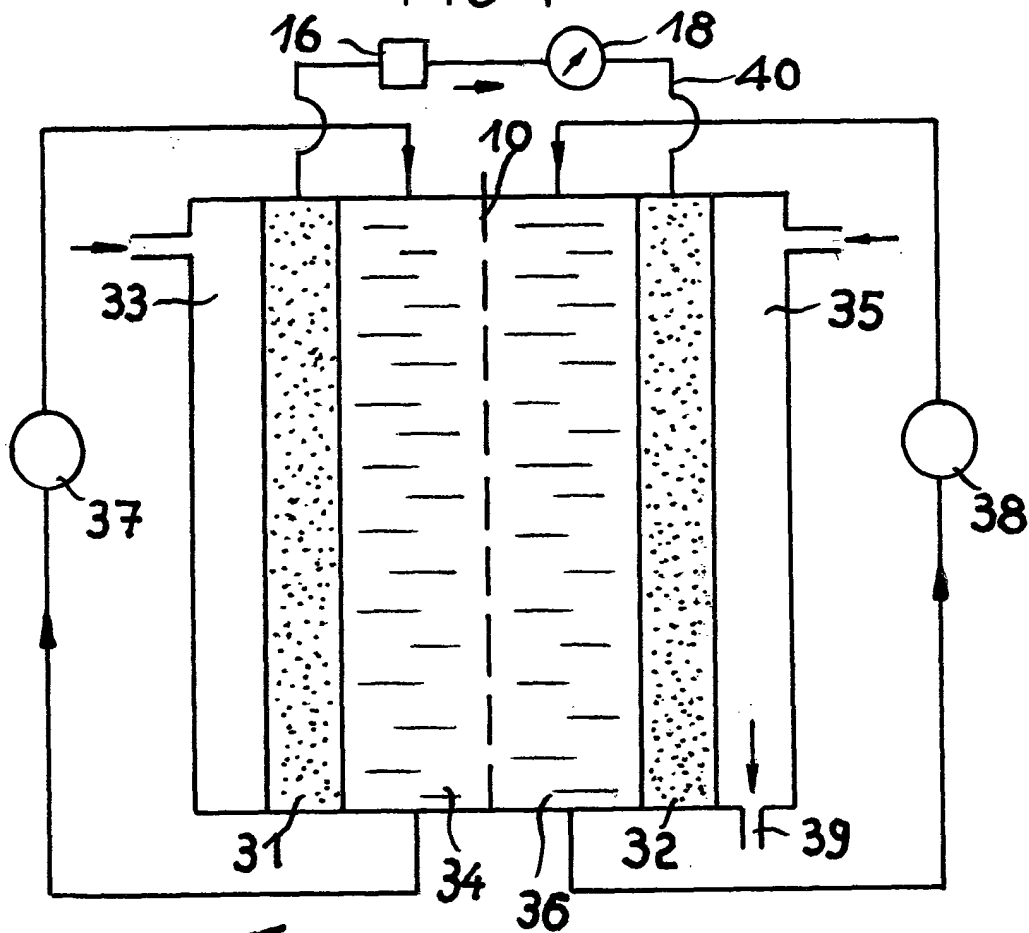


FIG 2

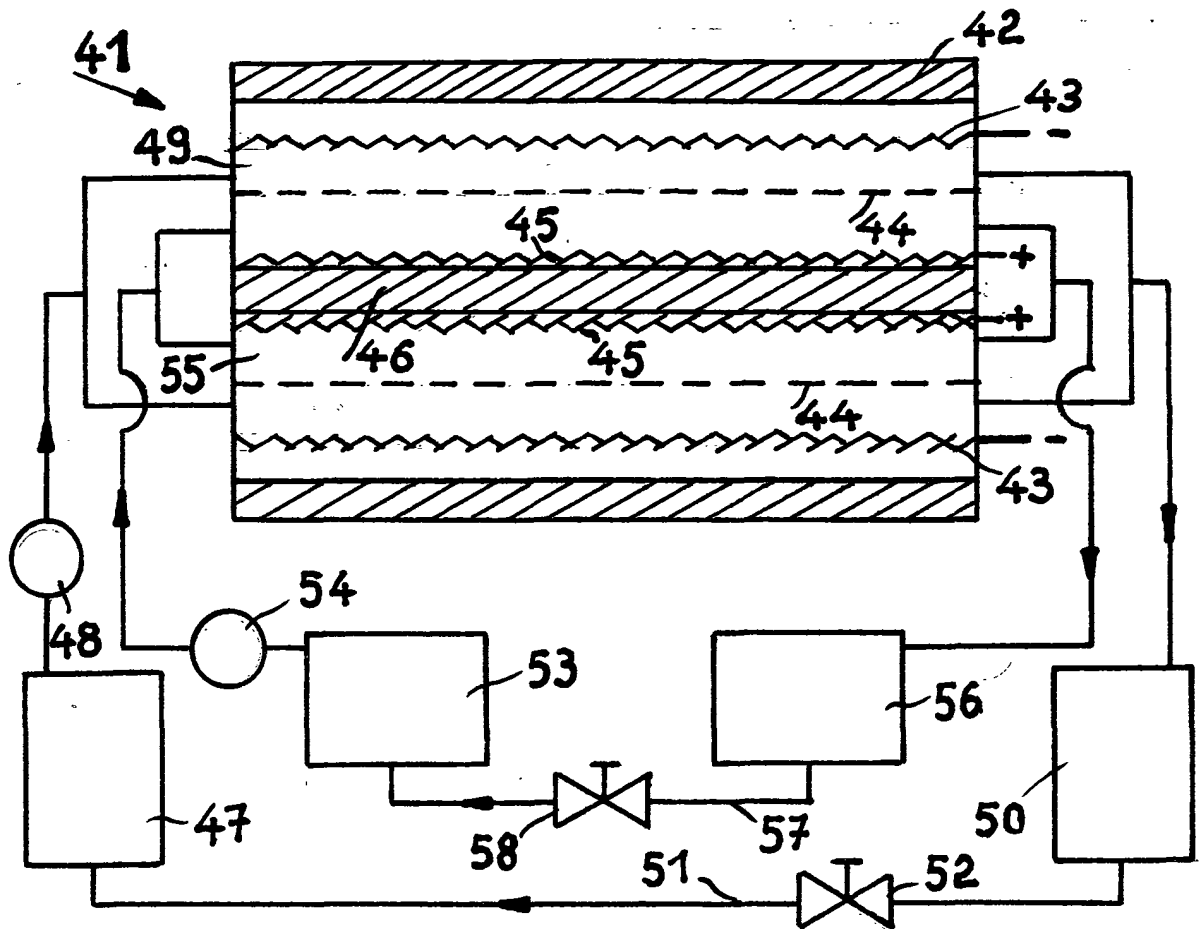


FIG 3

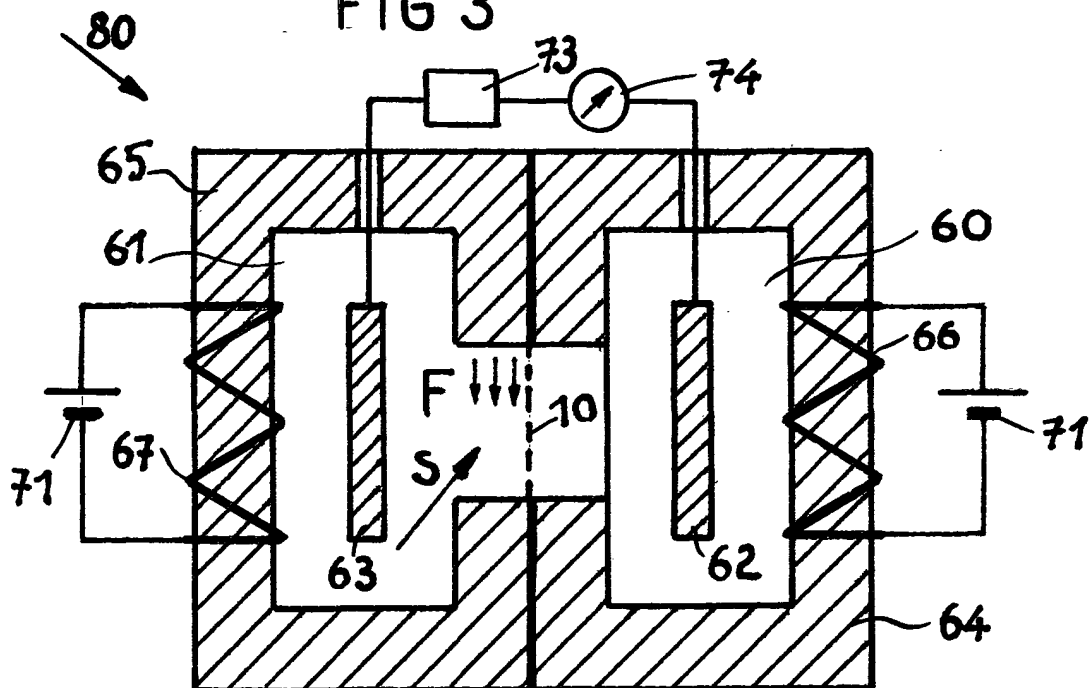


FIG 4

Van den Bogaert