

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **025178**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.11.30

(21) Номер заявки
201300316

(22) Дата подачи заявки
2011.09.01

(51) Int. Cl. **H01M 8/18** (2006.01)
H01M 12/08 (2006.01)
H01M 14/00 (2006.01)
H02N 11/00 (2006.01)

(54) ПРОТОЧНЫЙ АККУМУЛЯТОР И СПОСОБ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

(31) **01435/10**

(32) **2010.09.06**

(33) **CH**

(43) **2013.07.30**

(86) **PCT/EP2011/004416**

(87) **WO 2012/031719 2012.03.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АЙГИС АГ (CH)

(72) Изобретатель:
Кус Бернд (CH)

(74) Представитель:
Гаврилова Е.А. (RU)

(56) EP-A1-0330290
US-A-4207382
WO-A1-2009151639
US-A1-2010291429
DE-A1-2620792
US-A-3238070
WO-A2-0189012

(57) Изобретение относится к области аккумуляторных батарей и касается проточного аккумулятора, содержащего дисперсные среды (3, 4), используемые в качестве жидких электродов, содержащие электролит и ансамбль частиц, с возможностью накопления энергии в результате либо образования двойного электрического слоя на отдельной частице, либо накопления положительного или отрицательного заряда отдельными частицами, либо путем химических реакций, и со средним размером отдельных частиц в диапазоне от 1 нм до 500 мкм; коллектор (14) положительного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды (3); коллектор (15) отрицательного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды (4); разделительную мембрану (5) или электронепроводящую прокладку (16), выполненную в виде пластины и соединенную на одной поверхности с коллектором (14) с положительным полюсом для отведения положительного заряда, а на другой поверхности - с коллектором (15) с отрицательным полюсом для отведения отрицательного заряда, расположенную таким образом, что положительно заряжаемая дисперсная среда (3) контактирует с коллектором (14) и соединена по меньшей мере с одним подводящим каналом и по меньшей мере одним отводящим каналом, пригодным для перекачки дисперсной среды (3), а отрицательно заряжаемая дисперсная среда (4) контактирует с коллектором (15) и соединена по меньшей мере с одним подводящим каналом и по меньшей мере с одним отводящим каналом, пригодным для перекачки дисперсной среды (4); по меньшей мере одну емкость, содержащую по меньшей мере одну из дисперсных сред (3, 4), одно устройство для перекачки жидкости и средство соединения по меньшей мере с одной подводящей линией и по меньшей мере с одной отводящей линией соответствующего электрода и обратно в емкость. Описанный проточный аккумулятор используется в способе преобразования электрической энергии, в котором дисперсные среды подают под давлением.

B1**025178****025178****B1**

Изобретение относится к области аккумуляторных батарей, более конкретно, к проточному аккумулятору и способу преобразования электрической энергии с его использованием.

Известны системы аккумуляторных батарей для накопления электрической энергии при помощи жидких, пригодных для перекачки насосом сред. Такой проточный аккумулятор описан, например, в WO 01/03221, причем он содержит, по меньшей мере, следующие компоненты: (a) окислительно-восстановительную проточную ячейку, состоящую из (i) анода в католитной камере, (ii) катода в анолитной камере и (iii) ионопроницаемой мембраны, находящейся между этими камерами; b) две электролитические емкости, каждая для католита, и емкость для анолита, а также (c) систему перекачки, обеспечивающую циркуляцию из емкостей католита и анолита к проточной ячейке и обратно в емкости.

Принцип работы проточной ячейки, известной также под названием окислительно-восстановительная проточная ячейка, согласно WO 01/03221 основан на окислительно-восстановительной реакции для жидких электролитов. Согласно WO 01/03221 они состоят, по существу, из солей металлов, растворимых в водных средах. Католит и анолит перекачивают с помощью насоса через камеры проточной ячейки, в которых находятся соответствующие электроды. Электроды состоят обычно из графитовых композитных материалов, причем в них используют графитовые чешуйки для повышения активности поверхности и тем самым для повышения плотности мощности на единицу поверхности. Обе камеры, т.е. камера с католитом и камера с анолитом, обозначенные также как полужеленые или полужеленки, разделены между собой ионопроницаемой мембраной. Отдельные ячейки, по аналогии с топливными элементами, можно соединить в ряд, образуя пакет. При этом электроды работают как биполярные электроды, а протекание электролита происходит параллельно. Для достижения желаемого напряжения отдельные пакеты могут иметь, как и обычные аккумуляторные батареи, либо параллельное электрическое переключение, либо последовательное.

Особенность такой техники заключается в том, что благодаря разделению преобразователя энергии (окислительно-восстановительной проточной ячейки) и накопительной среды (обоих емкостей с электролитом) можно масштабировать энергию и мощность независимо друг от друга. При этом количество электролита определяет накопленную энергию, а размер активных областей с электродами определяет мощность аккумуляторной батареи. Благодаря тому, что электролит накапливается отдельно от преобразователя, при нахождении устройства в состоянии покоя практически не происходит никакой саморазрядки. Она наступает только тогда, когда электролит перекачивают через ячейку.

Несущие заряд жидкости (католит и анолит) известных на сегодняшний день проточных ячеек состоят из растворимых солей металлов, которые обладают только ограниченной растворимостью, так что поэтому концентрация энергии ограничена. Концентрация энергии известных на сегодня проточных ячеек или окислительно-восстановительных проточных ячеек составляет примерно 30-50 Втч/кг, что едва ли больше, чем в обычных свинцовых аккумуляторах. Кроме того, из-за водных растворов электролита на проводящих элементах могут иметь место отложения и явления коррозии. Таким образом, окислительно-восстановительная проточная ячейка хотя и может резервировать и пополнять электрическую энергию в жидкой форме, однако для достижения максимального действия транспортные средства, например, должны будут везти с собой слишком большое количество жидкости.

В патенте US 20100047671 описано, как вместо растворов электролитов соответствующим образом могут действовать дисперсии частиц в жидкостях, также содержащих электролиты, в качестве анолитов или католитов в соответствующих проточных камерах. Однако в показанных примерах следует ожидать высокого внутреннего сопротивления, так как токоотводящие электроды (коллекторы) расположены далеко друг от друга.

Известны также аккумуляторы в виде неподвижных систем для аккумуляции электроэнергии, например литиевая батарея. Такой аккумулятор описан, например, в патенте EP 0880187 B1 и состоит из следующих компонентов:

- (a) анодного материала на пленке коллектора;
- (b) катодного материала на пленке коллектора;
- (c) ионопроницаемой пленки разделителя;
- (d) неводного раствора электролита.

В литиевой батарее анодный материал и катодный материал нанесены каждый на свою электропроводящую пленку коллектора. Обе пленки отделены друг от друга ионопроводящей пленкой разделителя и помещены в раствор электролита. Для того, чтобы в малом объеме разместить как можно больше поверхностей, пленки сматывают или складывают.

В литиевой батарее, благодаря содержащимся электрохимическим элементам, достигается концентрация энергии в количестве 140 Втч/кг, что, тем не менее, достаточно только для дальности поездки примерно на 200 км для среднего легкового автомобиля. Кроме того, литиевые батареи очень дороги из-за больших затрат на изготовление аккумуляторных пленок и легко выходят из строя в результате внешних воздействий. Если, например, в результате вибраций повреждаются содержащиеся в нем пленки, это может привести к короткому замыканию и, тем самым, к разрушению ячеек. К разрушению ячеек могут привести и быстрые процессы зарядки или разрядки, когда, например, тонкие пленки перегорают. Многие электродные материалы, которые могли бы дать более высокую емкость аккумулятора, применять

нельзя, так как их нельзя достаточно хорошо закрепить на пленке-подложке. Например, кремний в качестве анодного материала мог бы показать в десять раз большую емкость аккумулятора по сравнению с часто применяемым графитом, однако объем кремния при зарядке значительно возрастает, так что не может долгое время удерживаться на пленке-подложке. Емкость обычных аккумуляторов лимитирована, кроме прочего, из-за конструктивных размеров ячеек. Кроме того, процесс зарядки длится несколько часов.

Еще известны конденсаторы для аккумулялирования электрической энергии, в частности электролитные конденсаторы и двухслойные конденсаторы. Конденсаторы имеют два электрода, расстояние между которыми, по возможности, небольшое и между которыми находится область, обладающая непроводящим, изолирующим свойством (диэлектрик). В электролитном конденсаторе, обозначенном также как "элко", на металл анодного электрода путем электролиза наносят непроводящий, изолирующий слой, образующий диэлектрик конденсатора. Электролит образует катод (противоположный электрод). Он может состоять из жидкого или пастообразного электролита (ионный проводник) или твердого электролита (электронный проводник). Новейшая разработка представляет собой полимерные электролиты. Различают три типа, содержащие в качестве диэлектрика (а) оксид алюминия, (б) оксид тантала или (с) пьезоэлектрик ниобия.

Известны также двухслойные конденсаторы (например, марки Gold Cap, Supercap, Ultra Cap, Boost Cap). Они характеризуются высокой концентрацией энергии. Их сравнительная емкость основана на диссоциации ионов в жидком электролите, которые в пограничном с электродами слое образуют тонкий диэлектрик с малым количеством атомных слоев. Принцип аккумулялирования электроэнергии в электрохимическом двойном слое (слой Гельмгольца) сам по себе известен. Относительно высокая емкость объясняется небольшой толщиной двойного слоя. В качестве электродного материала часто используют углерод в разных модификациях: в качестве электролита можно применять водные растворы электролита, однако можно применять также в преобладающей мере и органические электролиты на базе четвертичных солей, как, например, тетраэтиламмонийная соль бромфтористоводородной кислоты, растворимая в ацетонитриле или пропиленкарбонате. Органические электролиты позволяют достигнуть напряжения в ячейке обычно 2,5 в. Водные электролиты, такие как гидроксид калия или серная кислота имеют номинальное напряжение максимум 1,2 в, однако из-за явно меньшего внутреннего сопротивления имеют более высокую энергетическую плотность. Вид двухслойного конденсатора имеет лишь незначительные отличия от вида аккумуляторных батарей. Преимущественно речь идет о монополярных расположениях, при которых электроды сматаны или уложены в стопку.

Конденсаторы, в частности двухслойные конденсаторы, которые вследствие своей повышенной энергоемкости находят свое применение также в качестве аккумуляторов электрической энергии, ограничены в своей мощности по причине неподвижно расположенных носителей заряда (смотанные пленки). Так, сегодняшние двухслойные конденсаторы характеризуются концентрацией энергии только лишь от 4 до 20 Втч/кг.

Задача изобретения заключается в повышении концентрации энергии в существующих проточных аккумуляторах электрической энергии, которые, например, были описаны выше, в снижении расходов на изготовление, во избежание проблем, связанных со слишком высоким внутренним сопротивлением, и/или в упрощении зарядки или обслуживании аккумулятора. В частности, изобретение направлено на достижение высокой плотности тока и обеспечения возможности для транспортных средств наполнять свои емкости на заправочных станциях рентабельно и за считанные минуты, наподобие того, как это сегодня происходит с органическим топливом.

Поставленная задача решается предлагаемым проточным аккумулятором, содержащим дисперсные среды, используемые в качестве жидких электродов, содержащие электролит и ансамбль частиц, с возможностью накопления энергии в результате либо образования двойного электрического слоя на отдельной частице, либо накопления положительного или отрицательного заряда отдельными частицами, либо путем химических реакций, и со средним размером отдельных частиц в диапазоне от 1 нм до 500 мкм;

коллектор положительного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды;

коллектор отрицательного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды;

разделительную мембрану или электронепроводящую прокладку, выполненную в виде пластины и соединенную на одной поверхности с коллектором с положительным полюсом для отведения положительного заряда, а на другой поверхности с коллектором с отрицательным полюсом для отведения отрицательного заряда, расположенную таким образом, что положительно заряжаемая дисперсная среда контактирует с коллектором и соединена по меньшей мере с одним подводящим каналом и по меньшей мере одним отводящим каналом, пригодным для перекачки дисперсной среды, а отрицательно заряжаемая дисперсная среда контактирует с коллектором и соединена по меньшей мере с одним подводящим каналом и по меньшей мере одним отводящим каналом, пригодным для перекачки дисперсной среды;

по меньшей мере одну емкость, содержащую по меньшей мере одну из дисперсных сред, одно уст-

ройство для перекачки жидкости и средство соединения по меньшей мере с одной подводящей линией и по меньшей мере одной отводящей линией соответствующего электрода и обратно в емкость.

Согласно предпочтительной форме выполнения изобретения электронепроводящая прокладка имеет выемки, заполненные электролитом.

Согласно другой предпочтительной форме изобретения частицы дисперсных сред предпочтительно имеют средний размер частиц в диапазоне от 1 нм до 1 мкм, в частности от 1 до 250 нм, прежде всего от 1 до 100 нм. Кроме того, дисперсные среды могут содержать смачивающий и/или диспергирующий агент и по меньшей мере один растворитель.

Дополнительным объектом изобретения является способ преобразования электрической энергии, включающий использование предлагаемого проточного аккумулятора. При этом упомянутые дисперсные среды подают под давлением, в частности под давлением от 1 до 3000 бар, предпочтительно от 100 до 1000 бар или от 1 до 20 бар.

Выполнение коллектора положительного заряда и коллектора отрицательного заряда в виде пластин с изолирующим покрытием на боковых гранях означает не только почти полностью плоскую форму, но и форму, отличную от полностью плоской формы, например волнистую, содержащую поры, каналы, изгибы, впадины, или сочетания двух или более двух этих признаков. Другими словами, речь идет, таким образом, в частности, о (по существу) плоскостной конфигурации. "Плоский" означает, в частности, что две перпендикулярные друг другу оси проходят параллельно наибольшему поверхностному растяжению, длина которого каждый раз по отношению к толщине соответствующего коллектора (брутто-толщина, превышающая все мыслимые формы, такие как волны и т.п.), перпендикулярной благодаря этим обоим осям, составляет 3 (или более 3):1, преимущественно 5 (или более 5):1, в частности 10 (или более 10):1.

Дисперсные частицы вышеупомянутых дисперсных сред, которые служат для аккумуляции электрической энергии (с емкостным накоплением и/или химическим способом) можно получить способами, обычными для нанoshкальных частиц. К способам можно отнести, например, высокоэнергетическое размалывание шариков, крипомол, истирание, интенсивную пластическую деформацию, равноканальное угловое прессование, многопозиционную горячую штамповку, вакуумное кручение, вальцевание, или электролитическое осаждение "снизу вверх", агломерирование, механическое легирование или изотактическое горячее прессование. Наряду с ними рассматриваются и такие способы как циклическое экструзионное прессование или непрерывное вальцевание. Свободные от пор наноструктурированные частицы можно получить, например, с помощью интенсивной пластической деформации, кристаллизации из аморфного полимера или электролитическим осаждением. Важными способами являются также химическое осаждение из газовой фазы, импульсное лазерное испарение, синтез с помощью угольной дуги и процесс, реализуемый по зольгель-технологии.

Среднее распределение размера зерен можно определить путем анализа размера зерен обычными способами, например путем освещения зерен лазерным светом, который меняется в зависимости от размера частиц, или с помощью цифровой обработки кадра или с помощью электронного микроскопа, или путем осаждения частиц в водяном столбе (крупные частицы падают быстрее, чем мелкие), и регулярно определять плотность суспензии (с помощью ареометра) или массу осажденных частиц (осадконакопление). Численные показатели для распределения размера зерен дают среднее значение.

Для обеспечения перекачки дисперсные среды должны иметь, в частности, жидкотекучесть при температуре применения (например, в области от -50 или -20 до +100 или +60°C). Давление перекачки составляет предпочтительно от 1 до 3 бар.

Положительно и отрицательно заряженные дисперсные частицы рассеиваются в жидкотекучем материале-носителе. При получении дисперсных сред важно, чтобы комков твердых компонентов (в частности, частиц) смачивался настолько, чтобы отдельные частички были распределены устойчиво и независимо друг от друга. Для этого применяют преимущественно известные смачивающие и/или диспергирующие агенты. Целью является получение однородных дисперсных сред без комков с распределением мелких частиц и хорошей стабильностью свойств при хранении, без оседания твердых компонентов.

Преимущественно дисперсные среды получают путем смешивания раствора электролита и, при необходимости, смачивающего и/или диспергирующего агента способом "ротатор/статор" или путем гомогенизации с помощью гомогенизатора с высоким давлением в зазоре. При этом важно добиться, по возможности, наилучшего тонкого распределения частиц. Диспергирующие и смачивающие агенты являются подходящими и известными специалисту субстанциями, которые "присасываются" к частицам и защищают их от образования комков, а также веществами, которые в жидкой фазе формируют (например, гелеобразную или сетчатую, а также тиксотропную зольгель) структуру, так что предотвращается оседание твердых веществ. В качестве смачивающего или диспергирующего агента применяют, например, следующие: алкилбензолсульфонаты, пирогенные кремниевые кислоты, модифицированные кремниевые кислоты, модифицированные фосфатидилхолины, лецитины и/или мембранлипид или другие известные специалисты материалы, а также смеси двух или более двух указанных материалов.

Дисперсные частицы дисперсных сред состоят из обычных используемых для катодов и анодов материалов. Они описаны например в патенте DE 69722258 T2 или DE 102007061618 или применяются

другие перечисленные ниже материалы.

Материалы для положительных электродов (материалы для катодов), т.е. положительно заряжаемые или заряженные носители зарядов сами по себе известны. Как правило, можно использовать каждый известный материал для катодов, который применяют в свинцовых, никель-кадмиевых, никель-металлгидридных, никель-железных щелочных, щелочных серебряно-цинковых или литиевых аккумуляторах. Также можно применять емкостные носители зарядов, например железо, алюминий, медь, тантал, ниобий, сплавы с одним или несколькими из них, и/или оксиды перечисленных металлов или сплавов, или графит или модифицированные углероды, как они применяются известным для специалиста способом для конденсаторов.

Предпочтительными материалами для катодов, т.е. положительно заряженными носителями зарядов являются, например, оксиды металла с литием; литий-кобальт-диоксид (LiCoO_2), литий-никель-диоксид (LiNiO_2), шпинель литий-марганец-оксид (LiMn_2O_4), литий-никель-кобальт-алюминий-оксид, литий-никель-кобальт-марганец-оксид, фосфат лития-железа, с покрытыми литий-фосфатным стеклом наногранулами форфата лития-железа, серы, серы, включенной в графит, натрия, натрий-лития и/или натрий-калия. Эти материалы для катодов можно применять также в смеси двух или более двух, в частности, названных материалов, или в качестве покрытия, преимущественно, инертного материала, например тонкодисперсного угля. Такие материалы специалисту известны.

Например, материал для катодов - LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , оксид лития-железа или т.п., или смеси двух или более двух этих компонентов - может содержаться в форме частиц (также только в виде наружного слоя соответствующих частиц, которые могут содержать другое ядро).

Материалы для отрицательных электродов (материалы для анодов), т.е. отрицательные носители зарядов также сами по себе известны. Как правило, можно использовать любой известный материал для анодов, который применяют в свинцовых, никель-кадмиевых, никель-металлгидридных, никель-железных щелочных, щелочных серебряно-цинковых или литиевых аккумуляторах. Также можно применять емкостные носители зарядов, например железо, алюминий, медь, тантал, ниобий, сплавы с одним или несколькими из них, и/или оксиды перечисленных металлов или сплавов, или графит, модифицированные углероды или активированные угли, как они применяются известным для специалиста способом для конденсаторов.

Предпочтительными материалами для анодов являются графит и/или кремний, их модификации, титанат лития ($\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$), наноструктурированный титанат лития, и/или литий. Эти материалы для анодов можно применять также как смеси двух или более двух, в частности, перечисленных компонентов, или в качестве покрытия преимущественно инертного материала. Подобные материалы специалисту известны. Частицы могут присутствовать, таким образом, в виде беспримесных соединений или состоять из смесей материалов, например также с инертным проводящим или непроводящим материалом, который покрыт одним из указанных соединений или металлов. Особенно предпочитают соединение из кремния/ SiO_x /углерода, как это описано, например, в патенте DE 102007061618 A1.

Материал для анодов может содержать, например, металлический литий, сплав лития с литием, сплав лития с алюминием, графит, наносоединения $\text{Si/SiO}_2/\text{C}$ или фосфат лития-железа на тонкодисперсном углероде или т.п., или смеси двух или более двух указанных компонентов.

Частицы рассеивают каждый раз в (предпочтительно в безводном) растворе электролита.

В качестве материала-носителя для получения католита или анолита можно использовать любую жидкость, которая применяется в качестве электролитного раствора, например в свинцовых, никель-кадмиевых, никель-металлгидридных или литиевых аккумуляторах, или, например, также в электролитных конденсаторах или двухслойных конденсаторах. Они известны специалисту.

В качестве растворителей можно применять, например, апротонные растворители, такие как циклические карбонаты, например алкиленкарбонаты, такие как этиленкарбонат или пропиленкарбонат, диалкилкарбонаты, например диметилкарбонат, этилметилкарбонат, нитрилы, например ацетонитрил или 3-метоксипропионитрил, диметоксиэтан, диэтоксиэтан, тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, гамма-бутиролактон, или диоксолан, или смеси двух или более двух перечисленных компонентов.

Дисперсные среды (католит и анолит) представляют собой, в случае (по меньшей мере, в первую очередь) химического накопления энергии, электролитный раствор, содержащий жидкотекучий материал-носитель, в котором растворен электролит. В качестве электролитов, таких как соли, можно применять перхлорат лития, гексафторфосфат лития (LiPF_6) (предпочтительно), гексафтороарсенат лития, тетрафторборат лития (LiBF_4) (предпочтительно), LiCF_3SO_3 , метид, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ или борат лития, или смеси двух или более двух перечисленных компонентов, в частности обозначенных как предпочтительные.

Весовое соотношение дисперсных частиц и жидкого материала-носителя (например, электролитного раствора) не является критичным. В принципе каждое соотношение можно выбрать, однако добавляются, по возможности, более высокой концентрации энергии дисперсных сред. С другой стороны, дисперсные среды должны иметь хорошие текучие свойства, а частицы при более длительном хранении не должны осаждаться. Например, можно предусмотреть весовое соотношение частиц и жидкости-носителя от 1:99 до 80:20, преимущественно от 30 до 90, в частности от 60 до 80 вес.%, частиц, в пересчете на общий вес дисперсных сред (положительно заряженный или отрицательно заряженный материал электро-

дов).

При использовании чисто емкостного аккумулирования энергии дисперсные частицы заряжаются по-разному, например первая частица заряжается иначе, чем вторая. Например, первая (например, алюминевая) частица, имеющая первый средний диаметр зерна, например 50 мкм, может диспергироваться в непроводящей среде, такой как жидкотекучее парафиновое масло, или в одном из растворителей для электролитных растворов без добавки, а в случае применения, наоборот, заряженных частиц может диспергироваться, например вторая (например, также алюминевая) частица, имеющая второй, отличный от первого, средний диаметр зерна, например 300 мкм, в непроводящей среде, такой как парафиновое масло. Можно добавить подходящие стабилизаторы.

Если теперь, например, дисперсная среда из первых дисперсных частиц (например, размером 50 мкм) направляется через один жидкий электрод заявленной системы энергонакопления, имеющей два противоположно заряженных/заряжаемых жидких электрода, соединенный с отрицательным полюсом источника электрического тока, а дисперсная среда из вторых дисперсных частиц (например, размером 300 мкм) направляется через другой жидкий электрод, который соединен с положительным полюсом источника электрического тока, то обе дисперсные среды имеют разные заряды. Обе дисперсные среды, имеющие разные заряды, можно хранить отдельно (ср. фиг. 1) или смешать непосредственно после выхода их из проточного аккумулятора (ср. фиг. 2), без осуществления количественной перезарядки дисперсных частиц. Если теперь смесь снова подают в заявленный аккумулятор с целью снятия заряда, то дисперсные частицы перед входом в соответствующие жидкие электроды снова разделяются, так что частицы, имеющие первое распределение размеров, проходят через один жидкий электрод, а частицы, имеющие второе распределение размеров, проходят через другой жидкий электрод, для того чтобы они могли снова разрядиться при соприкосновении с соответствующим коллектором. Это разделение дисперсных частиц можно легко реализовать известными методами благодаря их разным размерам и/или инерционности. Если дисперсные частицы не смешивают и не разделяют, а хранят и подают отдельно, то диаметр частиц может быть одинаковым.

Аналогичным образом можно действовать и при применении принципа двухслойного конденсатора, причем, однако, здесь применяют электролитный раствор, например католит или анолит, как это было описано выше. В случае этой формы использования емкостного аккумулирования энергии дисперсные частицы заряжают разными зарядами таким образом, что они снаружи имеют иной заряд, чем внутри. При этом подходящие частицы, такие как (например, модифицированные) угольные частицы, например активированные угли, имеющие первый средний диаметр, например 50 нм, диспергируются в органическом электролите или электролите на основе воды. Если эта дисперсная среда теперь направляется через по меньшей мере два жидких электрода заявленного аккумулятора, которые соответственно соединены с положительным и отрицательным полюсом источника постоянного тока, то известные электрохимические двойные слои (слои Гельмгольца) могут выполняться вокруг дисперсных частиц. Дисперсные среды, имеющие разные заряды, можно хранить в отдельных емкостях и, по мере надобности, снова подавать к двум жидким электродам заявленного аккумулятора, чтобы там при соприкосновении с коллекторами они снова разрядились внутри проточных ячеек.

Особенно интересными материалами для дисперсных частиц в рамках применения емкостного принципа являются, например, угли в их разных модификациях (относительно малая псевдоемкость в результате реакций Фарадея), например активированные угли, углерод со стеклообразной поверхностью или т.п., а также оксиды металлов, например RuO_2 или электроактивные полимеры, полученные в результате окислительно-восстановительных реакций. В качестве электролитов можно назвать обычные растворы электролитов, например четвертичные соли, такие как боротетрафторид тетраэтиламмония или боротетрафторид метил-триэтиламмония в ацетонитриле, пропиленкарбонат, этиленкарбонат, диметилкарбонат, γ -бутиролактон, тетрагидрофуран или смеси карбонатов в качестве растворителей, или также (имеющие зачастую незначительное внутреннее сопротивление) водные электролиты, такие как КОН или H_2SO_4 .

Также возможно, чтобы химическое аккумулирование электрической энергии (например, по принципу аккумуляторов, как это будет описано, в частности, ниже) сочеталось с накоплением электрической энергии по емкостным принципам, например по принципу двухслойного конденсатора, когда известные двойные слои выполняются вокруг дисперсных частиц в дисперсных средах.

Как уже указывалось выше, соответствующие дисперсные среды можно хранить отдельно от дисперсных сред с противоположным (относительным) зарядом в резервуарах или камерах, находящихся в резервуарах. Их можно, однако, смешивать в резервуаре для получения смеси дисперсных сред, если путем покрытия поверхности и/или с помощью подходящих диспергирующих агентов (например, таких, которые способствуют тиксотропии) предотвращается перезарядка дисперсных частиц внутри смеси. Подходящими диспергирующими агентами для предотвращения перезарядки частиц могут быть, например, поверхностно-активные вещества или структурообразующие компоненты, в частности модифицированные кремниевые кислоты и/или алкилбензолсульфонаты. Эти активные в пограничных областях вещества покрывают поверхности каждой электрически заряженной частицы так, что, например, перезарядка между двумя соседними частицами, имеющими разный электрический заряд, может произойти

только после преодоления двух защитных слоев. Если, однако, дисперсные частицы в соответствующем жидком электроде целенаправленно приводят в контакт с соответствующим коллектором, нужно каждый раз преодолеть только одну защитную оболочку, так, чтобы могла произойти зарядка или разрядка.

Преимущественно служащие в качестве анолита и католита дисперсные среды получают и хранят отдельно друг от друга. Однако также возможно получать католит и анолит отдельно в виде дисперсной среды, затем смешивать, а потом хранить. Кроме того, можно получать и хранить католит и анолит в виде дисперсной среды прямо в виде смеси. При этом следует учитывать, что смачивающий или диспергирующий агент и количество добавленного смачивающего или диспергирующего агента обеспечивают удовлетворительное разделение положительно заряженных и отрицательно заряженных частичек для предотвращения перезарядки частиц внутри дисперсной среды. Если, например, дисперсные частицы служащих в качестве анода и катода дисперсных сред имеют четко разный диаметр, то их можно легко разделить, прежде чем они втекут в жидкий электрод или пройдут через него. После зарядки или разрядки обе дисперсные среды могут снова течь вместе и храниться в одном резервуаре.

Отделение дисперсных частиц, служащих в качестве анода дисперсной среды от дисперсных частиц, служащих в качестве катода дисперсной среды, можно реализовать разными известными методами разделения. Их можно, например, разделить друг от друга по разным размерам, плотности или электромагнитным свойствам.

Если положительные и отрицательные материалы электродов представлены в виде смеси, то важно, чтобы соответствующие оба типа дисперсных частиц, прежде чем они подойдут к проточной ячейке, различались по меньшей мере по одному из этих параметров: (i) разный размер; (ii) различная плотность и/или различные ферромагнитные свойства.

Подходящая технология разделения и устройства для разделения с применением соответствующих сепараторов, гидроциклотронных уловителей или электромагнитных сепараторов (когда частицы имеют ферромагнитные свойства) или другие технологии, как они применяются, например, в аналитических приборах, специалистам известны.

В случае разделения дисперсных частиц заявленный проточный аккумулятор дополнительно снабжен соответствующим разделительным устройством, которое перед подачей дисперсных частиц в проточный аккумулятор позволяет их разделить.

Предлагаемый проточный аккумулятор схематически представлен на фиг. 1-5.

На фиг. 1 представлен проточный аккумулятор с отдельным пополнением запасов с (в заряженном состоянии) положительной заряжаемой дисперсной средой (жидкий катод) и (в заряженном состоянии) отрицательно заряжаемой дисперсной средой (жидкий анод) в сечении (емкости (1) и (2) вид сверху).

На фиг. 2 представлен проточный аккумулятор с перемешанным запасом положительно заряженной дисперсной среды (жидкий катод) и отрицательно заряженной дисперсной среды (жидкий анод) в поперечном сечении (емкость (9) вид сверху).

На фиг. 3 представлен проточный аккумулятор в поперечном сечении, в котором отводящие коллекторы находятся непосредственно на разделительной мембране.

На фиг. 4 представлен проточный аккумулятор в поперечном сечении, в котором разряжающие коллекторы состоят из металлических пленок, которые напрямую соединены с разряжающими коллекторами (например, пленками), которые отделены друг от друга прокладками.

На фиг. 5А представлен проточный аккумулятор с коллекторами, имеющими расположенные в них каналы (вид сверху), причем лежащие под плоскостью листа участки обозначены крестовидной штриховкой.

На фиг. 5Б представлено сочетание двух коллекторов из фиг. 5А, которые находятся на разделительной мембране (поперечное сечение в направлении стрелки на фиг. 5А).

Представленные на фиг. 1-5 позиции обозначают следующие элементы:

1 - емкость для хранения положительно заряжаемой дисперсной среды, содержащей электролит и ансамбль частиц, имеющих средний размер в диапазоне от 1 нм до 500 мкм;

2 - емкость для хранения отрицательно заряжаемой дисперсной среды, содержащей электролит и ансамбль частиц, имеющих средний размер в диапазоне от 1 нм до 500 мкм;

3 - служащая в качестве катода дисперсная среда;

4 - служащая в качестве анода дисперсная среда;

5 - разделительная мембрана, выполненная в виде пластины;

6 - устройство для разделения дисперсных частиц дисперсных сред;

7 - источник или потребитель тока;

8 - насос для перекачки дисперсных сред;

9 - емкость для смешивания служащих в качестве катода и анода дисперсных сред;

10 - подводящая линия для положительно заряжаемой дисперсной среды;

11 - отводящая линия для разряженной дисперсной среды;

12 - подводящая линия для отрицательно заряжаемой дисперсной среды;

13 - отводящая линия для разряженной дисперсной среды;

14 - коллектор положительного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых

гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды (3);

15 - коллектор отрицательного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды (4);

16 - электронепроводящая прокладка, выполненная в виде пластины;

17 - металлическая пластина;

18 - пластина коллекторов (14) и (15);

19 - подводящий канал, пригодный для перекачки дисперсных сред (3) и (4);

20 - отводящий канал, пригодный для перекачки дисперсных сред (3) и (4);

21 - каналы, в которые входят и из которых выходят дисперсные среды (3) и (4);

22 - общее углубление, в которое входят и из которого выходят дисперсные среды (3) и (4);

23 - изолирующее покрытие.

Кроме того, позиция 24 обозначает представленное на фиг. 5Б поперечное сечение в направлении стрелки по фиг. 5А.

Приведенные ниже примеры поясняют изобретение.

Пример 1. На фиг. 1 представлен в поперечном сечении проточный аккумулятор с отдельно размещенными запасами положительно заряженной дисперсной среды (3) (жидкий катод) и (в заряженном состоянии) отрицательно заряженной дисперсной среды (жидкий анод), при этом дисперсные среды выполнены описанным выше образом. Положительно и отрицательно заряженные дисперсные среды содержатся отдельно в отдельных емкостях (1), (2) и нагнетаются с помощью устройства для транспортировки жидкости (8), в данном случае в виде насосов, которые могут находиться альтернативно или дополнительно также за аккумулятором с подсоединением к отводящим линиям (11), (13), и к подводящим линиям (10), (12). При этом между электродами размещена разделительная мембрана (5), сквозь которую могут проходить ионы электролитов, но никак не растворимые в них заряженные частицы. Отводящие ток коллекторы (14), (15) с положительным и отрицательным полюсом не показаны.

Не показано, что в наиболее предпочтительной форме выполнения изобретения емкости можно выполнить как двойные резервуары с жесткой внешней оболочкой, содержащие внутри по меньшей мере два нежестких внутренних резервуара, причем каждый внутренний резервуар имеет загрузочный присоединительный элемент и разгрузочный присоединительный элемент (например, загрузочный патрубок и разгрузочный патрубок), которые можно закрепить на наружном жестком резервуаре. Объем каждого нежесткого внутреннего резервуара, но меньшей мере, таков, что он может заполнять весь жесткий наружный резервуар. Если, например, один нежесткий внутренний резервуар заполняют дисперсной средой, то второй, нежесткий внутренний резервуар находится в сжатом состоянии и занимает мало места. В процессе разрядки теперь заряженная дисперсная среда нагнетается из резервуара, проходит через проточный аккумулятор, отдает там свой заряд (по меньшей мере, частично) и перекачивается затем во второй, нежесткий внутренний резервуар. Когда первый (сначала полный) внутренний резервуар опустошается (теряет заряженную дисперсную среду), наполняется второй, нежесткий внутренний резервуар. При нагнетании свежей дисперсной среды разряженная дисперсная среда также выкачивается и может возвращаться в дальнейший цикл (заново заряженная вне резервуара и снова подводимая к резервуару). Тем самым не нужно вентилировать систему резервуаров, и предотвращается опасность проникновения влажного воздуха и кислорода. Кроме того, не нужен дополнительный резервуар для "отработанной" (разряженной) дисперсной среды. Эта система из двух нежестких внутренних резервуаров в одном наружном резервуаре выгодна тем, что ее можно дополнительно разместить в уже имеющийся резервуар.

Наружный жесткий резервуар можно, в общем-то, заменить также и нежесткой внешней оболочкой. Он не должен иметь полностью закрытую внешнюю оболочку, а может быть выполнен прорезанным, например также в целях экономии материала. И вообще, кроме этого можно предусмотреть опорное устройство для обоих нежестких резервуаров.

В качестве материалов для внутренних резервуаров рассматриваются все устойчивые к электродным материалам эластичные материалы или пленки. Предпочтительными являются полимерные материалы, например каучук, силиконы, полиэтилены, полипропилены, полиамиды или схожие органические полимеры. Можно предусмотреть также кашированные или ламинированные пленки. Специалист знает подходящие материалы. Материалами, например парами металла, можно покрыть также и внутреннюю сторону. Можно применить металлический чехол, например из металлической пленки.

Путем приложения напряжения с помощью источника тока (7) "отработавшие" незаряженные частицы можно снова зарядить, после чего практически меняется поляризация, и заряженные электродные материалы поступают в емкости (1) и (2). Благодаря этому возможна зарядка и разрядка, а проточный аккумулятор служит попеременно и как источник тока, и как зарядное устройство для частиц. Однако, альтернативно можно также уже предварительно заряженную подходящим зарядом дисперсную среду вводить в емкости (1) и (2), так чтобы можно было снова получить проточный аккумулятор, отдающий заряд и способный вырабатывать электрический ток. Вместо длительного ожидания зарядки можно быстро заправить топливом, например, транспортное средство и сразу ехать дальше по аналогии с тем, как

это сегодня происходит с автомобилями, работающими на бензине, т.е. без длительного цикла зарядки. Дисперсные среды можно затем заряжать отдельно и уже хранить в резервуарах.

Из уровня техники известны такие устройства, в которых, однако, отводящие коллекторы с положительным и отрицательным полюсами (14) и (15) (на фиг. 1 не показаны) расположены относительно далеко от разделительной мембраны (5). Это приводит к повышенному сопротивлению ионов. Эту проблему можно решить выгодным образом за счет того, что коллекторы с положительным полюсом (14), отводящие заряд, и коллекторы с отрицательным полюсом (15) расположены очень близко друг к другу, что не приводит к короткому замыканию.

На фиг. 3 показано первое расположение согласно изобретению. Здесь отводящие коллекторы расположены (например, приблизительно) в середине обеих половин проточного аккумулятора и прилегают непосредственно к расположенной между ними разделительной мембране (5). Например, коллекторы (14), (15) (как это показано на фиг. 3) могут быть выполнены в виде проводящих металлов с открытыми порами, например металлической пластины или металлокерамического сплава.

При таком расположении происходит разделение частиц дисперсных сред электродов с помощью разделительной мембраны. Она не может пропускать заряженные частицы, но сквозь нее может проходить раствор электролита и она должна позволять, по меньшей мере, проход ионов. Электрические заряды отводятся (разряжаются) непосредственно по коллекторам, представленным здесь в виде пористой металлической пластины, или подводятся (заряжаются). Благодаря пористой структуре коллекторов их поверхность становится большой, что позволяет в значительной мере использовать зарядку частиц в дисперсных средах. Для удержания, по возможности, незначительного внутреннего сопротивления проточного аккумулятора, разделительная мембрана должна быть очень тонкой, а расстояние между коллектором с положительным полюсом и коллектором с отрицательным полюсом нужно сохранять, по возможности, наименьшим. Поэтому выгодный вариант изобретения размещает коллекторы и электронаправляющую прокладку в центре между двумя жидкими электродами с противоположными полюсами (фиг. 1-4). Электронаправляющая прокладка, оснащенная на одной стороне коллектором с положительным полюсом для отведения положительного заряда, а на другой стороне коллектором с отрицательным полюсом, промывается и/или омывается на одной стороне положительно заряженной дисперсной средой, а на другой стороне - отрицательно заряженной дисперсной средой, причем соответствующие частицы дисперсных сред контактируют с проводящими поверхностями. Устройство, состоящее из коллектора с положительным полюсом и электронаправляющей прокладки и коллектора с отрицательным полюсом, содержит поры, через которые проходит раствор электролита, однако, по меньшей мере, и ионы, причем частицы не проходят в ячейку, имеющую противоположный полюс. Поры могут быть, таким образом, меньше размера частиц в соответствующих дисперсных средах. Такие устройства можно изготовить, например, за счет того, что электронаправляющую прокладку из стекловолоконного материала, керамической пленки или, например, ионопроницаемой полимерной пленки, наносят на металлический порошок, в качестве двустороннего материала для коллектора. Альтернативно можно также предусмотреть, например, алюминиевую пленку с отверстиями (в качестве коллектора) на одной стороне с ионопроницаемым слоем (например, кашированным или обмазанным), или с образованием на одной стороне путем окисления оксидного слоя, который затем приклеивают одной стороной с оксидным слоем на другую металлическую пленку с отверстиями. Отверстия или поры металлической пленки (в качестве коллектора) должны быть меньше, чем размер частиц дисперсных сред.

Благодаря такому или другому центральному расположению разряжающих коллекторов, способных пропускать электролит, значительно повышается мощность заявленного проточного аккумулятора.

Вместо разделительной мембраны разделение дисперсных сред может происходить также и с помощью самих коллекторов (14), (15). На фиг. 4 показан пример. Во избежание короткого замыкания здесь направляющие заряд коллекторы (14), (15) отделены друг от друга электронаправляющей прокладкой (16). Коллекторы (14), (15), выполненные, например, в виде металлической пленки, имеют такие поры, что через них не проходят частицы дисперсных сред, но проходят, по меньшей мере, ионы электролита, в котором рассеяны эти частицы. Коллекторы (14), (15) находятся в прямом проводящем контакте или являются компонентом пористых проводников, дающих возможность протекания дисперсных сред, например металлическими пластинами (17). Коллекторы (14), (15) могут состоять из спекшегося, хорошо проводящего электрический ток, материала, нетканого материала или ткани или пленки с отверстиями, имеющих указанные проницаемые свойства.

Во избежание короткого замыкания коллектор с положительным полюсом и коллектор с отрицательным полюсом (14), (15) находятся друг от друга на расстоянии благодаря электронаправляющей прокладке (16). Между прокладкой или внутри прокладки ионы, имеющиеся в электролите, дают возможность протеканию зарядов. Прокладки можно изготовить из (имеющей преимущественно вырезы) ионопроницаемой пленки, ткани или нетканого материала, например стеклоткани или стеклохолста, путем частичного (предпочтительно) или полного покрытия непроводящим порошком по меньшей мере одного из коллекторов (14) или (15), причем покрытием может быть также клеящее вещество, и/или путем частичного (предпочтительно) или полного покрытия оксидным слоем поверхности по меньшей мере одного из коллекторов (14), (15).

Отводящие заряд коллекторы (14), (15), выполненные, в частности, в виде пленки, можно изготовить, в частности, в вариантах выполнения согласно фиг. 3 и 4, также путем покрытия или набивки разделительной мембраны или плоской электронепроводящей прокладки металлом или другим проводящим материалом, причем соответствующую мембрану или прокладку можно покрыть с одной стороны или с обеих сторон, что представляет особенно простую возможность изготовления.

Пример 2. На фиг. 2 представлена форма выполнения изобретения, согласно которой имеющие противоположные заряды дисперсные среды вместе, в смешанном состоянии имеются в одной единственной емкости (9). Емкость (9) может быть выполнена здесь как двойной резервуар, как это описано в примере 1. Представленное устройство для разделения дисперсных частиц (6), выполнено, например, в виде сетчатого фильтра, гидроциклонотронного отделителя или (для частиц, притягивающихся электромагнитным способом, например ферромагнитных частиц) электромагнитного сепаратора.

Пример 3. Форма выполнения изобретения с коллекторами положительного и отрицательного зарядов, по поверхностям которых проходят каналы.

На фиг. 5 представлена форма выполнения изобретения, согласно которой коллекторы (14, 15) выполнены в виде металлических пластин (например, медных), на одной из поверхностей которых размещены каналы (21). На фиг. 5А показана такая пластина коллекторов (18) с той стороны, которая в рабочем состоянии контактирует с разделительной мембраной (5) (на фиг. 5Б без изолирующего покрытия (23)). Подводящие (19) и отводящие каналы (20) дают на стадии монтажа возможность подачи дисперсных сред, которые могут входить прямо в каналы (21) и выходить из них или входить и выходить через общее углубление (22) (резервуар). Форма каналов (21), в данном случае в виде змейки, дает, в частности, при перекачивании под высоким давлением, возможность очень хорошего чередования заряженных или подлежащих зарядке частиц дисперсных сред и, тем самым, хорошей перезарядки частиц (например, с помощью тангенциальных сил, бомбардировки поверхности, турбулентности или т.п.). Можно предусмотреть изолирующее покрытие (23), чтобы коллекторы плотно прилегали друг к другу, например в тех областях, где нет разделительной мембраны (5).

Пример 4. Получение дисперсных сред (А) 500 г отрицательно заряженного электродного материала - титаната лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) - со средним размером частиц 2-3 мкм с удельной электрохимической емкостью (количеством заряда) 155 мА/г подают в 500 г раствора электролита, состоящего из (а) этиленкарбоната, (b) пропиленкарбоната, (с) диметилкарбоната или (d) смеси этиленкарбоната, пропиленкарбоната и диметилкарбоната (в объемном соотношении 1:1:1), в которых перед добавлением отрицательного электродного материала растворяют соли лития - гексафторфосфат лития (LiPF_6) и тетрафторборат лития (LiBF_4) до насыщения при комнатной температуре (23°C), а также 10 г смачивающего агента, алкилбензолсульфоната. Предварительно подготовленную смесь используемого порошка в растворе электролита перекачивают под давлением 600 бар через щелевой гомогенизатор с высоким давлением (марки APV Gaulin 110 T, фирмы APV Gaulin GmbH, Лангенхаген, Германия) для достижения тонкого распределения и хорошей смачиваемости дисперсных частиц.

(В) По аналогии с разделом (А) получают положительно заряженный электродный материал в виде дисперсной среды. При этом 500 г фосфата лития-железа наносят на тонкие частицы углерода (C-LiFePO_4) со средним диаметром 0,5-1 мкм и удельной поверхностью 12-18 кв.м/г.

(С) Дисперсную среду по разделу (А) подают в емкость (2) (см. фиг. 1), а дисперсную среду по разделу (В) подают в емкость (1) (см. фиг. 1). Зарядное и разрядное устройство, т.е. источник или потребитель тока (7), схематично представлены на фиг. 1 и 2. Увеличенный вид устройства электродов схематично представлен на фиг. 3. Устройство состоит из пластины из алюминиевой пленки с открытыми порами в качестве коллектора с положительным полюсом (14) и из пластины из спеченных медных гранул в качестве коллектора с отрицательным полюсом (15). Оба коллектора, проницаемые для дисперсных сред, запрессованы непосредственно с разделительной пленкой разделительной мембраны (5) из керамики, так что получаются две камеры, через которые дисперсные среды перекачивают с помощью шланговых насосов, служащих в качестве устройства для перекачки жидкости (8). В процессе перекачивания, который длится 10 мин, с помощью источника тока (7) на коллекторы подают постоянное напряжение, причем измеряют отчетливое потребление зарядного тока, проходящего через дисперсные среды. Зарядная емкость в ампер-часах повышается при более высокой пропускной способности шлангового насоса. Затем источник питания от сети заменяют потребителем тока, и можно измерить прохождение тока, например 5 А, в обратном направлении при работе шланговых насосов (8). Дисперсные среды снова отдают свой накопленный заряд электродам.

(D) На фиг. 2 обе дисперсные среды, полученные в разделах (А) и (В), перемешивают в резервуаре в виде емкости (9) и перекачивают с помощью насоса, служащего в качестве устройства для перекачки жидкости (8), через устройство разделения частиц (6), в результате чего частицы дисперсной среды по разделу (А), вследствие большего размера частиц (2-3 мкм), отделяется от частиц дисперсной среды по разделу (В) (размер частиц менее 1 мкм). После прохождения через проточный аккумулятор при зарядке оба потока снова соединяются и поступают в емкость (9). Зарядка и разрядка дисперсных частиц происходит так же, как и по разделу (С).

Пример 5. Заряжаемость и разряжаемость нанощкальных дисперсных частиц.

С помощью опытного устройства доказывают, что электродные материалы, состоящие из дисперсных частиц с очень малым диаметром в нанометрах и свободно рассеянные в растворе электролита, способны принимать электрический заряд и снова его отдавать.

Компоненты опыта.

В качестве ячеек изготавливают устройство из двух полужеек в чашеобразном сосуде, которые отделены друг от друга разделительной мембраной.

В качестве коллекторов (отводящих электродов) используют покрытые электропроводящие стеклянные электроды.

В каждую камеру было помещено 12 г. раствора электролита следующего состава: 3-метоксипропионитрил, в котором предварительно была растворена литиевая соль бис-(трифторметан)сульфонимида до концентрации 1 моль/л.

В качестве положительного (положительно заряжаемого) электродного материала диспергировали 2 г наношкального порошка оксида литий-кобальта (Sigma-Aldrich Kat.-Nr-442704-A, Sigma-Aldrich-Chemie GmbH, Мюнхен, Германия) в растворе электролита для катодной камеры.

В качестве отрицательного (отрицательно заряжаемого) электродного материала диспергировали 2 г графита со средним размером частиц 1-2 мкм (Sigma-Aldrich, номер в каталоге 28,286-3) в растворе электролита для анодной камеры.

Проведение опыта.

Сначала было измерено прохождение тока между камерами с раствором электролита, но без добавления электродного материала. Здесь прилагается напряжение постоянного тока в 3,6 В. Можно было измерить очень небольшое прохождение тока в 0,5 мкА.

На следующем этапе электродные материалы подавали в раствор электролита и перемешивали, т.е. диспергировали, только лопаточкой. При приложении постоянного напряжения в 3,6 В в надлежащей полярности можно было зарегистрировать прохождение тока в 0,5 мА, который, однако, через 10-20 с четко снизился. Если дисперсную среду перемешивали снова, ток снова четко возрастал. После этого в раствор электролита добавили по 2 г положительно заряженного и отрицательно заряженного электродного материала и перемешали, так чтобы концентрация частиц удвоилась. После приложения напряжения в 3,6 В можно было зарегистрировать прохождение тока в 1 мА, что соответствовало удвоенному количеству тока по сравнению с предыдущим количеством.

В полужеечки поместили магнитную мешалку и обеспечили постоянную циркуляцию (перемешивание) жидкостей. Напряжение в 3,6 В подавали в течение примерно 20 мин для зарядки как можно большего количества частиц. После отключения напряжения появился четкий разрядный ток в течение примерно 1 мин при измеримом напряжении в 2,7 В.

С помощью такого относительно простого опыта можно доказать, что находящиеся в растворе электролита во взвешенном состоянии частицы могут заряжаться и снова разряжаться. Контакта с электродами можно добиться путем относительно очень незначительной циркуляции дисперсных сред. Частицы могут принять электрический заряд, сохранить его и снова отдать. Опыт также показал, что при удвоенной концентрации носителя заряда получается ток удвоенной силы. Имеет значение также и то, что частицы дисперсных сред в результате циркуляции должны проходить мимо проводящих электрический ток электродов для обеспечения быстрой зарядки или разрядки.

Пример 6. Осуществление емкостной аккумуляции зарядов по принципу двухслойного конденсатора.

200 г поверхностно-активного угля фирмы TIMCAL S.A., Bidio, Швейцария, имеющего средний размер частиц 150 нм, тонко размалывают в щелевом гомогенизаторе с высоким давлением марки APV Gaulin (см. выше) в 800 г заранее приготовленного раствора электролита. В качестве раствора электролита используют насыщенный раствор борофторида тетраэтиламмония в ацетонитриле.

Теперь дисперсную среду помещают в равных частях в емкости (1) и (2) (см. фиг. 1) и таким же образом, как это было описано в примере 4, перекачивают через зарядное и разрядное устройство. Для зарядки во время перекачивания на коллекторы подают постоянное напряжение в 2,5 В в течение примерно 10 мин, причем измеряют четкую зарядку с помощью дисперсных сред. Зарядная емкость в ампер-часах повышается при более высокой мощности насосов. Затем питание от сети заменяют потребителем тока, и можно измерить прохождение тока в несколько ампер в обратном направлении при работе насосов (8).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Проточный аккумулятор, содержащий

дисперсные среды (3, 4), используемые в качестве жидких электродов, содержащие электролит и ансамбль частиц, с возможностью накопления энергии в результате либо образования двойного электрического слоя на отдельной частице, либо накопления положительного или отрицательного заряда отдельными частицами, либо путем химических реакций, и со средним размером отдельных частиц в диапазоне от 1 нм до 500 мкм;

коллектор (14) положительного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды (3);

коллектор (15) отрицательного заряда в виде пластины с изолирующим покрытием на боковых гранях, проницаемый для электролита и ионов, но не пропускающий дисперсные частицы дисперсной среды (4);

разделительную мембрану (5) или электронепроводящую прокладку (16), выполненную в виде пластины и соединенную на одной поверхности с коллектором (14) с положительным полюсом для отведения положительного заряда, а на другой поверхности - с коллектором (15) с отрицательным полюсом для отведения отрицательного заряда, расположенную таким образом, что положительно заряжаемая дисперсная среда (3) контактирует с коллектором (14) и соединена по меньшей мере с одним подводящим каналом и по меньшей мере с одним отводящим каналом, пригодным для перекачки дисперсной среды (3), а отрицательно заряжаемая дисперсная среда (4) контактирует с коллектором (15) и соединена по меньшей мере с одним подводящим каналом и по меньшей мере одним отводящим каналом, пригодным для перекачки дисперсной среды (4);

по меньшей мере одну емкость, содержащую по меньшей мере одну из дисперсных сред (3, 4), одно устройство для перекачки жидкости и средство соединения по меньшей мере с одной подводящей линией и по меньшей мере одной отводящей линией соответствующего электрода и обратно в емкость.

2. Проточный аккумулятор по п.1, в котором электронепроводящая прокладка (16) имеет выемки, заполненные электролитом.

3. Проточный аккумулятор по одному из пп.1 или 2, в котором частицы дисперсных сред имеют средний размер частиц в диапазоне от 1 нм до 1 мкм, в частности от 1 до 250 нм, прежде всего от 1 до 100 нм.

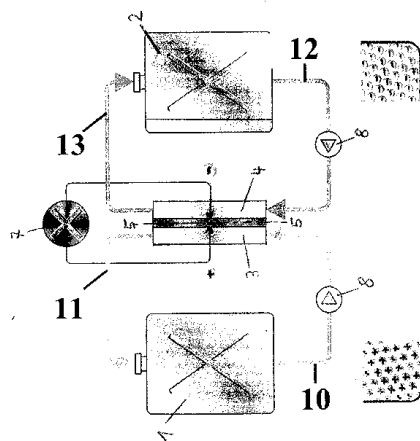
4. Проточный аккумулятор по одному из пп.1-3, в котором дисперсные среды содержат смачивающий и/или диспергирующий агент.

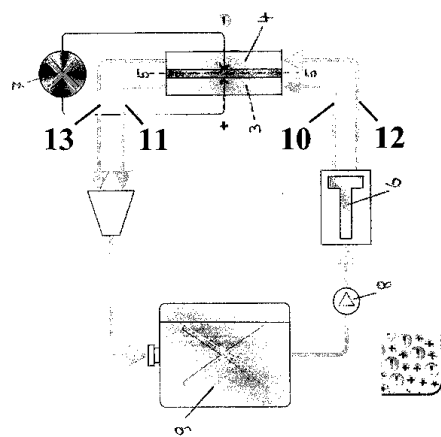
5. Проточный аккумулятор по одному из пп.1-4, в котором дисперсные среды содержат по меньшей мере один растворитель.

6. Способ преобразования электрической энергии, включающий использование проточного аккумулятора по одному из пп.1-5.

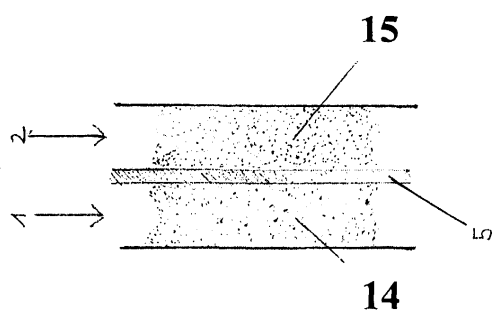
7. Способ по п.6, в котором дисперсные среды подают под давлением.

8. Способ по п.7, в котором дисперсные среды подают под давлением от 1 до 3000 бар, предпочтительно от 100 до 1000 бар или от 1 до 20 бар.

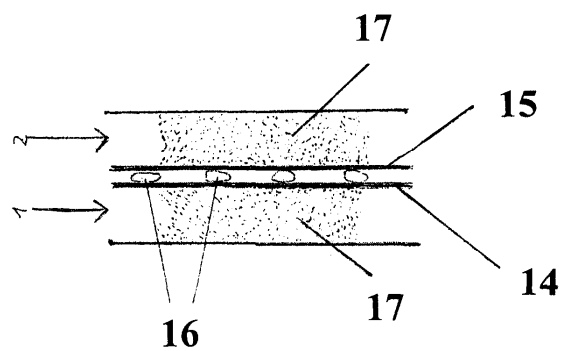




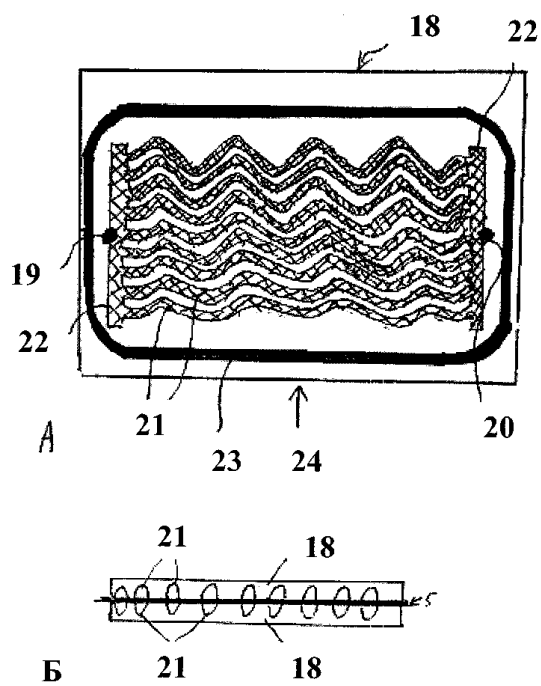
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

