



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **129666** (13) **C2**  
(51) МПК*H01M 8/18* (2006.01)*H01M 8/04082* (2016.01)НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ  
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ  
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

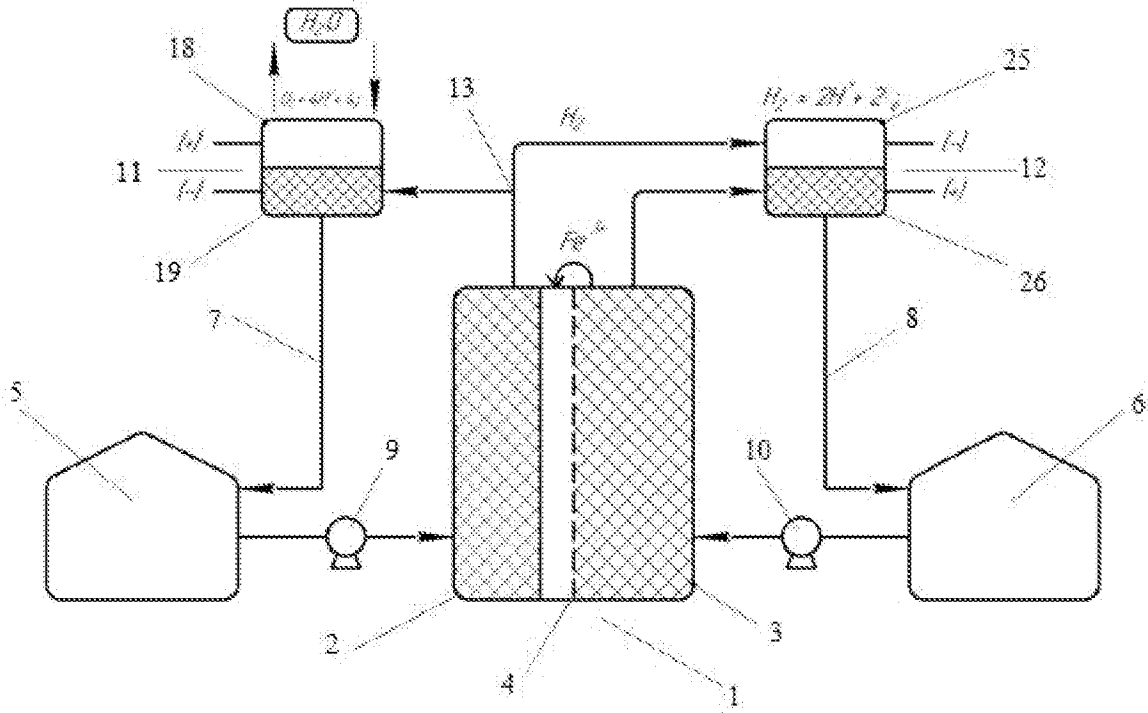
<b>(21)</b> Номер заявки: <b>a 2023 00982</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Бондар Андрій Сергійович (UA), Усенко Кирило Анатолійович (UA), Беспалюк Анатолій Олександрович (UA), Колосовський Ярослав Вікторович (UA), Дремлюга Юлія Ігорівна (UA), Матюха Володимир Вікторович (UA), Скрипничук Василь Васильович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>10.03.2023</b>	<b>(73)</b> Володілець (володільці): <b>ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "АР.ФЛО",</b> вул. Гонти, 39А, офіс 302, м. Вінниця, 21012 (UA)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: <b>26.06.2025</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Боровик Петро Антонович, реєстр. №166</b>
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заяву: <b>11.09.2024, Бюл.№ 37</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Improvements to the Coulombic Efficiency of the Iron Electrode for an All-Iron Redox-Flow Battery / B. S. JAYATHILAKE et al. // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 165 (9). P. A1630-A1638 US 11228052 B2, 18.01.2022 US 10581103 B2, 03.03.2020 JP 6549572 B2, 24.07.2019 US 11527771 B2, 13.12.2022 EA 28083 B1, 31.10.2017 RU 2624628 C2, 27.02.2014 US 10777836 B1, 15.09.2020 EP 2803104 B1, 25.10.2017 GB 2570672 A, 07.08.2019 JP H1112672 A, 01.05.1989 US 2021344030 A1, 04.11.2021
<b>(46)</b> Публікація відомостей про державну реєстрацію: <b>25.06.2025, Бюл.№ 26</b>	

**(54) СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ЗАЛІЗО-ЗАЛІЗНОГО ПРОТОЧНОГО АКУМУЛЯТОРА****(57)** Реферат:

Винахід належить до енергетичної галузі промисловості та стосується способу регенерації електролітів в системі залізо-залізного проточного акумулятора, шляхом введення в контур позитивного електроліту залізо-водневого акумулятора, що живиться воднем, який виробляється під час заряду на негативному електроді залізо-залізного акумулятора, та іонами Fe<sup>3+</sup>, що утворюються під час заряду на його позитивному електроді, та залізо-кисневого електролізера, який за допомогою струму, що отримується від роботи залізо-водневого акумулятора відновлює іони Fe<sup>3+</sup> у негативному електроліті та генерує протони гідрогену для відновлення його кислотності. Внаслідок такої реалізації способу відбувається відновлення надлишкового Fe<sup>3+</sup>, що виділяється на позитивному електроді, до Fe<sup>2+</sup> у позитивному електроліті, підтримується стабільне значення рН в негативному електроліті, а також

UA 129666 C2

відбувається відновлення в негативному електроліті іонів  $Fe^{3+}$ , що переходять з позитивного електроліту через мембрану, до іонів  $Fe^{2+}$ , цим самим зменшуючи корозію негативного електроду. Винахід забезпечує усунення дисбалансу в ступені заряду позитивного та негативного електролітів.



Фиг. 1

## Галузь техніки

Заявлений винахід належить до енергетичної галузі, а саме до електрохімічних технологій накопичення та зберігання енергії і стосується способу регенерації електролітів в системі залізно-залізного проточного акумулятора.

## 5 Рівень техніки

Серед технологій довготривалого зберігання енергії однією з найперспективніших на сьогодні є використання окисно-відновлювальних проточних акумуляторів, особливо за зростання попиту на користування джерелами відновлюваної енергії. Дані джерела, наприклад сонячна та вітрова енергія, мають нерівномірний характер, зумовлений погодними або сезонними чинниками, та потребують надійних механізмів для зберігання та інтеграції енергії від них в електричні мережі. Проточні акумулятори відрізняються від інших електрохімічних накопичувачів енергії використанням рідких розчинів електролітів, що подаються ззовні, і які містять реагенти, що беруть участь у оборотних електрохімічних реакціях. Загальний принцип роботи проточних акумуляторів полягає в використанні окисно-відновних реакцій як для накопичення енергії у формі хімічного потенціалу в рідких розчинах електролітів, так і для зворотного перетворення накопиченої хімічної енергії в електричну. Конструктивно проточні акумулятори складаються з проточної комірки, яка розділена сепаратором, таким як іонообмінний сепаратор, на відсіки, з розташованими в них позитивним і негативним електродами. Відсіки заповнені позитивним та негативним електролітами та кожен з відсіків з'єднаний з ємністю для зберігання відповідного електроліту, з можливістю замкненої циркуляції електролітів між ємностями та відсіками комірки. Утворена замкнена електрохімічна система може багаторазово накопичувати та перетворювати електричну енергію в хімічну і навпаки, що забезпечує її надійність та можливості масштабування. Проточні батареї таким чином знаходять застосування в мережевих системах зберігання для зниження пікових навантажень, вирівнювання навантажень, керування зарядом, резервного живлення тощо.

Найбільш перспективним на сьогодні є застосування проточних акумуляторів на основі заліза через доступність матеріалів, їх потенційно невелику вартість, а також екологічність в виробництві та в експлуатації. На позитивному та негативному електродах залізно-залізного проточного акумулятора перебігають електрохімічні реакції за участі іонів заліза, що розчинені у відповідних електролітах. Позитивний електрод використовує  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  окисно-відновну пару, а негативний електрод використовує  $Fe^{2+}/Fe^0$  окислювально-відновлювальну пару. Як окислювально-відновні активні сполуки електролітів залізно-залізного акумулятора можуть використовуватись розчини хлоридів або сульфатів заліза (наприклад,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ), які є легко доступними та забезпечують сталість складу електроліту, оскільки той самий електроліт можна використовувати як для негативного, так і для позитивного електроліту, зменшуючи проблеми перехресного забруднення. Залізо, завдяки своїй електронній конфігурації, може осаджуватись в однорідну структуру під час його нанесення на підкладку негативного електрода, що надає електроду стабільну морфологію. Таким чином залізно-залісні проточні акумулятори зменшують використання токсичної сировини порівняно з іншими окисно-відновними проточними батареями, що, відповідно, зменшує небезпеку для навколишнього середовища.

Основною проблемою для реалізації безперервно працюючого залізно-залізного проточного акумулятора є побічний процес виділення водню на залізному електроді під час заряджання батареї, що призводить до дисбалансу в ступені заряду електролітів та, як наслідок, зменшення кількості іонів водню в негативному електроліті, що своєю чергою підвищує його pH. Також під час розряджання залізно-залізного проточного акумулятора відбувається процес водневої корозії металевго заліза з утворенням додаткового газоподібного водню та додатковим підвищенням pH негативного електроліту. Ще одним побічним процесом є дифузія іонів  $Fe^{3+}$  з відсіку позитивного електроліту у відсік негативного електроліту з подальшою реакцією відновлення на поверхні металевго заліза. Обидві з зазначених побічних реакцій призводять до зменшення кількості металевго заліза на електроді позитивної сторони, і як наслідок зменшення його ступеню заряду (SOC).

Ця проблема вирішується науковцями та розробниками в різні способи - від додавання до електролітів агентів та добавок для інгібування виділення водню (див. наприклад В. S. Jayathilake et al. 2018 J. Electrochem. Soc. 165 A1630 - Improvements to the Coulombic Efficiency of the Iron Electrode for an All-Iron Redox-Flow Battery) до використання в складі акумулятора допоміжних контурів циркуляції водню і допоміжних баків з електролітами для відновлення іонів водню в позиліті й іонів заліза в неголіті (пат. US11228052B від 18.01.2022). Ці рішення при втіленні є досить складними та потребують точного регулювання кількості агентів, швидкості

поток електролітів, або тиску, або точного контролю потоку водню тощо, що при реальному виробництві ускладнює дану технологію накопичення та зберігання енергії.

5 Тому більш практичним рішенням є застосування у способах і системах відновлення балансу електролітів введення в систему проточного акумулятора додаткових балансуєчих електрохімічних комірок та створення умов і порядку їх взаємодії між собою для запобігання утворенню надлишкового газоподібного водню або для його зворотного перетворення у протони за допомогою допоміжної електрохімічної реакції.

10 Так, наприклад, рішення, розкриті в пат. US10581103 B2 від 03.03.2020, описує систему залізно-залізного проточного акумулятора, в яку введено балансуєчу комірку, яка складається з трьох камер, розділених іоноселективною і біполярною мембранами, в якій бокові відсіки мають електроди та заповнені першим із розчинів електроліту, а середній заповнений другим розчином електроліту, при цьому або перший, або другий відсіки проточного акумулятора перебувають у рідинному сполученні з боковими камерами. Спосіб роботи зазначеної системи полягає в усуненні різких коливань рН в електролітах та недопущення виділення газоподібного водню шляхом почергового прикладання потенціалу до електродів ребалансуєчої комірки, при якому відбувається перетворення води в протони та гідроксид-іони на біполярній мембрані; внаслідок чого протони мігрують у водний розчин електроліту в середній камері, а гідроксид-іони мігрують у перший розчин електроліту в одній з бокових камер. У залежності від сполучення електрохімічної балансуєчої комірки з одним з відсіків проточної батареї, перший розчин електроліту переносить або до негативного відсіку проточної батареї, або у позитивний відсік проточної батареї.

20 Недоліком даного способу регенерування електролітів є те, що його реалізація потребує ретельних механізмів відстежування розбалансування в контурах проточного акумулятора та їх вчасного перемикання між камерами ребалансуєчої комірки, що робить дану технологію експлуатаційно ненадійною.

25 Застосування електрохімічного балансуєчого елемента, що поглинає газоподібний водень, який можна з'єднати з системою проточного акумулятора, щоб уникнути дисбалансу електролітів під час його роботи, описано в пат. JP6549572B2 від 24.07.2019. Спосіб роботи балансуєчого елемента включає отримання водневмісного газу як побічного продукту роботи проточного, наприклад залізно-залізного, акумулятора, забезпечення контактування водневмісного газу з першим електродом, контактування негативного електроліту залізно-залізного акумулятора з другим електродом, подання напруги до першого і другого електродів у кількості, достатній для забезпечення балансування, при якому крізь мембрану, розташовану між першим електродом і другим електродом, відбувається пропускання катіонів водню до негативного електроліту для відновлення в ньому балансу рН. Зазначений елемент містить перший електрод, що містить газодифузійний електрод і каталізатор окиснення водню, і другий електрод, який контактує з негативним електролітом, мембрану, крізь яку проходять катіони водню від мембрани до негативного електроліту і розташована між першим і другим електродом. По суті даний елемент є вторинним проточним воднево-металевим акумулятором, який шляхом поглинання паразитного водню в основному акумуляторі в реакції з негативним електролітом може додатково генерувати або накопичувати заряд, однак його використання в рідинному контурі лише одного електроліту має опосередкований та недостатній вплив на забезпечення повного балансування стану заряду металевого проточного акумулятора, оскільки в реальних умовах складно забезпечити передачу всієї кількості водню, і, як наслідок, вирівнювання рН негативного електроліту і SOC позитивного електроліту відбувається не повністю.

30 З патенту US11527771 B2 від 13.12.2022 відомий спосіб та система відновлення балансу електролітів у системі окисно-відновного акумулятора, відсіки комірки якого перебувають у рідинному сполученні з електрохімічними елементами балансування, включеними в контур кожного з електролітів, та містять елементи спрямовування до них газоподібного водню. Як електрохімічні елементи балансування використані реактори з краплинним шаром, в яких розміщено багатошарові каталізатори водню. Спосіб відновлення балансу електролітів у системі акумулятора включає направлення газоподібного водню, що утворюється на негативній стороні системи акумулятора з окислювально-відновним потоком, на поверхню каталізатора та контакт газоподібного водню з електролітом, що містить іони металу, на поверхні каталізатора, де іони металу хімічно відновлюються газоподібним воднем на поверхні каталізатора, і ступінь заряду та рН електролітів залишаються збалансованими.

35 40 45 50 55 60 Недоліком зазначеного рішення є те, що водню, утвореного на стороні негативного електроліту, недостатньо для балансування всієї системи, для чого в ній передбачено використання додаткових зовнішніх джерел зберігання і подачі водню та електролітів, що

ускладнює контури системи та потребує складного регулювання режимів подачі водню й електролітів в реактори, для чого в системі передбачена розгалужена система датчиків, на основі даних яких подача водню і циркуляція електролітів керується контролером. Зазначений недолік ускладнює систему і ставить під сумнів її надійність. Крім того, використання двох реакторів, які мають в складі каталізаторів дорогоцінні метали для зменшення поглинання водню, здорожчує дану технологію.

Суть винаходу

В основу заявленого винаходу поставлено завдання вдосконалення наявних технологій та практичного спрощення способу регенерації електролітів залізно-залізного акумулятора шляхом реалізації в ньому розділеного забезпечення сталості складу кожного з електролітів за допомогою взаємозалежних електрохімічних елементів балансування, з забезпеченням використання всього потоку газоподібного водню. Технічним результатом, що при цьому досягається, є забезпечення контролю параметрів кислотності, ступеню корозії та ступеню заряду електролітів без зовнішнього втручання в роботу системи для підвищення циклічної стабільності роботи залізно-залізного проточного акумулятора.

Поставлене завдання вирішується тим, що спосіб регенерації електролітів здійснюють шляхом прокачування електролітів в системі залізно-залізного проточного акумулятора за допомогою циркуляційних насосів з відсіків комірки по контурах електролітів у відповідні баки, з одночасним зарядженням залізно-залізного акумулятора. Зарядження залізно-залізного акумулятора здійснюють шляхом подачі на його електроди струму визначеної густини, при цьому електрод відсіку негативного електроліту виступає анодом (-), а електрод позитивного відсіку - катодом (+). У процесі зарядження залізно-залізного проточного акумулятора цільовими процесами є окиснення іонів  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  на поверхні катода та відновлення іонів  $Fe^{2+}$  в негативному електроліті до металевого заліза ( $Fe^0$ ), яке гальванічно наноситься на поверхню анода. Вказані реакції дозволяють перетворити вхідну електричну енергію в накопичену електрохімічну форму. При перебігу цих реакцій на відповідних електродах продукти реакції, а саме позитивний електроліт, збагачений  $Fe^{3+}$ , та негативний електроліт, збіднений  $Fe^{2+}$ , неперервно викачуються з відсіків в баки з електролітами, звідки, перемішуючись з наявним там початковим електролітом, знов подаються у відповідні відсіки. Як наслідок, досягається оновлення стану заряду (SOC) кожного з електролітів у відсіках комірки.

Однак перебіг побічних процесів при зарядженні призводить до того, що з кожним циклом заряду ємність залізно-залізного акумулятора падає і визначатиметься ємністю розбалансованого позитивного електроліту, що призводить до зниження струмової (кулонівської) ефективності роботи акумулятора в цілому.

Враховуючи зазначене, проміжним етапом при цьому є прокачування електролітів через додаткові електрохімічні елементи балансування електролітів які вводять в систему залізно-залізного акумулятора.

Згідно з заявленим винаходом, прокачування негативного електроліту з відповідного відсіку залізно-залізного проточного акумулятора здійснюють крізь катодну частину залізо-кисневого електролізера, яка є частиною контуру негативного електроліту, а прокачування позитивного електроліту з відповідного відсіку залізно-залізного проточного акумулятора крізь катодну частину залізо-водневого акумулятора, яка є частиною контуру позитивного електроліту. При цьому газоподібний водень, що виділяється на поверхні аноду внаслідок розкладу кислоти, яка входить до складу негативного електроліту, відокремлюють від негативного електроліту та спрямовують на анодну частину залізо-водневого акумулятора, а саме на його газодифузійний електрод, де він каталітично окиснюється до протонів  $H^+$ , які надалі дифундують через мембрану в катодну частину, в якій відбувається протікання позитивного електроліту в бак та відбувається відновлення іонів  $Fe^{3+}$  до іонів  $Fe^{2+}$ , внаслідок чого в потоці відтворюється початкова концентрація заліза в позитивному електроліті.

Струм, який виробляється залізо-водневим акумулятором, щонайменше частково подають на електроди електролізера, забезпечуючи його функціонування. На аноді електролізера відбувається електрохімічний розклад дистильованої води з утворенням кисню та іонів  $H^+$ , які надалі дифундують через мембрану в катодну частину електролізера, при цьому на поверхні електрода катодної частини електролізера відбувається відновлення іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ , які потрапляють до потоку негативного електроліту при його прокачуванні крізь катодну камеру електролізера в бак з негативним електролітом.

Робота залізо-водневого акумулятора та електролізера відбувається безперервно в процесі зарядження залізно-залізного акумулятора, при цьому робочий струм визначається лімітуючим потоком реагентів на електродах цих елементів, а тому підвищена ефективність регенерації може бути досягнена шляхом узгодження співвідношень активних площ електродів і мембран.

При цьому струм, який виробляється залізо-водневим акумулятором, визначається інтенсивністю потоку водню з камери негативного електроліту; а струм, який споживається електролізером, визначається концентрацією іонів  $Fe^{3+}$  в негативному електроліті.

Для реалізації способу система залізо-залізного проточного акумулятора складається з:

5 комірки залізо-залізного проточного акумулятора, розділеної мембраною на відсіки з розташованими в них електродами, відсіки заповнені відповідно негативним та позитивним електролітом;

баків негативного та позитивного електролітів, з яким кожен з відсіків з'єднаний трубопроводом з утворенням окремих замкнених контурів;

10 циркуляційних насосів, встановлених в контурах на вході до відповідних відсіків комірки залізо-залізного акумулятора;

електрохімічних елементів балансування електролітів, розміщених в контурах на виході з відсіків;

засобом відведення газоподібного водню з відсіку негативного електроліту.

15 При цьому елементом балансування позитивного електроліту є залізо-водневий акумулятор, який складається з катодної камери, в якій розташований пористий електрод, введений в контур позитивного електроліту, та відділеної від неї іонообмінною мембраною анодної камери, яка містить газодифузійний електрод, сполучений із засобом відведення газоподібного водню, при цьому на газодифузійний електрод анодної камери з боку іонообмінної мембрани нанесено шар каталізатора окиснення водню. Елементом балансування негативного електроліту є залізо-кисневий електролізер, який складається з катодної камери, яка містить корозійно стійкий електрод, введений в контур негативного електроліту, та відділеної від неї іонообмінною мембраною анодної камери з електролітом на основі дистильованої води, яка містить електрод електрохімічного виділення кисню. При цьому залізо-кисневий електролізер електрично з'єднаний з залізо-водневим акумулятором з можливістю використання його як джерела живлення.

20 Згідно з можливим прикладом виконання винаходу, активна площа електродів та мембрани залізо-залізного проточного акумулятора є однаковою, активна площа електродів залізо-водневого акумулятора становить 0,5-10 % від активної площі електродів комірки залізо-залізного акумулятора, а активна площа електродів електролізера становить 0,1-5 % від активної площі електродів залізо-залізного акумулятора.

Для ефективного ребалансування згідно з можливим прикладом виконання винаходу, густина струму, який подають на залізо-кисневий електролізер від залізо-водневого акумулятора, становить 0,1-1 % від густини струму на комірці залізо-залізного акумулятора.

35 При цьому надлишок струму, виробленого при роботі залізо-водневого акумулятора, може використовуватись на внутрішні потреби системи акумуляування, а кисень, утворений в процесі роботи залізо-кисневого електролізера, виводиться назовні системи.

40 Заявлене технічне рішення дозволяє компенсувати вплив побічних процесів роботи залізо-залізного проточного акумулятора за допомогою використання залізо-водневого акумулятора, який живиться воднем, що виробляється під час заряду на негативному електроді залізо-залізного акумулятора, та іонами  $Fe^{3+}$ , що утворюються під час заряду на позитивному електроді, та залізо-кисневого електролізера, який внаслідок зовнішнього струму, що отримується від залізо-водневого акумулятора, відновлює іони  $Fe^{3+}$  у негативному електроліті та генерує протони гідрогену для відновлення його кислотності.

45 **Опис креслень**

Для більш повного розуміння винаходу та його переваг у наведеному нижче описі наводиться пояснення можливих прикладів здійснення винаходу з посиланнями на фігури доданих креслень, на яких однакові позиції позначають однакові частини:

Фіг. 1 схематичне зображення системи залізо-залізного акумулятора;

50 Фіг. 2 схематичне зображення камери сепаратора водню;

Фіг. 3 схематичне зображення структури електролізера;

Фіг. 4 схематичне зображення структури залізо-водневого акумулятора;

Фіг. 5 графік залежності співвідношення ємності негативного електроліту до початкової ємності, за умови падіння ємності внаслідок втрат водню;

55 Фіг. 6 графік залежності ступеня зарядженості електролітів від ступеня перебігу процесу при заряджанні без втрат водню та з урахуванням втрат водню.

Основні позначення:

1. Комірка залізо-залізного проточного акумулятора

2. Відсік негативного електроліту

60 3. Відсік позитивного електроліту

4. Мембрана комірки залізно-залізного проточного акумулятора
5. Бак з негативним електролітом
6. Бак з позитивним електролітом
7. Контур циркуляції негативного електроліту
8. Контур циркуляції позитивного електроліту
9. Насос негативного електроліту
10. Насос позитивного електроліту
11. Залізо-кисневий електролізер
12. Залізо-водневий акумулятор
13. Засіб відведення газоподібного водню з негативного електроліту
14. Камера сепаратора
15. Трубка виведення негативного електроліту з газоподібним воднем
16. Трубка спрямовування газоподібного водню в залізо-водневий акумулятор
17. Трубка спрямовування негативного електроліту в контур циркуляції
18. Анодна камера залізо-кисневого електролізера
19. Катодна камера залізо-кисневого електролізера
20. Іонообмінна мембрана залізо-кисневого електролізера
21. Електрод виділення кисню
22. Проточна камера електроліту на основі дистильованої води
23. Електрод відновлення іонів  $Fe^{3+}$
24. Струмопровід
25. Анодна камера залізо-водневого акумулятора
26. Катодна камера залізо-водневого акумулятора
27. Іонообмінна мембрана залізо-водневого акумулятора
28. Воднева камера залізо-водневого акумулятора
29. Газодифузійний електрод
30. Шар каталізатора
31. Проточна камера позитивного електроліту
32. Струмопровід

30 Можливість реалізації винаходу

Для реалізації способу регенерації електролітів використано систему залізно-залізного проточного акумулятора, яка складається з таких основних елементів, як комірка залізно-залізного акумулятора (1), розділена на відсіки (2, 3) мембраною (4). Відсіки (2, 3) з'єднані з баками (5, 6) відповідно негативного та позитивного електролітів, з утворенням окремих замкнених контурів (7, 8) електролітів, які оснащені циркуляційними насосами (9, 10) на вході до відсіків (2, 3). На виході з відсіку (2) контур циркуляції негативного електроліту (7) проведений крізь катодну частину залізо-кисневого електролізера (11), а контур циркуляції позитивного електролітаа (8) на виході з відсіку (3) проведений крізь катодну камеру залізо-водневого акумулятора (12). В контурі негативного електроліту (7) розміщений засіб видалення газоподібного водню та його спрямовування в анодну камеру залізо-водневого акумулятора (12).

45 Засіб відведення газоподібного водню з негативного електроліту (12), може бути виконаний на виході з відсіку негативного електроліту (2) та являти собою сепаратор, який складається з проміжної камери (14), трубки виведення (15) негативного електроліту з утвореним в ньому воднем, трубки спрямовування (16) газоподібного водню в анодну камеру залізо-водневого акумулятора (12), та трубки спрямовування (17) негативного електроліту в контур циркуляції (7).

50 Залізо-кисневий електролізер (11) являє собою проточну комірку, яка складається з двох герметичних камер (18, 19), розділених іонообмінною мембраною (20). Камера (18) є анодною і містить електрод електрохімічного виділення кисню (21), сполучений з проточною камерою (22) з водним електролітом. Камера (19), яка функціонально є катодною, містить корозійно стійкий електрод відновлення іонів  $Fe^{3+}$  (23), що являє собою проточну камеру, крізь яку прокачується електроліт з контуру циркуляції негативного електроліту (7). При цьому електрод (23) сполучений з плоским графітовим електродом-струмопроводом (24).

55 Залізо-водневий акумулятор являє собою комірку, яка складається з двох герметичних камер (25, 26), розділених іонообмінною мембраною (27). Камера (25) функціонує як анодна та містить водневу газову камеру (28), в яку подається газоподібний водень, сполучений з нею газодифузійний плоский пористий вуглецевий електрод (29), покритий з боку мембрани (27) шаром каталізатора (30). Камера (26) функціонує як катодна та містить проточну камеру позитивного електроліту (31), з'єднану з контуром циркуляції позитивного електроліту (8), яка являє собою корозійно стійкий (наприклад, графітовий) пористий електрод, на поверхні якого

відбувається процес електрохімічного відновлення іонів  $Fe^{3+}$ , та сполучений з плоским графітовим електродом-струмопроводом (32).

У наведених нижче прикладах можливої реалізації заявленого способу, як електроліт негативної сторони залізно-залізного акумулятора використано водний розчин хлориду заліза з додаванням хлориду амонію та борної кислоти, як електроліт позитивної сторони - водний розчин хлориду заліза з додаванням хлориду амонію. При цьому молярна концентрація зазначених речовин в розчинах в залежності від стану циклу є наступною:

в зарядженому стані

негативний електроліт: 0,2-2 М  $FeCl_2$ , 2-3 М  $NH_4Cl$ , 0,2-0,4 М  $H_3BO_3$

позитивний електроліт: 0,4-1 М  $FeCl_2$ , 0,6-2 М  $FeCl_3$ , 2-3 М  $NH_4Cl$

в розрядженому стані

негативний електроліт: 1-3 М  $FeCl_2$ , 2-3 М  $NH_4Cl$ , 0,2-0,4 М  $H_3BO_3$

позитивний електроліт: 1-3 М  $FeCl_2$ , 2-3 М  $NH_4Cl$

Основними реакціями при функціонуванні залізно-залізного акумулятора є наступні:

на негативному електроді

при заряджанні -  $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ ,

при розряджанні -  $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$

на позитивному електроді

при заряджанні -  $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$

при розряджанні -  $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

При цьому на негативному електроді відбуваються наступні побічні реакції:

при заряджанні

(1)  $2H^+ + 2e^- = H_2$

(2)  $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

при розряджанні

(1)  $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$

(2)  $Fe + 2Fe^{3+} = 3Fe^{2+}$

Для початку регенерації електролітів згідно заявленого способу, з в системі залізно-залізного акумулятора здійснюють запуск насосів (9, 10) для прокачування по контурах (7, 8) електролітів, та починають процес заряджання залізно-залізного акумулятора.

В процесі заряджання залізно-залізного акумулятора, через герметичну катодну камеру (19) електролізера (11) прокачують негативний електроліт з відсіку (2) залізно-залізного акумулятора (1). Прокачування здійснюють крізь проточну камеру (23), яка є по суті пористим графітовим електродом, на якому відбувається процес відновлення іонів  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ . При цьому електрод (23) виконаний із корозійностійкого матеріалу і може являти собою пористий проточний електрод оснащений плоским графітовим електродом-струмопроводом (24).

У той самий час, крізь анодну герметичну камеру електролізера (18), через проточну камеру (22) прокачують дистильовану воду або пару води, яка розкладається на поверхні електрода (21), який знаходиться в цій камері, з утворенням іонів  $H^+$ , який крізь мембрану (20) проходить до потоку негативного електроліту в електроді (23) та газоподібного кисню, що виводиться назовні. У якості мембрани (20) може бути застосована кислотостійка мембрана Nafion виробництва Chemours, товщиною 50-500 мікрметрів, а в якості каталізатора електрода для цієї реакції можуть бути використані каталізатори реакції виділення кисню, такі як оксид іридію, а також більш доступний оксид рутенію на титановій основі електрода.

Залізно-кисневий електролізер (11) працює в проточному режимі з прокачуванням обох електролітів - негативного електроліту залізно-залізного акумулятора та дистильованої води.

Кисень, який виділяється в анодній камері (18), викачується потоком дистильованої води в ємність з дистильованою водою (на кресленні не показано), де відділяється від рідини під дією виштовхувальної сили і виводиться назовні системи.

При прикладенні струму на електроди електролізера (11) при заряджанні залізно-залізного акумулятора (1) відбуваються наступні реакції:

- в анодній камері (18), в яку поступає дистильована вода, на поверхні електрода (21):

$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$

- в катодній камері (19), яка під'єднана до контуру циркуляції негативного електроліту (7), на електроді (23):

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$

Одночасно з цим газоподібний водень, який виділяється в камері акумулятора (2) негативного електроліту, потоком електроліту виноситься з відсіку та подається в засіб його відведення (13), що являє собою герметичну камеру сепаратора (14), вбудовану або в контур (7) або безпосередньо у відсік (2) негативного електроліту, в який введено трубку (15) подачі

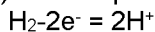
негативного електроліту з газоподібним воднем, трубку (16) подачі газоподібного водню і трубку (17) повернення негативного електроліту в контур (7). На виході з відсіку негативного електроліту, негативний електроліт з бульбашками водню по трубці (15) подається в камеру-сепаратор (14), в якій бульбашки за допомогою виштовхувальної сили відділяються від потоку електроліту і через пневматичну трубку (16) газоподібний водень дифундує в водневу камеру (28) залізо-водневого акумулятора (12). Негативний електроліт без бульбашок газу через трубку (17) виводиться в контур (7) і продовжує циркулювати в ньому.

Воднева камера (28) розміщена в герметичній камері (25) та містить газодифузійний електрод-анод (29), тобто плоский пористий вуглецевий електрод, який покритий з боку мембрани (27) шаром каталізатора (30). У якості каталізатора можуть використовуватися наночастинки платини, нанесені на електропровідний корозійно стійкий носій, такий як вуглецеві наночастинки. У якості іонообмінної мембрани можуть використовуватися кислотостійкі катіонообмінні мембрани (як-от Nafion) товщиною 50-500 мікрметрів, а також кислотостійкі аніонообмінні мембрани такої ж товщини.

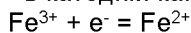
Друга герметична камера (26) залізо-водневого акумулятора, яка функціонує як катодна, з'єднана з контуром (8) циркуляції позитивного електроліту залізо-залізного акумулятора (1) і містить корозійно стійкий, наприклад, графітовий пористий електрод (31), крізь який відбувається протікання позитивного електроліту залізо-залізного акумулятора (1), та на поверхні якого відбувається процес електрохімічного відновлення іонів  $Fe^{3+}$  і який з'єднаний з плоским графітовим електродом-струмопроводом (32).

Під час роботи залізо-водневого акумулятора (12) при заряджанні залізо-залізного акумулятора (1) відбуваються наступні реакції:

- в анодній камері (25), в яку поступає водень з відсіку (2) негативного електроліту, на аноді (29) на поверхні каталізатора (30):



- в катодній камері (26), яка під'єднана до контуру циркуляції (8) позитивного електроліту:



що супроводжується виділенням електричного струму, який напряму використовується для роботи електролізера (11).

Для підтвердження можливості реалізації поставленої в основу винаходу задачі в дослідних випробуваннях були використані наступні технічні параметри:

продуктивність насосів (9, 10) в діапазоні значень 0,1-10,0 мл/хв/см<sup>2</sup>, при забезпеченні певного співвідношення швидкостей прокачування негативного та позитивного електролітів в діапазоні значень, наприклад, як 0,5-2,0;

густина струму при заряджанні залізо-залізного акумулятора в діапазоні 5-100 мА/см<sup>2</sup>, з фіксацією значень в діапазоні 25-75 мА/см<sup>2</sup>, а саме 25 мА/см<sup>2</sup>, 50 мА/см<sup>2</sup>, 75 мА/см<sup>2</sup>;

площі кожного електрода залізо-залізного акумулятора в діапазоні 100-2000 см<sup>2</sup>, з прикладами значень в діапазоні 400-800 см<sup>2</sup>, з фіксацією значень 400 см<sup>2</sup>, 600 см<sup>2</sup>, 800 см<sup>2</sup>;

швидкість прокачування електролітів відповідно в діапазоні 0,5-5,0 мл/хв/см<sup>2</sup>, з прикладами значень в діапазоні 2,0-3,0 мл/хв/см<sup>2</sup>, з фіксацією значень 2,0 мл/хв/см<sup>2</sup>, 2,5 мл/хв/см<sup>2</sup>, 3,0 мл/хв/см<sup>2</sup>.

При зазначених параметрах вимірювана напруга на кожному відсіку комірки залізо-залізного акумулятора складала:

під час заряджання 1,25-1,6 В, з типовими значеннями на початку заряджання 1,25 В, 1,35 В, 1,45 В; та типовими значеннями в кінці процесу заряджання 1,3 В, 1,45 В, 1,6 В.

під час розряджання 0,8-1,2 В, типові значення на початку розряджання 0,9 В, 1,05 В, 1,2 В; типові значення в кінці розряджання 0,8 В, 0,9 В, 1,0 В.

При цьому час заряджання визначався необхідним сценарієм використання, але не перевищував 12 годин. Типові значення 0,5 год., 1 год., 3 год., 6 год., 9 год., 12 год., а час розряджання визначався необхідним сценарієм використання та ступенем зарядженості залізо-залізного акумулятора в початковий момент часу.

Параметри залізо-водневого акумулятора встановлювали наступними:

густина струму 100-1000 мА/см<sup>2</sup>, з прикладами значень в діапазоні 200-500 мА/см<sup>2</sup>, з фіксованими значеннями 200 мА/см<sup>2</sup>, 350 мА/см<sup>2</sup>, 500 мА/см<sup>2</sup>;

площа електродів становить 0,5-200 см<sup>2</sup>, з прикладами значень в діапазоні 2,5-30 см<sup>2</sup>, з фіксованими прикладами 2,5 см<sup>2</sup>, 10 см<sup>2</sup>, 20 см<sup>2</sup>, 30 см<sup>2</sup>;

швидкість прокачування електроліту дорівнює значенню швидкості прокачування електроліту в відсіку (3) залізо-залізного акумуляторі, оскільки містить спільний контур (8) прокачування позитивного електроліту;

тривалість роботи дорівнює тривалості процесу заряджання залізо-залізного акумулятора, оскільки вхідним реагентом є водень, який виділяється в процесі заряджання залізо-залізного акумулятора.

Параметри залізо-кисневого електролізера встановлювали наступними:

5 густина струму: 1-100 мА/см<sup>2</sup>, з прикладами значень в діапазоні 2-20 мА/см<sup>2</sup>, з фіксуванням значень 2 мА/см<sup>2</sup>, 10 мА/см<sup>2</sup>, 20 мА/см<sup>2</sup>;

площа електродів становить 2-80 см<sup>2</sup>, з прикладами значень в діапазоні 8-32 см<sup>2</sup>, з фіксуванням значень 8 см<sup>2</sup>, 10 см<sup>2</sup>, 20 см<sup>2</sup>, 32 см<sup>2</sup>;

10 швидкість прокачування електроліту дорівнює значенню швидкості прокачування електроліту в відсіку (2) залізо-залізного акумулятора, оскільки містить спільний контур (7) прокачування негативного електроліту;

15 тривалість роботи залізо-кисневого електролізера дорівнює тривалості роботи залізо-водневого акумулятора, оскільки вхідний струм для електролізу отримується від електрохімічних процесів залізо-водневого акумулятора, а отже відбувається неперервно в процесі заряджання залізо-залізного акумулятора.

В ході випробувань проводили порівняння ступенів зарядженості негативного та позитивного електролітів в системі залізо-залізного акумулятора без елементів балансування, та згідно з ними - залізо-водневим акумулятором та залізо-кисневим електролізером.

20 При роботі системи без елементів балансування, внаслідок перебігу побічних процесів (виділення водню в камері негативного електроліту та міграції іонів Fe<sup>3+</sup> з камери позитивного електроліту в камеру негативного електроліту) спостерігалось зменшення кількості іонів Fe<sup>3+</sup> у позитивному електроліті та, відповідно, втрата його ємності. Встановлено, що ємність в фіксованих вище показниках роботи залізо-залізного акумулятора знижується на 5 % за один цикл роботи, що вже після 13-го циклу призводить до падіння ємності позитивного електроліту вдвічі, як це відображено на схемі Фіг. 5.

Одночасно з цим в негативному електроліті відбувається втрата 5 % струму на реакцію виділення водню, що призводить до зміни кислотності негативного електроліту, створюючи дисбаланс ступенів зарядженості негативного та позитивного електролітів, а отже до втрати номінальних умов роботи та зниження ефективності залізо-залізного акумулятора.

30 При включенні в систему елементів балансування згідно з заявленим винаходом, вони допомагають компенсувати або запобігти цим процесам. Зокрема, залізо-водневий акумулятор використовує водень, виділений у ході побічного процесу в камері негативного електроліту, для зниження концентрації Fe<sup>3+</sup> в позитивному електроліті і, як наслідок, зменшуючи ступінь зарядженості позитивного електроліту та зсуваючи його до рівня ступеня зарядженості негативного електроліту з урахуванням втрат на виділення водню. Газоподібний водень H<sub>2</sub> окиснюється до H<sup>+</sup> та повертається до складу електроліту. В процесі подальшої циркуляції позитивного електроліту іони H<sup>+</sup> з нього внаслідок дифузії та електроміграції переходять через мембрану залізо-залізного акумулятора та відновлюють водневий показник (pH) в негативному електроліті.

40 Вказані електрохімічні процеси створюють різницю потенціалів на комірці залізо-водневого акумулятора та електричний струм, який живить залізо-кисневий електролізер і надлишок якого може бути повернутим в зовнішнє електричне коло.

45 Використання ж електролізера, своєю чергою, дозволяє запобігти втраті металевого заліза внаслідок реакції з іонами Fe<sup>3+</sup> шляхом відновлення цих іонів в електролізері до Fe<sup>2+</sup>. Таким чином, втрата водню в системі залізо-залізного акумулятора компенсується збільшенням кількості іонів заліза в негативному електроліті, яке поступово витрачається в процесі роботи системи, за допомогою електролізера.

50 Таким чином, включення в систему залізо-залізного акумулятора зазначених електрохімічних балансуєчих елементів дозволяє вирівняти pH негативного електроліту та стан заряду (SOC) позитивного електроліту, а отже запобігти суттєвій втраті ємності та вирівняти баланс електролітів, схематичне відображення балансу електролітів при використанні в системі залізо-водневого акумулятора та залізо-кисневого електролізера та без них наведено на Фіг. 6.

55 Робота залізо-водневого акумулятора та залізо-кисневого електролізера відбувається безперервно в процесі заряджання залізо-залізного акумулятора, при цьому струм, який виробляється залізо-водневим акумулятором, визначається інтенсивністю потоку водню з камери негативного електроліту, а струм, який споживається електролізером, визначається концентрацією іонів Fe<sup>3+</sup> в негативному електроліті.

60 Контроль роботи залізо-кисневого електролізера (11), в першу чергу потужність та густину струму на ньому, здійснюють шляхом вимірювання струму та напруги на комірці залізо-водневого акумулятора (12) та моніторингу показників pH з використанням датчиків pH в баках

негативного електроліту (5) та позитивного електроліту (6) відповідно. Згідно з цими показниками розраховувалась кількість втраченого в системі водню та кількість електроенергії, яку необхідно подати з залізо-водневого акумулятора на комірку електролізера для компенсування цих втрат.

5 Під час випробувань співвідношеннями активних площ електродів і густини струму на цих електродах, які підтвердили значну продуктивність використання в системі залізо-водневого акумулятора зазначених балансуєчих елементів, визначені наступними:

активна площа електродів залізо-водневого акумулятора - 0,5-10 % від активної площі електродів комірки залізо-залізного акумулятора,

10 активна площа електродів електролізера - 0,1-5 % від активної площі електродів залізо-залізного акумулятора.

густина струму на електродах комірки залізо-залізного акумулятора - 5-500 мА/см<sup>2</sup>,

густина струму, який подають на залізо-кисневий електролізер від залізо-водневого акумулятора - 0,1-1 % від густини струму на комірці залізо-залізного акумулятора.

15 Після завершення процесу заряджання залізо-залізного акумулятора, залежно від обраного режиму роботи, або розпочинається безпосередньо процес розряду, або триває пауза в роботі акумулятора, після якої розпочинається розряд.

При розряді відбувається зміна полярності електродів залізо-залізного акумулятора та полярності струму. При цьому на електродах залізо-залісної комірки відбуваються зворотні процеси: окиснення металевого Fe з утворенням Fe<sup>2+</sup> в негативному електроліті та відновлення Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> в позитивному електроліті з віддаванням електричної енергії в зовнішнє електричне коло. Оскільки при цьому електрод позитивного відсіку виступає анодом, процеси виділення водню та електроміграції Fe<sup>3+</sup> пригнічуються, і як наслідок, в регенерації на цьому етапі немає потреби, а отже спосіб завершують і дію залізо-водневого акумулятора та електролізера припиняють.

20 Однак для тривалого зберігання стабільності регенованих електролітів для уникнення водневої корозії та збереження накопиченого заряду, під час паузи в роботі залізо-залізного акумулятора електроліти з його відсіків можуть бути викачані в баки, що здійснюється зміною напрямку прокачування циркуляційних насосів. Крім того, під час паузи та розряду залізо-залізного акумулятора, можливе викачування електролітів також з допоміжних комірок залізо-водневого акумулятора та електролізера та перенаправлення відповідних потоків електролітів через байпас-канали для підвищення стабільності роботи вказаних комірок.

Таким чином, заявлений спосіб та параметри, отриманим при зазначених прикладах його реалізації свідчать про те, що він може бути застосований для систем залізо-залізних акумуляторів з широких діапазонів масштабування геометричних розмірів електродів та потужностей, в залежності від необхідного сценарію використання. При цьому, для нарощування сили струму акумулятора може бути використане паралельне з'єднання окремих комірок, а для нарощування напруги акумулятора використане послідовне з'єднання окремих комірок.

40 Описані вище приклади реалізації винаходу повинні використовуватися тільки в якості ілюстрації і не повинні обмежувати обсяг винаходу, оскільки очевидні модифікації в умовах здійснення винаходу можуть бути легко зроблені фахівцями в даній галузі без відхилення від його суті.

45 Заявлений винахід дозволяє реалізувати надійний спосіб регенерації електролітів в системі залізо-залізного проточного акумулятора, та в значній мірі усунути дисбаланс в ступені заряду позитивного та негативного електролітів та підвищити стабільність та тривалість роботи залізо-залізного проточного акумулятора в цілому.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

50

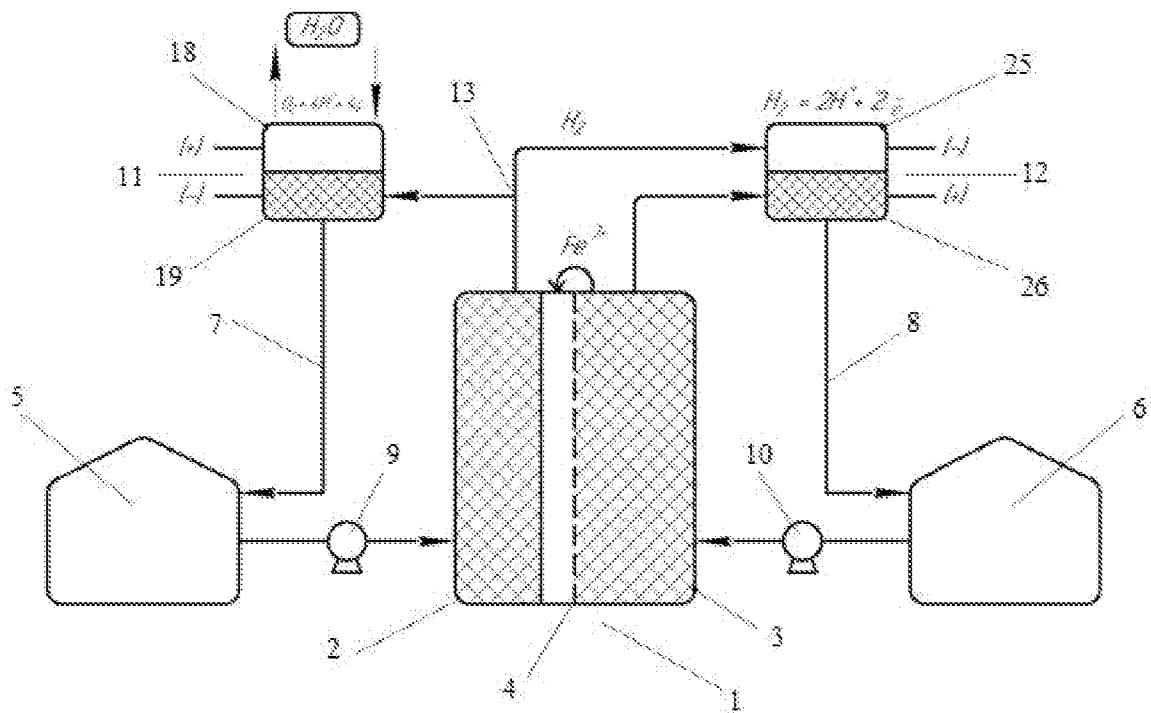
1. Спосіб регенерації електролітів у системі залізо-залізного проточного акумулятора, за яким за допомогою циркуляційних насосів одночасно прокачують негативний та позитивний електроліти по замкнених контурах відповідних електролітів, які проходять крізь баки зберігання електролітів, відсіки комірки залізо-залізного проточного акумулятора та електрохімічні балансуєчі елементи відтворення початкової концентрації іонів в електролітах, який **відрізняється** тим, що як електрохімічний балансуєчий елемент позитивного електроліту використовують проточний залізо-водневий акумулятор, як електрохімічний балансуєчий елемент негативного електроліту використовують проточний залізо-кисневий електролізер, прокачування електролітів здійснюють одночасно з поданням струму на електроди комірки залізо-залізного проточного акумулятора, прокачування позитивного електроліту з відсіку з

60

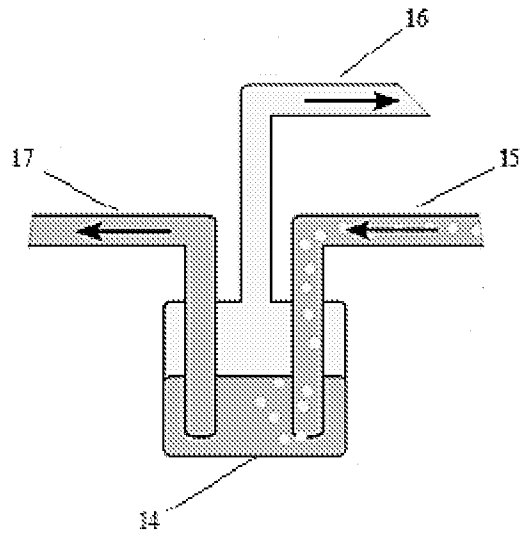
позитивним електролітом здійснюють крізь катодну частину залізо-водневого акумулятора, при цьому відокремлюють газоподібний водень від негативного електроліту з відсіку з негативним електролітом та спрямовують в анодну частину залізо-водневого акумулятора, прокачування негативного електроліту з відсіку з негативним електролітом здійснюють крізь катодну частину залізо-кисневого електролізера, а крізь анодну частину залізо-кисневого електролізера прокачують електроліт на основі дистильованої води, при цьому на електроди залізо-кисневого електролізера подають струм від електродів залізо-водневого акумулятора.

2. Спосіб регенерації електролітів за п. 1, який **відрізняється** тим, що густина струму, який подають на електроди залізо-кисневого електролізера від залізо-водневого акумулятора, становить 0,1-1 % від густини струму на електродах комірки залізо-залізного акумулятора.

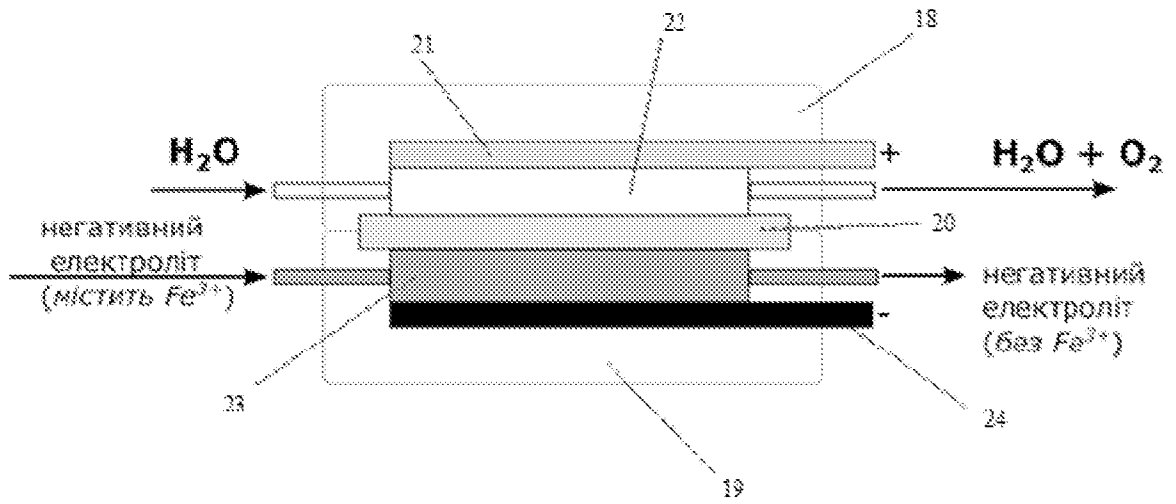
3. Спосіб регенерації електролітів за п. 1, який **відрізняється** тим, що активна площа електродів залізо-водневого акумулятора становить 0,5-10 % від активної площі електродів комірки залізо-залізного акумулятора, а активна площа електродів залізо-кисневого електролізера становить 0,1-5 % від активної площі електродів залізо-залізного акумулятора.



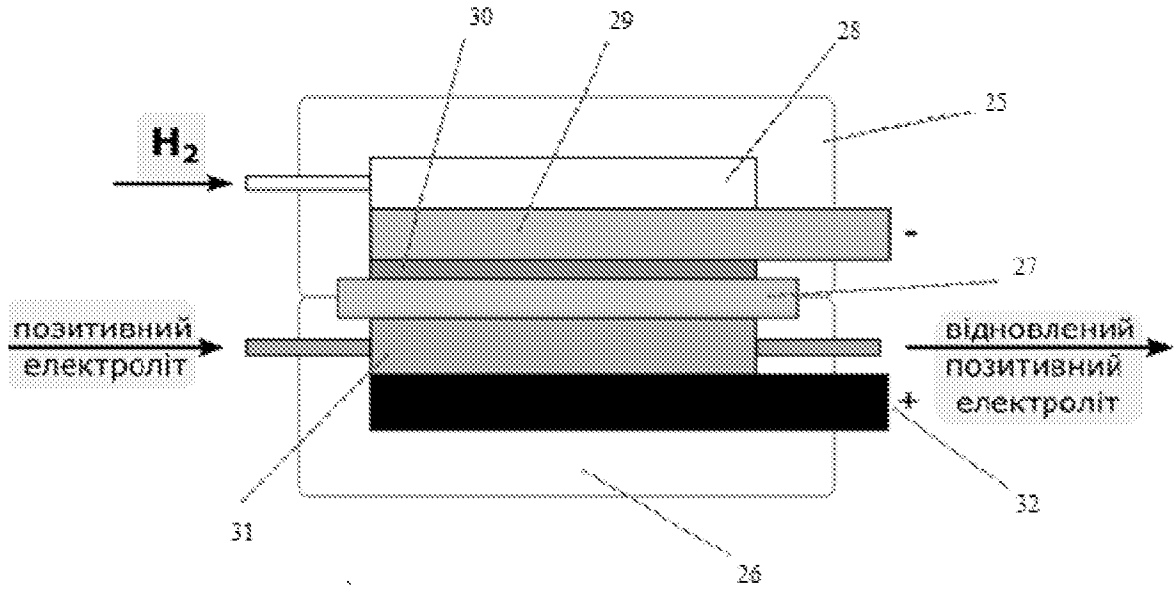
Фиг. 1



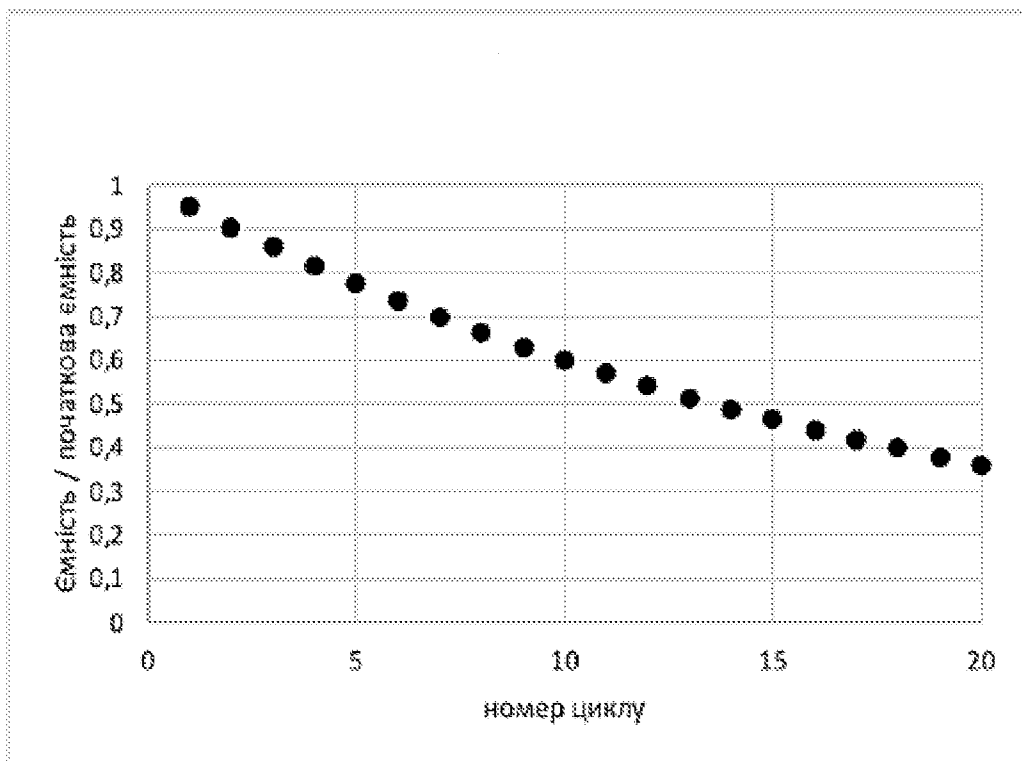
Фиг. 2



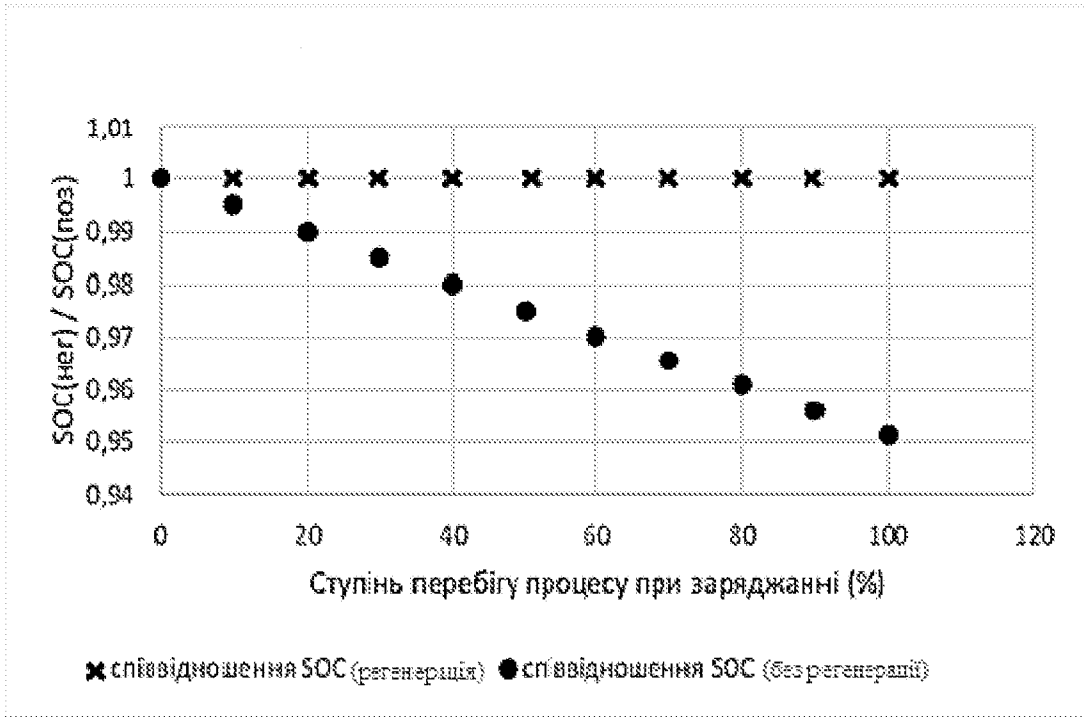
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фіг. 6