

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043714**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.15

(21) Номер заявки
202191493

(22) Дата подачи заявки
2018.12.14

(51) Int. Cl. **H01G 11/58** (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)
H01M 10/056 (2010.01)

(54) **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ**

(43) **2021.09.06**

(86) **PCT/IB2018/001607**

(87) **WO 2020/121015 2020.06.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ГЕЙЗЕР, БЭТТЕРИЗ ОУ (FI)

(56) CN-A-106783216
RU-A-2014104446
US-A1-2013309592
US-B1-7833660
US-A1-2017324072

(72) Изобретатель:
**Беляков Алексей Иванович,
Ходыревская Нэля Васильевна,
Звягинцев Михаил Серафимович
(RU)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к электротехнике, в частности - к конструкции электрохимического устройства, аккумулирующего электрическую энергию, и может быть использовано в современной энергетике, например в устройствах, аккумулирующих энергию рекуперативного торможения на транспорте, в качестве тяговых батарей для электротранспорта (электромобилях, гибридных электромобилях), в системах аварийного энергоснабжения при работе в режиме постоянного или компенсационного подзаряда. Предлагаемое изобретение обеспечивает стабильность работы устройства за счет устойчивого сохранения заданной концентрации компонентов электролита на электродах и повышение срока службы в различных режимах.

В1

043714

043714

В1

Область техники

Изобретение относится к электротехнике, в частности - к конструкции электрохимического устройства, аккумулирующего электрическую энергию, и может быть использовано в современной энергетике, например в устройствах, аккумулирующих энергию рекуперативного торможения на транспорте, в качестве тяговых батарей для электротранспорта (электромобилях, гибридных электромобилях), в системах аварийного энергоснабжения при работе в режиме постоянного или компенсационного подзаряда.

Предшествующий уровень техники

Известно электрохимическое устройство для накопления энергии, включающее корпус, установленные в нем два углеродных электрода, размещенный между ними сепаратор, пропитанные водным галогенидным электролитом, и коллекторы (патент USA № 8599534).

Известное устройство обладает несколькими недостатками, а именно:

узкие функциональные возможности для накопления энергии и может быть использовано только в качестве гибридного суперконденсатора;

не может работать как химический источник тока с высокой удельной энергией, так как фарадеевская реакция протекает только на одном из электродов;

не может работать как химический источник тока с высокой удельной энергией, так как запас активного реагента внутри элемента - брома (Br) - недостаточно высок - менее 5 моль/л (в примерах 1-3 М), и эксплуатационное напряжение электрохимической пары не превышает 1,0 В;

оба электрода пропитаны одним и тем же электролитом, а интенсивное расходование его на одном из электродов вызывает "ионное голодание" в зоне работы этого электрода и диффузные затруднения, так как в конструкции используется ионообменная мембрана, проводящая только катионы (Na^+), всегда имеющая высокое ионное сопротивление.

Поэтому этот электрохимический конденсатор не может работать и как высокоциклируемый высокоомощный конденсатор с двойным электрическим слоем.

Известно высокоомощное электрохимическое устройство для накопления энергии конденсаторного типа, включающее корпус, установленную в нем по крайней мере пару углеродных электродов, сепаратор, разделяющий эти электроды, пропитанные водным электролитом, и коллекторы (патент РФ № 2140680).

Недостатком конденсатора является низкая энергоемкость, так как электроды из углеродных материалов при работе с водным электролитом (гидроокись натрия или гидроокись калия) имеют реальную величину рабочего напряжения около 1,0 В, а энергоемкость конденсатора, которая зависит от квадрата рабочего напряжения, ограничена напряжением разложения электролита и электростатической емкостью двойного электрического слоя, зависящей от удельной поверхности углеродов.

Поэтому для увеличения удельной энергии конденсаторов с двойным электрическим слоем (КДЭС) приходится использовать дорогие и токсические органические электролиты на основе ацетонитрила (2,7В) и специальные углеродные материалы с высокой удельной поверхностью.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является электрохимическое устройство для накопления энергии, включающее корпус, установленные в нем два углеродных электрода, размещенный между ними сепаратор, пропитанные водным галогенидным электролитом, при этом один электрод пропитан водным раствором с концентрацией не менее 38% галогенидов элементов первой, или второй, или третьей главных подгрупп периодической системы, или их смесью, а второй электрод - водным раствором с концентрацией 1-80% галогенидов элементов второй, или третьей группы побочных подгрупп периодической системы, или смесью, при этом в качестве электролита первого электрода использован водный раствор бромида натрия, или бромида лития, или их смеси, а в качестве электролита, пропитывающего второй электрод, использован водный раствор бромида цинка, или бромида кадмия, или их смеси (патент РФ № 2605911).

Использование в электрохимическом устройстве для накопления энергии разных электролитов на разных электродах обеспечивает работу в различных режимах, что дает возможность устройству работать в качестве химического источника тока, гибридного асимметричного конденсатора и конденсатора с двойным электрическим слоем.

Однако существенным недостатком этой системы является то, что в процессе хранения и эксплуатации происходит значительное изменение концентраций электролитов на поверхности разнополярных электродов за счет естественного выравнивания концентраций компонентов электролитов в общем объеме элемента.

То есть, если в начале на положительном электроде был 50% раствор бромида лития, а на отрицательном - 50% раствор бромида цинка, то через некоторое время в зависимости от температуры и интенсивности эксплуатации концентрации ионов цинка и лития стихийным, неконтролируемым образом изменятся.

Элемент такого электрохимического устройства может не соответствовать какому-то из критериев накопления заряда конденсатора с двойным электрическим слоем (КДЭС), гибридного электрохимического конденсатора, химического источника тока (ХИТ).

Кроме того, в последовательной цепи элементов (например, КДЭС) скорость изменения поверхно-

стных концентраций ионов будет разной, что приведет к разбалансу элементов по емкости и внутреннему сопротивлению и выходу из строя последовательной цепи по "слабому" элементу.

Таким образом, пропитка положительных и отрицательных электродов в разных растворах может привести к снижению работоспособности и надежности срабатывания такого электрохимического устройства.

Раскрытие сущности предлагаемого изобретения

Техническим результатом, решаемым предлагаемым изобретением, является создание конструкции электрохимического устройства для накопления энергии, обеспечивающей стабильность работы устройства за счет устойчивого сохранения заданной концентрации компонентов электролита на электродах и повышение срока службы в различных режимах

Технический результат в предлагаемом изобретении достигается созданием электрохимического устройства для накопления энергии, включающего корпус, установленные в нем два углеродных электрода, размещенный между ними сепаратор, пропитанный электролитом, и коллекторы, в котором, согласно изобретению, в качестве электролита использован концентрированный раствор с концентрацией солей 25-65%, катионы которых образованы из смеси элементов первой, или второй, или третьей, или четвертой групп главных подгрупп, или их смесями в любой комбинации групп, главных и побочных подгрупп, а анионы или полианионы образованы из элементов седьмой группы главной подгруппы периодической системы.

За счет подбора в электролите катионов, анионов или полианионов обеспечивается устойчивость заданной концентрации электролита без снижения концентрации катионов и анионов на протяжении всего периода эксплуатации электрохимического устройства и повышается его срок службы.

Кроме того, оптимальная концентрация катионов, анионов или полианионов повышает потенциал заряжения и удельную энергию в анодной и катодной областях электрохимического устройства при хорошей проводимости концентрированного водного раствора электролита, обеспечивающего высокую мощность и возможность эксплуатации устройства в режиме КДЭС, гибридного конденсатора или ХИТ.

Согласно некоторым вариантам реализации раствор электролита представляет собой водный раствор.

Ввиду того, что в устройстве с указанными электродами могут использоваться как водные, так и неводные электролиты, предпочтительным является использование (высокопроводящих) водных растворов неорганических солей.

Растворимость применяемых солей в водном растворителе на порядок выше таковой в промышленно-применяемых в настоящее время органических растворителях. А высокая концентрация солей является гарантом надежной эксплуатации устройства в режиме ХИТ.

Изготовление электрохимического устройства с водным электролитом не требует специального оборудования, сухих помещений, устройство технологично при изготовлении, менее энергозатратно и безопасно при эксплуатации.

Согласно некоторым вариантам реализации в качестве электролита использован водный раствор бромидов лития, натрия и кадмия, что позволяет изготовить электрохимическое устройство с рабочим диапазоном напряжений элемента от 1,0 до 1,6 В.

Согласно некоторым вариантам реализации в качестве электролита использован водный раствор бромидов кальция, натрия и кадмия, что позволяет изготовить электрохимическое устройство с рабочим диапазоном напряжений элемента от 1,0 до 1,7 В.

Использование бромида кальция позволит снизить себестоимость электрохимического устройства.

Согласно некоторым вариантам реализации в качестве электролита использован водный раствор бромидов цинка, кальция и натрия. Использование бромидов цинка позволяет увеличить диапазон рабочего напряжения элемента до 1,9 В.

Согласно некоторым вариантам реализации в качестве электролита использован водный раствор бромидов лития, натрия и свинца, что позволяет изготовить электрохимическое устройство с рабочим диапазоном напряжений элемента от 1,0 до 1,6 В из широкодоступных материалов.

Согласно некоторым вариантам реализации в качестве электролита использован водный раствор бромидов лития, натрия и индия, что позволяет изготовить электрохимическое устройство с рабочим диапазоном напряжений элемента от 1,0 до 1,65 В.

Применение предлагаемых вариантов электролитов с использованием водных растворов бромидов с концентрацией 25-65% обеспечивает создание достаточного запаса реагента для осуществления электрохимической реакции на поверхности углерода в катодной и анодной областях потенциалов.

Использование в электролите разных вариантов катионов, образованных из смеси элементов первой, или второй, или третьей, или четвертой групп главных подгрупп, или их смесями в любой комбинации групп, главных и побочных подгрупп, а анионов или полианионов, образованных из элементов седьмой группы главной подгруппы периодической системы и подбирая концентрацию этих элементов, дает возможность проектирования и изготовления электрохимических устройств, индивидуально исходя из требований заказчика.

Согласно некоторым вариантам реализации в качестве сепаратора использована набухающая мем-

брана, обеспечивающая ионный транспорт для всех видов ионов, находящихся в растворе. Это позволяет увеличить электрические характеристики и срок службы устройства за счет достаточного запаса многокомпонентного электролита в сепараторе.

Согласно некоторым вариантам реализации раствор электролита представляет собой неводный раствор для повышения рабочего напряжения до 2,5 В на элемент.

За счет подбора в электролите катионов и анионов или полианионов из смеси элементов групп, главных и побочных подгрупп периодической системы обеспечивается оптимальная и стабильная концентрация электролита за счет исключения снижения катионов и анионов на электродах при эксплуатации электрохимического устройства.

Это повышает срок службы устройства и стабильность работы в различных режимах в условиях использования его в транспортном средстве (электромобиле, гибридном электромобиле и т.п.) одновременно в качестве конденсатора с ДЭС для пуска двигателя внутреннего сгорания, в качестве гибридного электрохимического конденсатора для разгона транспортного средства и в качестве ХИТ при движении и длительном обгона.

Технических решений, совпадающих с совокупностью существенных признаков заявляемого изобретения, не выявлено, что позволяет сделать вывод о его соответствии такому условию патентоспособности, как "новизна".

Заявляемые существенные признаки заявляемого изобретения, предопределяющие получение указанного технического результата, явным образом не следуют из уровня техники, что позволяет сделать вывод об их соответствии такому условию патентоспособности, как "изобретательский уровень".

Раскрытие графических материалов

Сущность заявляемого электрохимического устройства для накопления энергии поясняется ниже-следующим описанием и чертежами, где:

на фиг. 1 изображен схематический вид электрохимического устройства;

на фиг. 2 показана зарядно-разрядная кривая для данного устройства при постоянном токе.

Лучший вариант исполнения, предлагаемого электрохимического устройства для накопления энергии

Электрохимическое устройство для накопления энергии имеет разнополярные электроды 1, 2, выполненные из углеродного материала, ионопроницаемый сепаратор 3, разделяющий электроды, пропитанные электролитом, и коллекторы 4.

Внутренние элементы устройства помещены в корпус 5 (фиг. 1).

В качестве ионопроницаемого сепаратора 3 может быть использована набухающая мембрана.

В зависимости от технологических возможностей и технических задач набухающая мембрана может быть выполнена из целлюлозы, или бумаги, или из минеральных волокон со связующим, или в виде пористой полиэтиленовой или полипропиленовой пленки.

В зависимости от технологических возможностей в качестве электролита использован раствор с концентрацией солей 25-65%, катионы которых образованы из элементов первой, или второй, или третьей, или четвертой групп главных подгрупп, или их смесями в любой комбинации групп, главных и побочных подгрупп, а анионы или полианионы образованы из элементов седьмой группы главной подгруппы периодической системы.

Электролит может представлять собой водный раствор бромидов кальция, натрия и кадмия или бромидов лития, натрия и кадмия, или водный раствор бромидов цинка, кальция и натрия, или водный раствор бромидов лития, натрия и свинца, или водный раствор бромидов лития, натрия и индия.

Пример 1.

Устройство имеет разнополярные электроды 1, 2 из углеродного материала, представляющие собой карточки размером 123×143 мм, вырезанные из углеволокнистого тканого материала типа Бусофит Т-1. Толщина положительного 1 и отрицательного 2 электродов 200 мкм.

В качестве коллектора 4 тока берут биполярный коллектор размером 160×140 мм, выполненный из токопроводящей пленки Coveris Advanced Coatings толщиной 100 мкм.

Коллектор 4 по контуру покрыт слоем герметика. Сепаратор 3 размером 155×135 мм выполнен в виде бумаги из минеральных волокон со связующим типа "Бахит" с порами размером менее 5 мкм.

Электроды 1, 2 и сепаратор 3 пропитаны электролитом в виде водного раствора бромидов лития - 16%, натрия - 16% и кадмия - 20%.

Электрохимическое устройство для накопления энергии оптимизировано в качестве конденсатора с двойным электрическим слоем (КДЭС), гибридного электрохимического конденсатора, химического источника тока (ХИТ).

Характеристики электрохимического устройства представлены в таблице.

Пример 2.

Электрохимическое устройство по конструкции и технологии выполнено аналогично примеру 1, отличается тем, что электроды и сепаратор пропитаны электролитом в виде водного раствора бромидов кальция - 16%, натрия - 16% и кадмия - 20%.

двойным электрическим слоем (КДЭС), гибридного электрохимического конденсатора, химического источника тока (ХИТ).

Характеристики электрохимического устройства представлены в таблице.

Пример 10.

Электрохимическое устройство по конструкции и технологии выполнено аналогично примеру 1, отличается тем, что в качестве сепаратора 3 использована мембрана из полипропилена (Celgard), а электроды 1, 2 и сепаратор 3 пропитаны в электролите в виде водного раствора бромидов кальция - 16%, натрия - 16% и кадмия - 20%.

Электрохимическое устройство для накопления энергии оптимизировано в качестве конденсатора с двойным электрическим слоем (КДЭС), гибридного электрохимического конденсатора, химического источника тока (ХИТ).

Характеристики электрохимического устройства представлены в таблице.

Пример 11.

Электрохимическое устройство по конструкции и технологии выполнено аналогично примеру 1, отличается тем, что в качестве сепаратора 3 использована набухающая мембрана из целлюлозной пленки, а электроды и сепаратор пропитаны в электролите в виде водного раствора бромидов кальция - 16%, натрия - 16% и кадмия - 20%.

Электрохимическое устройство для накопления энергии оптимизировано в качестве конденсатора с двойным электрическим слоем (КДЭС), гибридного электрохимического конденсатора, химического источника тока (ХИТ).

Характеристики электрохимического устройства представлены в таблице.

Пример 12.

Устройство имеет разнополярные электроды 1, 2 из углеродного материала, представляющие собой карточки размером 80×96 мм, вырезанные из углеволокнистого тканого материала типа Бусофит Т-1. Толщина положительного 1 и отрицательного 2 электродов 200 мкм.

В качестве коллектора 4 тока берут биполярный коллектор размером 90×107 мм, выполненный из графитовой фольги толщиной 200 мкм. Коллектор 4 по контуру покрыт слоем герметика.

Сепаратор размером 84×100 мм выполнен в виде бумаги из минеральных волокон со связующим (типа "Бахит").

Электроды и сепаратор пропитаны в электролите в виде неводного раствора 35% бромида цинка и 1,1% брома в пропиленкарбонате.

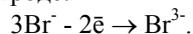
Электрохимическое устройство для накопления энергии оптимизировано в качестве конденсатора с двойным электрическим слоем (КДЭС), гибридного электрохимического конденсатора, химического источника тока (ХИТ).

Характеристики электрохимического устройства представлены в таблице.

На фиг. 2 изображены типичные зарядно-разрядные кривые для устройства 27 В с трехкомпонентным электролитом в составе: 16% Ca, 16%Na, 20%Cd.

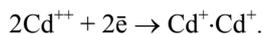
В интервале напряжений 2-20 В на прямолинейном участке разрядной кривой происходит заряд двойного электрического слоя, формируемого на отрицательном 2 электроде из гидратированных ионов Na^+ , Ca^+ и частично Cd^{++} , а на положительном 1 электроде из гидратированных ионов Br^- .

Далее, перегиб зарядной кривой в интервале напряжений 20-25 В свидетельствует о протекании фарадеевской реакции на положительном электроде:



В этом диапазоне напряжений устройство становится "гибридным", т.е. на одном из электродов протекает окислительно-восстановительная реакция, а на другом - заряд двойного электрического слоя.

На участке зарядной кривой 25-27В отмечен дополнительный прямолинейный участок, отвечающий началу фарадеевской реакции на отрицательном электроде, характеризующийся частичным восстановлением ионов Cd^{++} :



Таким образом, на рабочем напряжении 27В устройство имеет все признаки химического источника тока, т.е. протекание электрохимических реакций на обоих электродах.

Разряд устройства происходит в обратной последовательности реакций и процессов. Хотя, практически могут начаться все три процесса одновременно, участвуя в разной степени на разных участках разрядной кривой.

Из приведенных в таблице экспериментальных результатов испытаний предлагаемого устройства можно сделать вывод, что данное электрохимическое устройство при работе в различных режимах позволяет поддерживать требуемую концентрацию реагента на поверхности электрода, обеспечивающую стабильную работу устройства.

При этом при концентрации раствора солей менее 25% (пример 9) происходит снижение электрических характеристик.

При концентрации раствора солей более 65% происходит кристаллизация раствора, что исключает

его использование.

Использование в качестве сепаратора 3 набухающей мембраны дает увеличение электрических характеристик.

Таким образом, заявленное электрохимическое устройство для накопления энергии соответствует условию патентоспособности "промышленная применимость".

Предлагаемая конструкция электрохимического устройства для накопления энергии по сравнению с прототипом имеет более высокий срок службы, является более стабильной в работе в различных режимах за счет устойчивого сохранения заданной концентрации компонентов электролита на электродах при работе в качестве химического источника тока, гибридного конденсатора и конденсатора с двойным электрическим слоем.

Характеристики электрохимического устройства, описанные в примерах

№ примера	Ток заряда, А	Ток разряда, А	Напряжение, В	Емкость, Ф	Запасаемая энергия, кДж/кг	Внутреннее сопротивление, мОм	Функции
Пример 1	20	10	1,6	1290	91,7	2,1	КДЭС Гибридный электрохимический конденсатор ХИТ
Пример 2	20	10	1,6	1200	84,8	1,53	
Пример 3	20	10	1,85	960	88,8	1,75	
Пример 4	5	5	1,6	720	63,4	5,8	
Пример 5	5	5	1,6	300	25,3	2,6	
Пример 6	20	10	1,9	535	48,3	3,9	
Пример 7	20	10	1,6	1412	95,0	2,37	
Пример 8	10	10	1,8	360	28,4	2,5	
Пример 9	10	10	1,8	240	21,6	2,7	
Пример 10	20	10	1,6	975	67,4	2,1	
Пример 11	20	10	1,6	1500	96,0	5,4	
Пример 12	5	0,5	2,3	42	17,7	93,8	

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электрохимическое устройство для накопления энергии, включающее корпус, установленные в нем два углеродных электрода, сепаратор, размещенный между электродами, пропитанными электролитом, и коллекторы, отличающееся тем, что в качестве электролита использован раствор с концентрацией солей 25-65% мас., катионы которых образованы из смеси элементов первой, или второй, или третьей, или четвертой группы главных и побочных подгрупп, или их смесями в любой комбинации групп, главных и побочных подгрупп, а анионы или полианионы образованы из элементов седьмой группы главной подгруппы периодической системы; при этом раствор электролита представляет собой водный раствор.

2. Электрохимическое устройство для накопления энергии по п.1, отличающееся тем, что в качестве электролита использован водный раствор бромида кальция, бромида натрия и бромида кадмия.

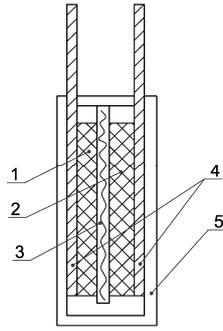
3. Электрохимическое устройство для накопления энергии по п.1, отличающееся тем, что в качестве электролита использован водный раствор бромида лития, бромида кальция и бромида натрия.

4. Электрохимическое устройство для накопления энергии по п.1, отличающееся тем, что в качестве электролита использован водный раствор бромида цинка, бромида кальция и бромида натрия.

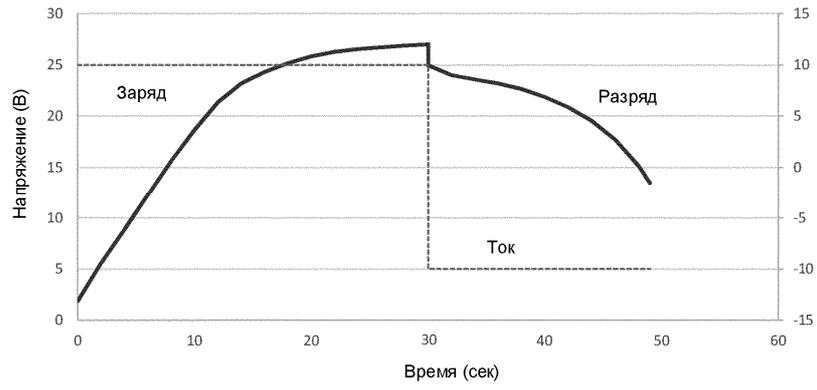
5. Электрохимическое устройство для накопления энергии по п.1, отличающееся тем, что в качестве электролита использован водный раствор бромида лития, бромида натрия и бромида свинца.

6. Электрохимическое устройство для накопления энергии по п.1, отличающееся тем, что в качестве электролита использован водный раствор бромида лития, бромида натрия и бромида индия.

7. Электрохимическое устройство для накопления энергии по п.1, отличающееся тем, что в качестве сепаратора использована набухающая мембрана.



Фиг. 1



Фиг. 2