

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391798** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.09.29

(51) Int. Cl. *H01L 35/22* (2006.01)
H01L 35/24 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2020.12.18

(54) **ГЕНЕРАТОР ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ С АКТИВНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ**

(86) PCT/EP2020/087218
(87) WO 2022/128129 2022.06.23
(71) Заявитель:
ТЕРМО-ИНД СА (СН)

(72) Изобретатель:
**Маганьин Лука (IT), Тирелла
Винченцо (СН)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к генератору электрической энергии и модулю генераторов электрической энергии, которые содержат активный органический материал.

202391798
A1

202391798

A1

ГЕНЕРАТОР ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ С АКТИВНЫМ ОРГАНИЧЕСКИМ МАТЕРИАЛОМ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к генератору электрической энергии, содержащему активный органический материал.

Уровень техники

Широко известно использование термоэлектрических генераторов энергии и термоэмиссионных генераторов энергии для преобразования тепловой энергии непосредственно в электрическую энергию. Термоэлектрические генераторы – это устройства, основанные на термоэлектрическом эффекте, а именно на эффекте Зеебека, заключающемся во взаимодействии между потоками тепла и электричества между твердыми телами. Примеры таких устройств раскрыты в патенте EP 2521192 и в патентной заявке EP 2277209. В широком смысле термоэлектрические генераторы состоят из трех основных компонентов: термоэлектрического материала, термоэлектрических модулей и термоэлектрической системы, взаимодействующей с источником тепла.

Термоэлектрические материалы генерируют энергию непосредственно из тепла, преобразовывая разницу температур в электрическое напряжение. В частности, эти материалы обычно обладают высокой электропроводностью и низкой теплопроводностью. Низкая теплопроводность гарантирует, что когда одна сторона нагревается, другая остается холодной. Это помогает генерировать высокое напряжение в условиях температурного градиента.

Термоэлектрический модуль представляет собой схему, содержащую термоэлектрические материалы, которые непосредственно вырабатывают электричество из тепла. Модуль состоит из двух разнородных термоэлектрических материалов, соединенных на их концах, а именно отрицательно заряженного полупроводника и положительно заряженного полупроводника. Постоянный электрический ток будет течь в цепи, когда между двумя материалами имеется температурный градиент. Такой градиент обеспечивается термоэлектрической системой, которая обычно включает в себя теплообменники, используемые с обеих сторон модуля для обеспечения соответственно нагрева и охлаждения.

Термоэмиссионные генераторы энергии, также называемые термоэмиссионными преобразователями энергии, преобразуют тепло непосредственно в электричество. Термоэмиссионный генератор энергии обычно содержит два электрода, расположенных в

защитной оболочке. Один из них имеет достаточно высокую температуру, чтобы стать термоэмиссионным эмиттером электронов или «горячей пластиной». Другой электрод называется коллектором, потому что он принимает испускаемые электроны. Коллектор работает при значительно более низкой температуре. Пространство между электродами может быть вакуумированным или, в альтернативном варианте осуществления, заполнено парообразным газом при низком давлении. Тепловая энергия может поставляться химическими, солнечными или ядерными источниками.

Термоэлектрические генераторы энергии, как и термоэмиссионные генераторы энергии, имеют множество недостатков, среди которых низкий КПД преобразования и необходимость обеспечения температурного градиента. Кроме того, для таких генераторов требуется относительно постоянный источник тепла.

Следовательно, основной задачей настоящего изобретения является предложение генератора электрической энергии, способного преобразовывать часть тепловой энергии в электрическую энергию и позволяющего преодолеть недостатки устройств предшествующего уровня техники.

В международной заявке WO 2018029139 уже описан активный материал, который при нанесении на один из электродов способен генерировать ток, когда он находится по меньшей мере между двумя электродами, как ни удивительно без начальной зарядки и в зависимости от температуры. В частности, материал, описанный в WO 2018029139, содержит по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из MgO, ZnO, ZrOCl₂, ZrO₂, SiO₂, Bi₂O₃, Al₂O₃ и TiO₂, по меньшей мере одну добавку-загуститель, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, и по меньшей мере одну добавку-пластификатор, при этом частицы кислородсодержащего соединения имеет некоторый средний диаметр. Характеристики такого активного материала были хуже при температуре выше 80°C, а температура выше 90°C вызывала деградацию активного материала с ухудшением характеристик устройства и снижением стабильности конечного устройства.

Далее, в международной заявке WO 2019122215 предлагается еще один активный материал, способный генерировать электрическую энергию, а также обладающий высокой устойчивостью к температуре и, таким образом, обеспечивающий альтернативу и улучшение по сравнению с предшествующим уровнем техники. Упомянутый дополнительный активный материал представляет собой активное вещество в основном в сухом состоянии, содержащее по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из MgO, ZnO, ZrOCl₂, ZrO₂, SiO₂, Bi₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, TiO₂, BeO, CaO, Ga₂O₃, In₂O₃, GeO₂, SnO₂ и PbO₂, при этом частицы кислородсодержащего

соединения имеет средний диаметр в диапазоне от 10 нм до 40 мкм и при этом не используется добавка-загуститель, выбранная из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди.

Изобретатели обнаружили, что характеристики этого по существу сухого активного материала со временем ухудшаются по мере использования, и что после длительного использования происходит потеря характеристик устройства с точки зрения рекуперации генерируемой электроэнергии из-за явлений старения.

Таким образом, дополнительной задачей настоящего изобретения является предложение электрического генератора, способного стабильно вырабатывать электроэнергию даже в условиях длительного использования без потери характеристик с точки зрения рекуперации генерируемой электрической энергии. Еще одной задачей изобретения является предложение генератора электрической энергии, способного вырабатывать электроэнергию при постоянной однородной температуре и/или с градиентом температуры между двумя электродами одного и того же генератора электрической энергии и даже в условиях длительного использования самого устройства.

Раскрытие сущности изобретения

Изобретатели неожиданно обнаружили, что новый генератор электроэнергии, содержащий активный органический материал, способен обеспечивать электроэнергию при постоянной однородной температуре и/или с градиентом температуры между по меньшей мере одним электродом и по меньшей мере одним коллектором того же генератора электроэнергии без потери характеристик по рекуперации вырабатываемой электрической энергии даже в условиях длительной эксплуатации.

Таким образом, настоящее изобретение относится к генератору электрической энергии (EPG), содержащему:

- по меньшей мере один электрод,
- по меньшей мере один коллектор,
- по меньшей мере один активный органический материал, расположенный между по меньшей мере одним электродом и по меньшей мере одним коллектором, и
- по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения,

в котором упомянутый по меньшей мере один активный органический материал представляет собой по меньшей мере один органический полимер, получаемый нагреванием в диапазоне температур от 60°C до 160°C в течение времени от 1 часа до 3 часов смеси, содержащей от 5 масс.% до 70 масс.% поливинилового спирта и от 30 масс.% до 95 масс.% по меньшей мере одного гликоля, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля и пропиленгликоля по отношению к общей массе по меньшей мере одного

органического полимера,

в котором по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения находится в контакте с упомянутым по меньшей мере одним активным органическим материалом, и

в котором по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения находится в контакте по меньшей мере с одним коллектором.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии действительно способен обеспечивать электроэнергию при постоянной однородной температуре и/или с градиентом температуры между по меньшей мере одним электродом и по меньшей мере одним коллектором одного и того же генератора электрической энергии и даже в условиях его длительного использования, и неожиданно изобретатели обнаружили, что благодаря упомянутому по меньшей мере одному активному органическому материалу рекуперация электроэнергии, генерируемой упомянутым генератором электрической энергии была даже увеличена, тем самым обеспечивая дополнительное улучшение по сравнению с генератором электрической энергии предшествующего уровня техники.

Настоящее изобретение также относится к модулю генераторов электрической энергии (PGM), содержащему множество генераторов электрической энергии, которые могут быть соединены последовательно или параллельно без ухудшения характеристик генератора электрической энергии (напряжения и тока).

Преимущества модуля генераторов электрической энергии были изложены выше при описании предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии и здесь повторно не приводятся.

Краткое описание чертежей

Дополнительные особенности и преимущества изобретения станут более очевидными в свете подробного описания активного материала и предпочтительных вариантов осуществления генератора электрической энергии, приведенного со ссылкой на прилагаемые к описанию чертежи, на которых показано:

на фиг. 1 – конструкция конфигурации генератора электрической энергии (EPG1), содержащего активный органический материал согласно настоящему изобретению;

на фиг. 2 – конструкция дополнительной конфигурации генератора электроэнергии (EPG2), содержащего активный органический материал согласно настоящему изобретению;

на фиг. 3 и 4 – примеры электрических цепей, содержащих модули генераторов электрической энергии с двумя генераторами электрической энергии согласно

настоящему изобретению, соединенными параллельно и последовательно соответственно;

на фиг. 5 – кривая отклика генератора электрической энергии, собранного по Примеру 3 (EPG1), полученная в ходе экспозиционного испытания по Примеру 5;

на фиг. 6 – кривая отклика последовательно соединенных сборок генераторов электрической энергии по Примеру 4 (EPG2), полученная в ходе экспозиционного испытания по Примеру 6;

на фиг. 7 – кривая отклика параллельно соединенных сборок генераторов электрической энергии, собранных по Примеру 4 (EPG2), полученная в ходе экспозиционного испытания по Примеру 7;

на фиг. 8 – кривая отклика генератора электрической энергии, собранного по Примеру 4 (EPG2), полученная в ходе экспозиционного испытания по Примеру 8;

на фиг. 9 – кривая напряжения и тока генератора электрической энергии, собранного по Примеру 2, полученная в ходе экспозиционного испытания по Примеру 9;

на фиг. 10 – отклик генератора электрической энергии EPG2 при различных температурах, полученный в ходе экспозиционного испытания по Примеру 10; и

на фиг. 11 – предлагаемый в настоящем изобретении генератор 2 электрической энергии (EPG2) с электрическими контактами для подключения.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к генератору электроэнергии, содержащему,

- по меньшей мере один электрод,

- по меньшей мере один коллектор,

- по меньшей мере один активный органический материал, расположенный между по меньшей мере одним электродом и по меньшей мере одним коллектором, и

- по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения,

в котором упомянутый по меньшей мере один активный органический материал представляет собой по меньшей мере один органический полимер, получаемый нагреванием в диапазоне температур от 60°C до 160°C в течение времени от 1 часа до 3 часов смеси, включающей в себя от 5 масс.% до 70 масс.% поливинилового спирта и от 30 масс.% до 95 масс.% по меньшей мере одного гликоля, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля и пропиленгликоля, по отношению к общей массе по меньшей мере одного органического полимера, и

в котором по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения находится в контакте с упомянутым по меньшей мере одним активным органическим материалом, и

в котором по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения

находится в контакте по меньшей мере с одним коллектором.

В настоящем изобретении при использовании нижеследующих терминов, подразумевается, что:

- «находящийся в контакте» означает наличие поверхности раздела с реальной областью контакта между двумя материалами, превышающей 90% геометрической площади, предпочтительно равной или превышающей 95% геометрической площади;

- «по меньшей мере один коллектор» означает существенный элемент предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии, который собирает и модулирует заряды;

- «первичный коллектор» означает по меньшей мере один коллектор, выполненный из металлического и/или органического/неорганического материала, который собирает и модулирует заряды; и

- «вторичный коллектор» означает по меньшей мере один коллектор, выполненный из металлического и/или органического материала, который собирает и модулирует заряды и электрически взаимодействует со слоем кислородсодержащего соединения.

В рамках настоящего описания и в нижеследующей формуле изобретения, если не оговорено иное, все числовые единицы, выражающие количества, параметры, проценты и т.д., следует понимать как сопровождаемые во всех случаях термином «приблизительно». Кроме того, все диапазоны числовых единиц включают в себя все возможные комбинации максимальных и минимальных значений и все возможные промежуточные диапазоны в дополнение к тем, которые конкретно указаны в данном документе ниже.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии действительно способен обеспечивать электроэнергию при постоянной однородной температуре и/или с градиентом температуры между по меньшей мере одним электродом и по меньшей мере одним коллектором одного и того же генератора электрической энергии и даже в условиях их длительного использования, и неожиданно изобретатели обнаружили, что благодаря упомянутому по меньшей мере одному активному органическому материалу рекуперация генерируемой генератором электрической энергии была даже увеличена, тем самым обеспечивая дополнительное улучшение по сравнению с генератором электрической энергии предшествующего уровня техники.

Настоящее изобретение может представлять в одном или нескольких из вышеперечисленных аспектов одну или несколько характеристик, раскрываемых в настоящем документе далее.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии содержит по меньшей мере одно активное органическое вещество, представляющее собой

по меньшей мере один органический полимер, получаемый при нагревании в диапазоне температур от 60°C до 160°C в течение времени от 1 часа до 3 часов смеси, содержащей от 5 масс.% до 70 масс.% поливинилового спирта и от 30 масс.% до 95 масс.% по меньшей мере одного гликоля, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля и пропиленгликоля, по отношению к общей массе по меньшей мере одного активного органического полимера.

Предпочтительно, по меньшей мере один активный органический полимер получается при нагревании упомянутой смеси в диапазоне температур от 120°C до 150°C, более предпочтительно, при температуре 140°C.

В особенно предпочтительном варианте осуществления, изобретение может предусматривать второй этап нагревания от 120°C до 150°C, более предпочтительно до 140°C.

Еще более предпочтительно, второй этап может предусматривать добавление загустителя, предпочтительно глицерола.

Предпочтительно, по меньшей мере один активный органический полимер можно получать путем нагревания упомянутой смеси в течение времени от 1 часа до 2,5 часов, более предпочтительно, указанный по меньшей мере один активный органический полимер можно получить путем нагревания упомянутой смеси в течение приблизительно 2 часов, еще более предпочтительно – на воздухе или в инертной атмосфере.

Смесь согласно изобретению содержит от 5 масс.% до 70 масс.% поливинилового спирта и от 30 масс.% до 95 масс.% по меньшей мере одного гликоля, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля и пропиленгликоля, по отношению к общей массе указанного по меньшей мере одного активного органического полимера. Предпочтительно, упомянутая смесь содержит от 8 масс.% до 40 масс.% поливинилового спирта и от 60 масс.% до 92 масс.% по меньшей мере одного гликоля, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля и пропиленгликоля, по отношению к общей массе по меньшей мере одного активного органического полимера.

В выгодном и предпочтительном варианте осуществления, упомянутый поливиниловый спирт имеет плотность в диапазоне от 1,19 до 1,31 г/см³ при 20°C. Плотность поливинилового спирта может измеряться способами, известными специалистам в этой области техники, например, с помощью пикнометрии.

Предпочтительно, упомянутый поливиниловый спирт имеет степень гидролиза в диапазоне от 86 до 89%. Степень гидролиза поливинилового спирта может определяться любым из способов, известных специалисту в этой области, например способами титрования.

В предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере один активный органический материал содержит по меньшей мере одну добавку-загуститель, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы, глицерина и гуммиарабика.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления, в указанном по меньшей мере одном активном органическом материале отсутствует добавка-загуститель, более предпочтительно, добавка-загуститель, выбранная из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы, глицерина и аравийской камеди, отсутствует в указанном по меньшей мере одном активном органическом материале предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии содержит по меньшей мере один электрод и по меньшей мере один коллектор.

Упомянутые по меньшей мере один электрод и по меньшей мере один коллектор могут изготавливаться из металлов, сплавов и/или материалов на основе углерода, таких как графит. Когда имеется более одного электрода, дополнительный электрод может изготавливаться из того же материала или из другого материала.

Предпочтительно, толщина по меньшей мере одного электрода и, независимо от этого, по меньшей мере одного коллектора находится в диапазоне от 0,1 до 3000 мкм, более предпочтительно – от 50 до 1000 мкм, еще более предпочтительно – от 300 до 600 мкм.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии по меньшей мере один электрод и по меньшей мере вторичный коллектор изготавливаются из Cu и Al соответственно, предпочтительно, в форме пластин или фольги, по существу параллельных друг другу. В случае гибких генераторов электрической энергии, в качестве электродов и коллекторов могут рассматриваться как самоподдерживающиеся гибкие материалы, так и металлизированные полимеры. Однако форма по меньшей мере одного электрода или по меньшей мере одного коллектора не является обязательной.

По меньшей мере один электрод и, независимо от этого, по меньшей мере один коллектор предпочтительно изготавливаются из меди или алюминия и, более предпочтительно, могут подвергаться очистке и травлению перед использованием в предлагаемом в настоящем изобретении генераторе электрической энергии.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии содержит по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения.

Предпочтительно, упомянутый по меньшей мере один слой кислородсодержащего

соединения может представлять собой пассивированный слой упомянутого по меньшей мере одного из по меньшей мере одного коллектора, предпочтительно вторичного коллектора, или слой по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, выбранного из группы состоящий из MgO, ZnO, ZrOCl₂, ZrO₂, SiO₂, Bi₂O₃, FeSO₄, Al₂O₃, TiO₂, BeO, CaO, Ga₂O₃, In₂O₃, GeO₂, SnO₂ и PbO₂.

В одном из вариантов осуществления, по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения представляет собой пассивированный слой по меньшей мере одного коллектора, но он также может представлять собой слой по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, нанесенного по меньшей мере на один коллектор. В соответствии с дополнительным вариантом осуществления, по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения представляет собой как пассивированный слой, нанесенный на одну сторону по меньшей мере одного коллектора, так и слой по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, нанесенный на другую сторону по меньшей мере одного коллектора.

В предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения может формироваться на месте после сборки генератора электрической энергии, когда по меньшей мере один коллектор является вторичным коллектором. В этом варианте осуществления вторичный коллектор выполняют из алюминия.

Предпочтительно, упомянутое по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение имеет средний диаметр частиц в диапазоне от 5 нм до 40 мкм, предпочтительно – в диапазоне от 15 нм до 10 мкм, более предпочтительно – в диапазоне от 20 нм до 5 мкм. В другом выгодном и предпочтительном аспекте изобретения частицы кислородсодержащих соединений имеют средний диаметр в диапазоне 10-200 нм, более предпочтительно – в диапазоне 15-100 нм, еще более предпочтительно – в диапазоне 20-40 нм.

Кислородсодержащее соединение может быть безводным или может содержать определенное количество воды в виде скоординированных молекул воды, образующихся в процессе его получения: изобретатели считают, что такая скоординированная вода в кислородсодержащем соединении может улучшать характеристики получаемых конечных устройств. Кислородсодержащее соединение может содержать скоординированную воду в пределах от 0,5 масс.% до 7,5 масс.% по отношению к кислородсодержащему соединению, предпочтительно – от 0,5 масс.% до 3,5 масс.%, более предпочтительно – от 0,5 масс.% до 1,5 масс.%.

По меньшей мере одно кислородсодержащее соединение может помещаться в

виде порошка на упомянутый по меньшей мере один электрод или по меньшей мере на один коллектор и прижиматься к нему механическим прессом с получением, таким образом, по меньшей мере одного слоя кислородсодержащего соединения. Можно использовать альтернативные способы, уже известные в данной области техники, например золь-гель, струйную печать и напыление.

Согласно изобретению, по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения находится в контакте с упомянутым по меньшей мере одним активным органическим материалом. Это означает, что происходит формирование поверхности раздела с реальной площадью контакта между двумя материалами, превышающей 90% геометрической площади, предпочтительно равной или превышающей 95%.

Согласно изобретению, по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения также находится в контакте по меньшей мере с одним коллектором.

Согласно изобретению, по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения может представлять собой пассивированный слой упомянутого по меньшей мере одного коллектора. По меньшей мере один коллектор, имеющий пассивированный слой, может быть доступным на рынке или изготавливаться пассивированием коллектора путем термического или электролитического окисления.

Активный органический материал предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии предпочтительно наносят по меньшей мере на один слой кислородсодержащего соединения толщиной от 100 нм до 5 мм. С другой стороны, оптимальная толщина варьируется в зависимости от области применения, например в раковом оборудовании, при распылении и т.д.

В предпочтительном варианте осуществления, по меньшей мере один электрод может представлять собой вторичный коллектор, находящийся в контакте по меньшей мере со слоем кислородсодержащего соединения.

В предпочтительном варианте осуществления, вторичный коллектор изготавливают из того же материала, что и по меньшей мере один электрод. В еще одном предпочтительном варианте осуществления генератор электрической энергии содержит вторичный коллектор, предпочтительно изготовленный из материала, отличного от материала по меньшей мере одного электрода.

Предпочтительно, упомянутый вторичный коллектор изготавливают из материала, выбранного из группы, состоящей из металлов, пористого углерода и проводящих оксидов, сульфидов, сплавов с почти постоянным электрическим сопротивлением, оксида марганца и его соединений, фосфатов и их смесей или композитов. Согласно изобретению, сплавами с почти постоянным электрическим сопротивлением являются,

например, константан (55% меди и 45% никеля).

В предпочтительном варианте осуществления, генератор электрической энергии содержит дополнительный коллектор. В более предпочтительном варианте осуществления, этот дополнительный коллектор представляет собой первичный коллектор.

В еще более предпочтительном варианте осуществления генератор электрической энергии содержит первичный коллектор, более предпочтительно контактирующий с упомянутым вторичным коллектором. Упомянутый вторичный коллектор характеризуется наличием кислородсодержащего слоя на одной или двух его сторонах.

Предпочтительно, упомянутый первичный коллектор изготавливают из материала, выбранного из группы, состоящей из: пиролитического графита, углеродного кокса и/или материалов на основе углерода (например, графена), бора, кремния, германия, серебра и химически стабильных полупроводников в их беспримесном и примесном состоянии (например, арсенид галлия), керамических материалов, таких как карбиды и нитриды, перовскиты, соединения шпинели, ПЭТ (полиэтилентерефталат) и их смеси или композиты.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии в предпочтительном варианте осуществления может содержать по меньшей мере один пористый слой. Более предпочтительно, упомянутый по меньшей мере один активный органический полимер может адсорбироваться по меньшей мере на одном пористом слое.

Предпочтительно, упомянутый по меньшей мере один пористый слой выполняют из целлюлозы, целлюлозных композиционных материалов, пористых углеродистых материалов и композитов с углеродной матрицей.

Более предпочтительно, целлюлозный материал представляет собой натрийкарбоксиметилцеллюлозу.

Более предпочтительно, пористый углеродистый материал представляет собой порошкообразный активированный уголь.

В предпочтительном варианте осуществления упомянутый по меньшей мере один пористый слой содержит 85% воды, 1% натрийкарбоксиметилцеллюлозы и 14% порошкообразного активированного угля.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии предпочтительно содержит по меньшей мере один пористый слой, находящийся в контакте с упомянутым по меньшей мере одним активным органическим материалом.

Предпочтительно, упомянутый пористый слой имеет площадь поверхности в диапазоне от 100 до 600 м²/г. Площадь поверхности может быть определена любым из

способов, известных специалистам в этой области, например капиллярной порозиметрией или адсорбцией по методу БЭТ.

Таким образом, в предпочтительном варианте осуществления, схематично показанном на фиг. 1, предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии (EPG 1) включает в себя:

- коллектор (1), в частности, вторичный коллектор;
- слой (2) кислородсодержащего соединения в качестве пассивированного слоя, находящегося в контакте с вторичным коллектором,
- активное органическое вещество (3) и
- электрод (4).

В еще одном предпочтительном варианте осуществления, схематично показанном на фиг. 2, предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии включает в себя:

- первичный коллектор (5),
- коллектор (1), в частности, вторичный коллектор;
- слой (2) кислородсодержащего соединения в качестве пассивированного слоя, находящегося в контакте с вторичным коллектором,
- активное органическое вещество (3),
- пористый слой (6),
- электрод (4),
- вторичный коллектор (1) и
- первичный коллектор (5).

Настоящее изобретение также относится к модулю генераторов электрической энергии (PGM), содержащему совокупность генераторов электрической энергии, которые могут быть соединены последовательно или параллельно без ухудшения характеристик генератора электрической энергии (напряжения и тока).

Соответственно, в следующем аспекте изобретение относится к модулю генераторов электрической энергии, содержащему совокупность генераторов электрической энергии, которые могут быть соединены последовательно или параллельно. В связи с этим на фиг. 3 показана схема, представляющая собой модуль генераторов электрической энергии (PGM), в котором два генератора электрической энергии соединены параллельно, а на фиг. 4 показана схема, представляющая собой модуль генераторов электрической энергии, имеющая два последовательно соединенных генератора электрической энергии. Обе схемы, показанные на фиг. 3 и 4, содержат сопротивление нагрузки $R_L = 100$ Ом. Напряжение модуля PGM можно контролировать,

например, подключив потенциостат/гальваностат параллельно сопротивлению нагрузки R_L .

Конкретно и предпочтительно, ток, выдаваемый предлагаемым в изобретении генератором электрической энергии, увеличивается в 1,5-4 раза при повышении температуры с 20 до 80°C.

Предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии был охарактеризован электрической точки зрения. Сначала с помощью мультиметра было измерено напряжение холостого хода, генератор электрической энергии показал напряжение 0,6 В в конфигурации с оксидом алюминия и графитом в качестве электродов.

Ссылаясь на фиг. 3 и 4 была выбрана специальная электрическая цепь, чтобы охарактеризовать генератор электрической энергии с электрической точки зрения путем измерения напряжения на сопротивлении номиналом 100 Ом, подключенном к генератору электрической энергии, и ток, протекающий через это сопротивление. Далее изобретение будет проиллюстрировано некоторыми не носящими ограничительного характера примерами активного материала и предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии.

Примеры

Пример 1

Приготовление активного органического материала

24 грамма поливинилового спирта (Zeus) и 76 граммов этиленгликоля (Sigma Aldrich) влили в стеклянный реактор и затем смешали для получения смеси. Смесь нагревали при перемешивании до 140°C в течение приблизительно 2 часов, конкретно 1 час 55 минут, получив при этом прозрачный и однородный расплав активного органического материала. Затем активный органический материал вылили с образованием пленки и охладили до 25°C.

Пример 2

Приготовление активного органического материала, адсорбированного на пористом слое

Активный органический материал приготовили согласно Примеру 1. Полученный активный органический материал представлял собой прозрачный и однородный расплав, который вылили на пористый слой целлюлозы и затем оставили охлаждаться до 25°C.

Пример 3

Изготовление предлагаемого в настоящем изобретении генератора 1 электрической энергии (EPG1)

Генератор электрической энергии EPG1 собирали, начиная с графитного электрода

(4) размером 15 мм x 35 мм и толщиной 1 мм, поверх которого с помощью ракельного оборудования наносили активный органический материал (3) толщиной 5 мм, приготовленный согласно Примеру 1.

После этого был предоставлен вторичный коллектор (1), изготовленный из алюминия и имеющий пассивированный слой (по меньшей мере один слой (2) кислородсодержащего соединения). Он представлял собой вторичный коллектор с пассивированным слоем (2) на коллекторе (15 мм x 35 мм): в частности, он имел одну сторону со слоем кислородсодержащего соединения наподобие алюминиевой фольги для промышленного конденсатора (0,36-0,80 мкФ/см²)

Окончательная конструкция генератора электрической энергии EPG1, представленная на фиг. 1, включала в себя:

- коллектор (1), представляющий собой вторичный коллектор, имеющий слой (2) кислородсодержащего соединения (анодный пассивированный слой);
- активное органическое вещество (3) из Примера 1; и
- электрод (4).

Пример 4

Изготовление предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии EPG2

Генератор электрической энергии EPG2 был собран из первичного коллектора (5) из пиролитического графита с размерами 15 мм x 50 мм и толщиной 1 мм. Сверху он был контактно накрыт вторичным коллектором (1) в виде графитовой фольги с размерами 15 мм x 35 мм и толщиной 100 мкм.

Затем поверх вторичного коллектора (1) был нанесен электрод (4) из угольного порошка размером 15 мм x 35 мм и толщиной 100 мкм и пористый слой (6) толщиной 1 мм, состоящий из 85% воды, 1% натрийкарбоксиметилцеллюлозы, 14% порошка активного графита, распределенный по поверхности размером 15 мм x 35 мм.

Затем на пористый слой (6) был нанесен активный материал (3) толщиной 5 мм, приготовленный согласно Примеру 1.

Затем был предоставлен вторичный коллектор (1), изготовленный из алюминия и имеющий пассивированный слой (по меньшей мере один слой (2) кислородсодержащего соединения). Он представлял собой вторичный коллектор с пассивированным слоем на коллекторе (15 мм x 35 мм): в частности, он имел одну сторону со слоем кислородсодержащего соединения типа алюминиевой фольги для промышленного конденсатора (0,36-0,80 мкФ/см²).

Наконец, поверх вторичного коллектора (1) был нанесен первичный коллектор (5),

изготовленный из пиролитического графита и имеющий размеры 15 мм x 50 мм и толщину 6 мм, в результате чего была получена окончательная конструкция генератора электрической энергии EPG2.

Как показано на фиг. 2, генератор электрической энергии EPG2 включает в себя:

- первичный коллектор (5) (15 мм x 50 мм), изготовленный из пиролитического графита (толщина 6 мм);
- вторичный коллектор со слоем (2) кислородсодержащего соединения (анодный пассивированный слой);
- активное органическое вещество (3) из Примера 1;
- пористый слой (6), состоящий из 85% воды, 1% карбоксиметилцеллюлозы натрия, 14% порошкового активированного угля;
- электрод (4);
- вторичный коллектор (1) (15 мм x 35 мм) в виде графитовой фольги (толщиной 100 мкм); и
- первичный коллектор (5) (15 мм x 50 мм), выполненный из пиролитического графита (толщиной 1 мм).

Пример 5

Характеристика предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии EPG2

Генератор электрической энергии EPG2 в соответствии с Примером 4 подвергали воздействию постоянной температуры 25°C и измеряли в течение многих циклов напряжение на двух коллекторах, подключаемых параллельно на 2 минуты к нагрузке 100 Ом и отключаемых на 2 минуты. На фиг. 5 показан отклик генератора электрической энергии. При подключении генератор электрической энергии демонстрировал снижение напряжения с 0,5-0,6 В до приблизительно 0,1 В, а при отключении демонстрировал практически полное восстановление исходного значения напряжения. Такое поведение, заключающееся в снижении напряжения до 0,1 В при подключении и восстановлении исходного напряжения при отключении, можно использовать для многих циклов подключения/отключения генератора электрической энергии к нагрузке. Такое поведение демонстрирует способность генератора электрической энергии к самопроизвольному восстановлению заряда во время отключенной фазы.

Пример 6

Характеристика модуля PGM1 из трех последовательно соединенных сборок из пяти предлагаемых в настоящем изобретении генераторов электрической энергии.

Три сборки, каждая из пяти генераторов электрической энергии EPG2, собранных в

соответствии с Примером 4, были соединены последовательно и подвергались воздействию постоянной температуры 25°C, и измерялось напряжение на двух коллекторах при нагрузке 100 Ом. На фиг. 6 показана реакция модуля PGM1. При подключении модуль PGM показывал снижение напряжения с 1,6-1,5 В до приблизительно 0,2 В и стабильный ток приблизительно 2 мА. Этот модуль демонстрирует возможность последовательного соединения генераторов электрической энергии.

Пример 7

Характеристика модуля PGM2 из пяти предлагаемых в настоящем изобретении генераторов электрической энергии, соединенных параллельно.

Пять генераторов электрической энергии EPG2, каждый из которых был собран в соответствии с Примером 4, были соединены параллельно и подвергались воздействию постоянной температуры 25°C, и при этом измерялось напряжение на двух коллекторах, подключенных к нагрузке 100 Ом. На фиг. 7 показан отклик модуля PGM2. При подключении модуль PGM2 показывал снижение напряжения с 0,5-0,6 В до приблизительно 0,25 В и стабильный ток приблизительно 2,7 мА. Этот модуль демонстрирует возможность параллельного подключения генераторов электрической энергии.

Пример 8

Характеристика предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии (EPG 2).

Генератор электрической энергии, собранный в соответствии с Примером 4, подвергали воздействию постоянной температуры 25°C и измеряли напряжение на двух коллекторах, подключенных к нагрузке 100 Ом. График на фиг. 8 показывает отклик генератора электрической энергии. При подключении генератор электрической энергии демонстрирует снижение напряжения с 0,3-0,35 В до приблизительно 0,025 В и стабильный ток приблизительно 0,3 мА.

Пример 9

Характеристика предлагаемого в настоящем изобретении гибкого генератора электрической энергии EPG2.

Генератор электрической энергии EPG2 был собран из первичного коллектора (5) из полиэтилентерефталатной полимерной фольги с серебряным проводящим слоем площадью 660 см² и толщиной 80 мкм. Сверху был нанесен вторичный коллектор (1) в виде графита площадью 660 см² и толщиной 10 мкм.

Затем поверх вторичного коллектора (1) были нанесены электрод (4) из угольного

порошка площадью 660 см^2 и толщиной 24 мкм и пористый слой (6) толщиной 24 мкм, состоящий из 85% воды, 1% карбоксиметилцеллюлозы натрия, 14% порошка активного графита, диспергированный на поверхности площадью 660 см^2 .

Затем на пористый слой (6) был нанесен активный материал (3) толщиной 48 мкм, приготовленный в соответствии с Примером 1, с прокладкой между ними промышленной конденсаторной бумаги.

Затем был предоставлен вторичный коллектор (1), изготовленный из алюминия и имеющий пассивированный слой (по меньшей мере один слой (2) кислородсодержащего соединения). Последний (алюминиевая фольга для промышленных конденсаторов) представлял собой вторичный коллектор с пассивированным слоем на коллекторе (площадью 660 см^2): в частности, он имел одну сторону со слоем кислородсодержащего соединения, подобным алюминиевой фольге для промышленных конденсаторов ($0,36\text{-}0,80 \text{ мкФ/см}^2$).

Наконец, первичный коллектор (5), изготовленный из пиролитического графита и имеющий размеры 15 мм x 50 мм и толщину 6 мм, был нанесен поверх вторичного коллектора (1), в результате чего была получена окончательная конструкция генератора электрической энергии EPG2.

Генератор электрической энергии подвергали воздействию постоянной температуры 25°C и измеряли напряжение на двух коллекторах, подключенных к нагрузке 100 Ом. Графики на фиг. 9 показывают отклик генератора электрической энергии EPG2. При подключении генератор электрической энергии EPG2 показал снижение напряжения с $0,60\text{-}0,65 \text{ В}$ приблизительно до $0,375 \text{ В}$ и стабильный ток приблизительно 7 мА.

Пример 10

Характеристика предлагаемого в настоящем изобретении гибкого генератора электрической энергии EPG2 при $T = 40^\circ\text{C}$ и 50°C .

Генератор электрической энергии EPG2 согласно Примеру 9 испытывали при различных температурах, отличающихся от комнатной температуры. Графики на фиг. 10 показывают реакцию генератора электрической энергии EPG2. При подключении генератор электрической энергии EPG2 показал снижение напряжения с $0,60\text{-}0,65 \text{ В}$ до приблизительно $0,375 \text{ В}$ и ток приблизительно 5 мА; при повышении температуры значения напряжения и тока увеличиваются пропорционально установленной температуре.

Пример 11

Изготовление предлагаемого в настоящем изобретении генератора электрической энергии EPG2 с внешними электрическими контактами.

На фиг. 11 показан предлагаемый в настоящем изобретении генератор электрической энергии EPG2 с электрическими контактами для подключения. Упомянутые контакты находились за пределами активной области устройства.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Генератор электрической энергии, содержащий:

- по меньшей мере один электрод,
- по меньшей мере один коллектор,

- по меньшей мере один активный органический материал, расположенный между указанным по меньшей мере одним электродом и указанным по меньшей мере одним коллектором, и

- по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения,

причем указанный по меньшей мере один активный органический материал содержит по меньшей мере один органический полимер, получаемый путем нагрева, в диапазоне температур от 60°C до 160°C в течение от 1 до 3 часов, смеси, содержащей от 5 до 70 масс.% поливинилового спирта и от 30 до 95 масс.% по меньшей мере одного гликоля, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля и пропиленгликоля, по отношению к общей массе указанного по меньшей мере одного органического полимера,

при этом указанный по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения находится в контакте с указанным по меньшей мере одним активным органическим материалом, и

указанный по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения находится в контакте с указанным по меньшей мере одним коллектором.

2. Генератор электрической энергии по п. 1, в котором указанный по меньшей мере один органический полимер указанного по меньшей мере одного активного органического материала получен из смеси, содержащей от 8 до 40 масс.% поливинилового спирта и от 60 до 92 масс.% по меньшей мере одного гликоля, выбранного из группы, состоящей из этиленгликоля и пропиленгликоля, по отношению к общей массе указанного по меньшей мере одного активного органического полимера.

3. Генератор электрической энергии по п. 1 или 2, в котором указанный по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения представляет собой пассивированный слой указанного по меньшей мере одного из упомянутого по меньшей мере одного коллектора.

4. Генератор электрической энергии по п. 1 или 2, в котором указанный по меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения представляет собой слой по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, выбранного из группы, состоящей из MgO, ZnO, ZrOCl₂, ZrO₂, SiO₂, Bi₂O₃, Fe₃O₄, Al₂O₃, TiO₂, BeO, CaO, Ga₂O₃, In₂O₃, GeO₂, SnO₂ и PbO₂.

5. Генератор электрической энергии по п. 1 или 2, в котором указанный по

меньшей мере один слой кислородсодержащего соединения сформирован на месте после сборки генератора электрической энергии, когда указанный по меньшей мере один коллектор представляет собой вторичный коллектор.

6. Генератор электрической энергии по любому из пп. 3-5, в котором упомянутое по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение имеет частицы со средним диаметром в диапазоне от 5 нм до 40 мкм, предпочтительно в диапазоне от 15 нм до 10 мкм, более предпочтительно, в диапазоне от 20 нм до 5 мкм.

7. Генератор электрической энергии по любому из пп. 1-6, содержащий дополнительный коллектор.

8. Генератор электрической энергии по любому из пп. 1-7, в котором указанный по меньшей мере один коллектор представляет собой вторичный коллектор, изготовленный из материала, выбранного из группы, состоящей из металлов, пористого углерода и проводящих оксидов, сульфидов, сплавов с почти постоянным электрическим сопротивлением, оксида марганца и его соединений, фосфатов и их смесей или их композитов.

9. Генератор электрической энергии по любому из пп. 1-8, содержащий дополнительный коллектор, который представляет собой первичный коллектор.

10. Генератор электрической энергии по п. 9, в котором упомянутый первичный коллектор изготовлен из материала, выбранного из группы, состоящей из: пиролитического графита, углеродистого кокса и/или материалов на основе углерода, бора, кремния, германия, серебра и химически стабильных полупроводников в их беспримесном и примесном состоянии, керамических материалов в виде карбидов и нитридов, перовскитов, соединений шпинели и полиэтилентерефталата (ПЭТ) и их смесей или композитов.

11. Генератор электрической энергии по п. 10, в котором упомянутый первичный коллектор выполнен из полиэтилентерефталатной полимерной фольги с серебряным проводящим слоем.

12. Генератор электрической энергии по любому из пп. 1-11, содержащий по меньшей мере один пористый слой.

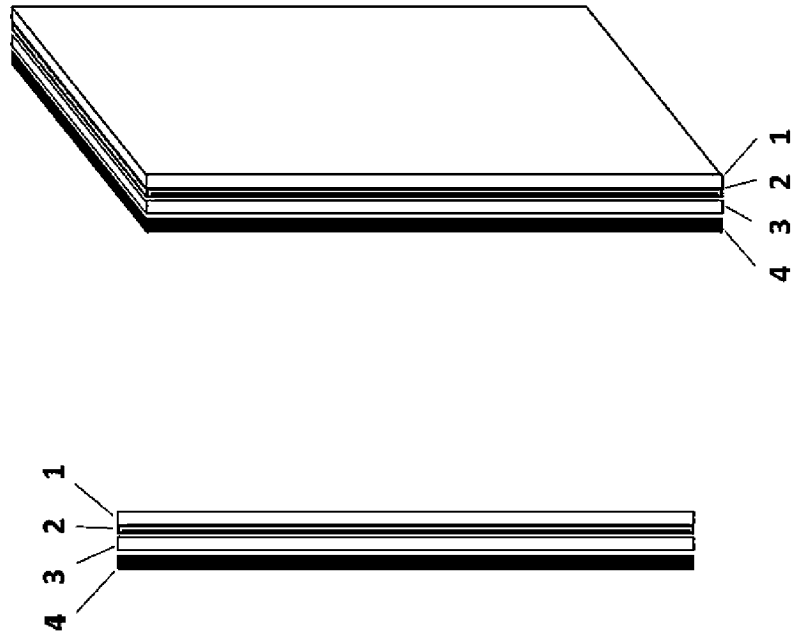
13. Генератор электрической энергии по п. 12, в котором указанный по меньшей мере один пористый слой выполнен из целлюлозы, целлюлозных композиционных материалов, пористых углеродных материалов и композитов с углеродной матрицей.

14. Генератор электрической энергии по п. 13, в котором указанный по меньшей мере один пористый слой содержит 85% воды, 1% карбоксиметилцеллюлозы натрия и 14% порошкового активированного угля.

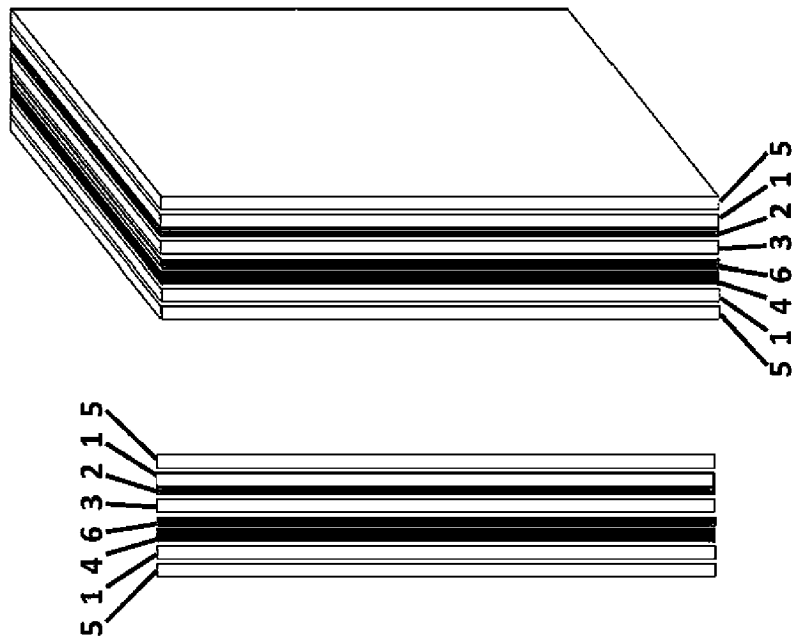
15. Генератор электрической энергии по любому из пп. 1-14, в котором упомянутый по меньшей мере один органический полимер адсорбирован на упомянутом по меньшей мере одном пористом слое.

16. Генератор электрической энергии по любому из пп. 1-15, содержащий по меньшей мере один пористый слой, находящийся в контакте с указанным по меньшей мере одним активным органическим материалом.

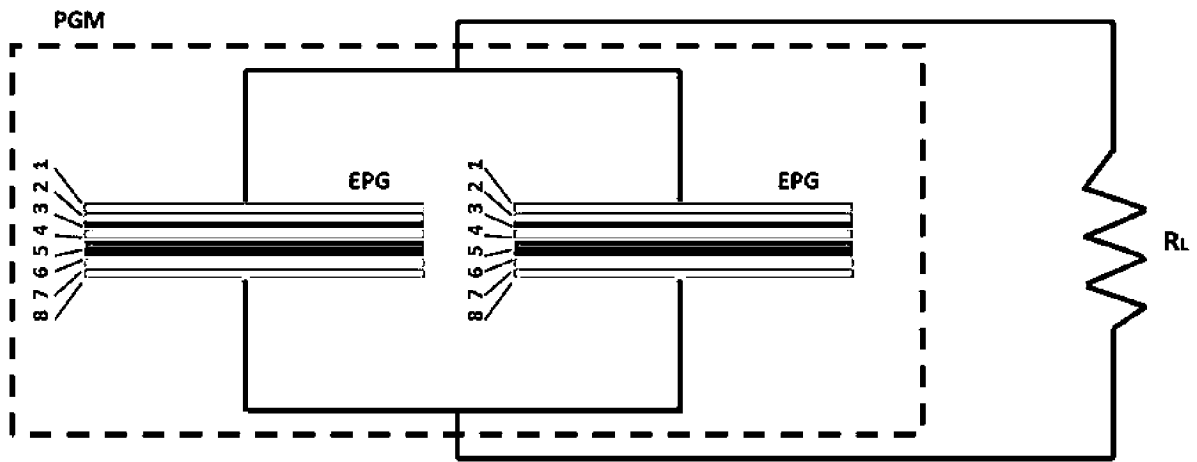
17. Модуль генераторов электрической энергии (PGM), содержащий совокупность генераторов электроэнергии по любому из пп. 1-16, при этом упомянутые генераторы соединены параллельно или последовательно.



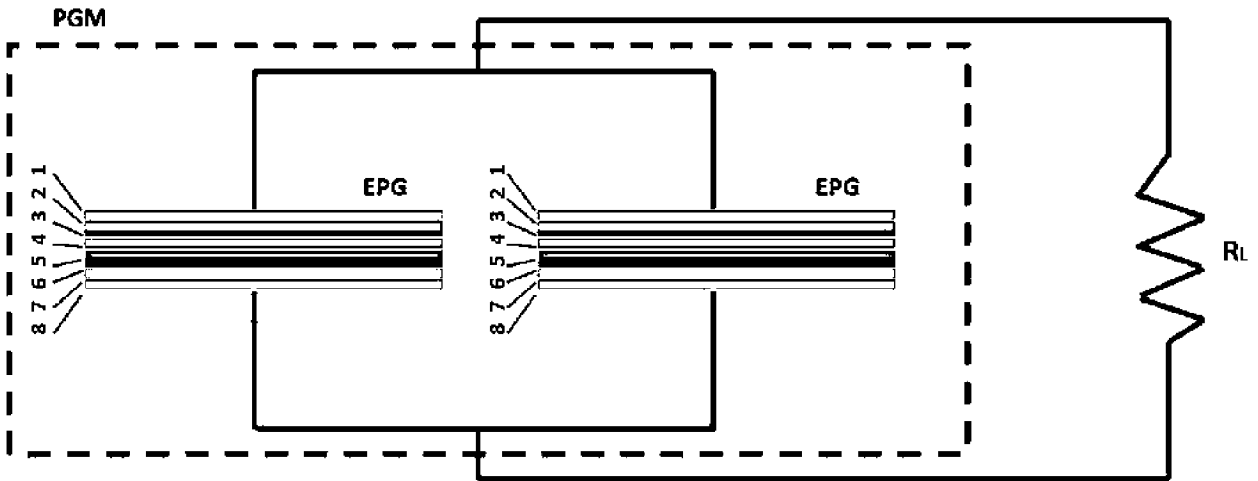
Фиг. 1



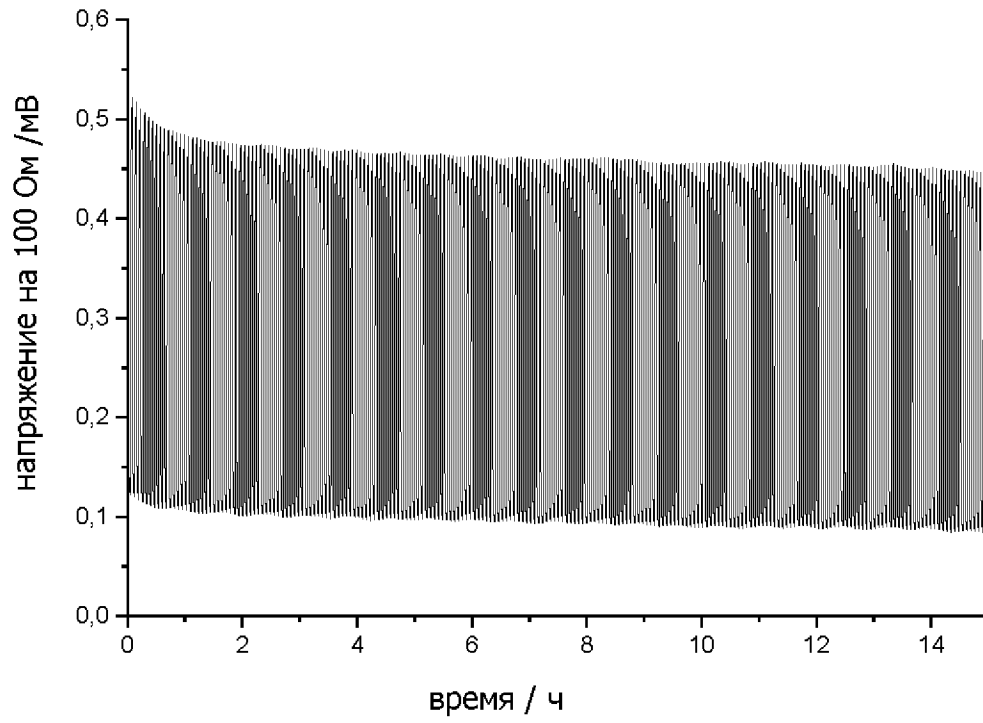
Фиг. 2



ФИГ. 3

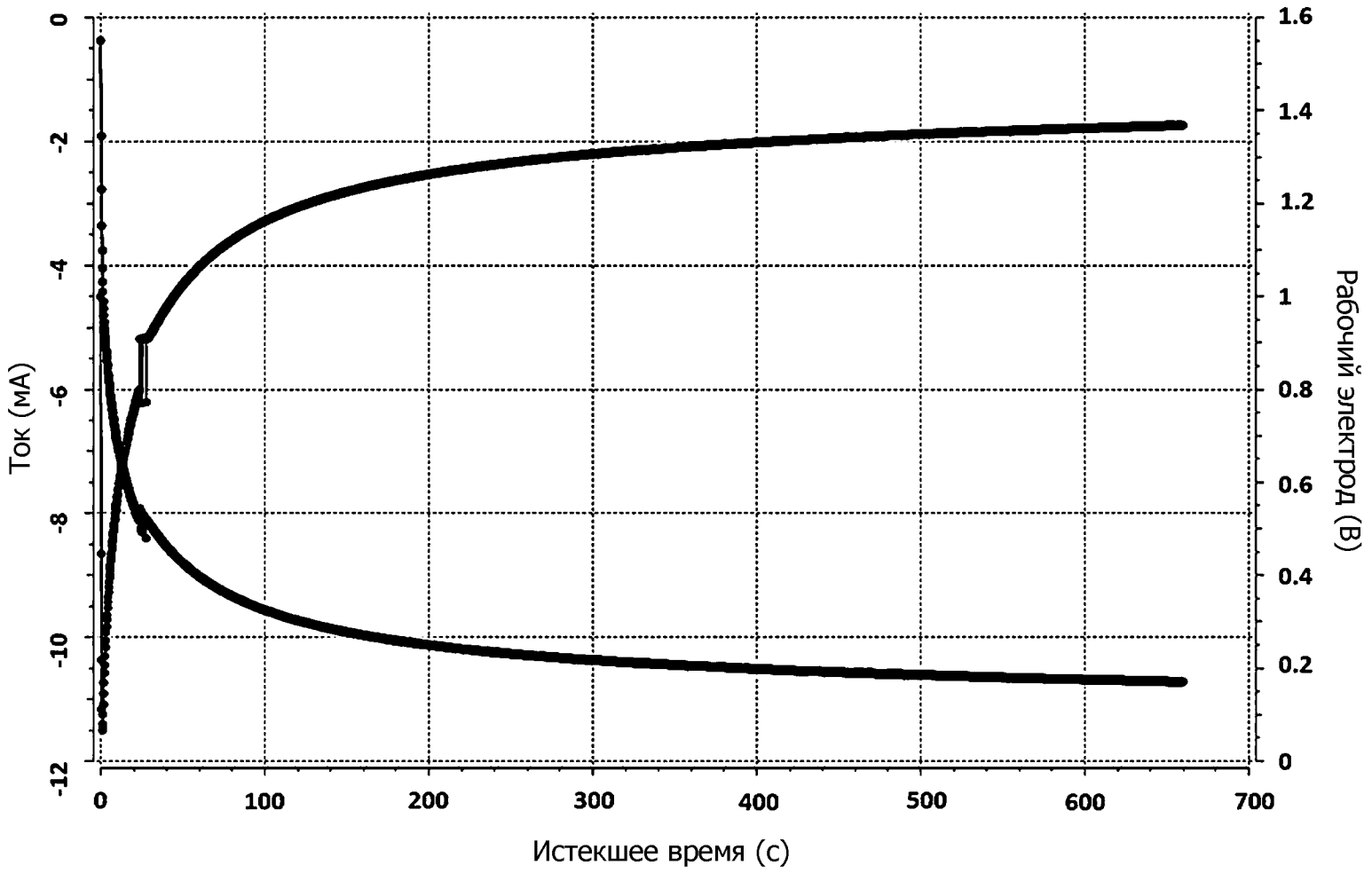


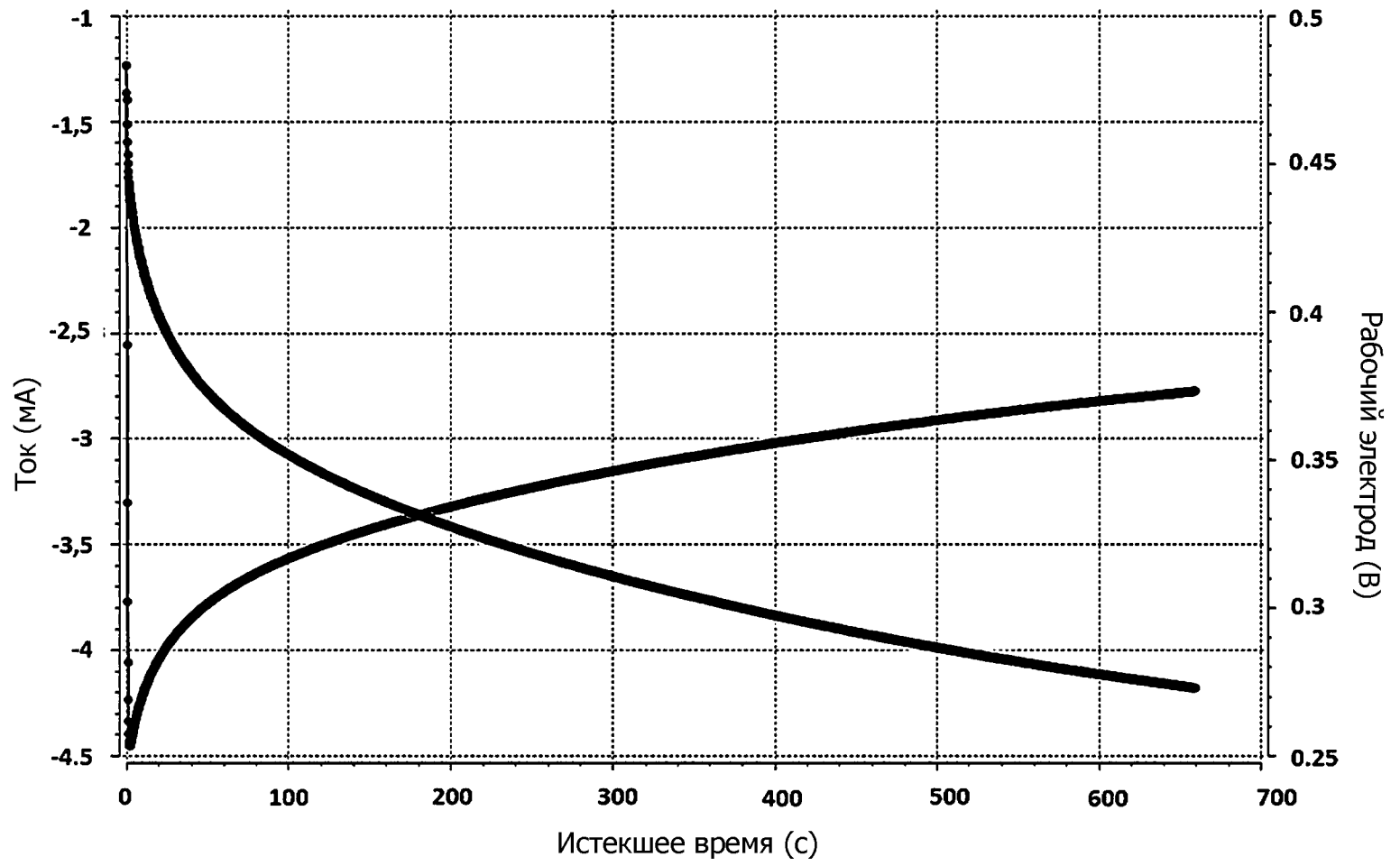
ФИГ. 4



Фиг. 5

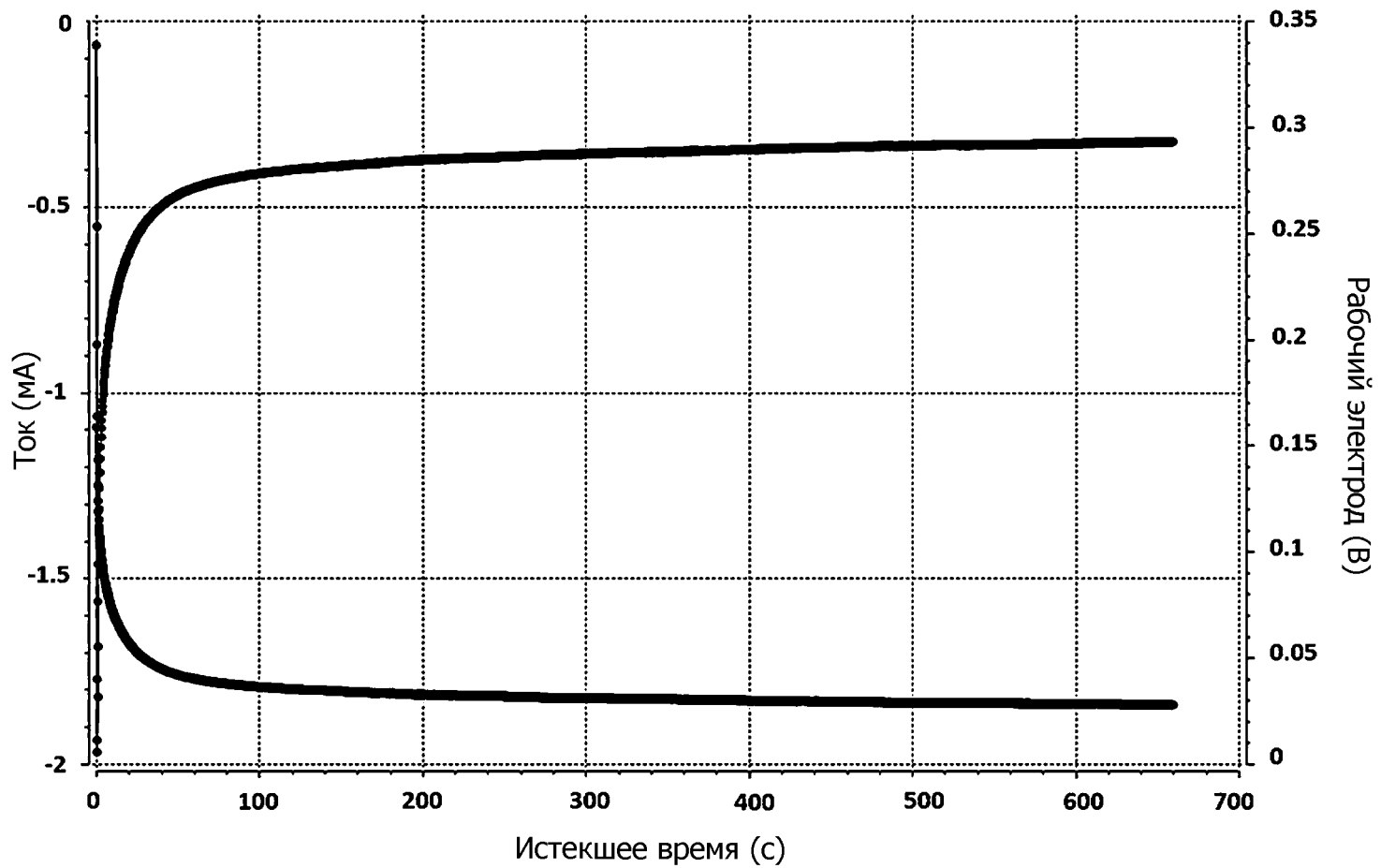
ФИГ. 6

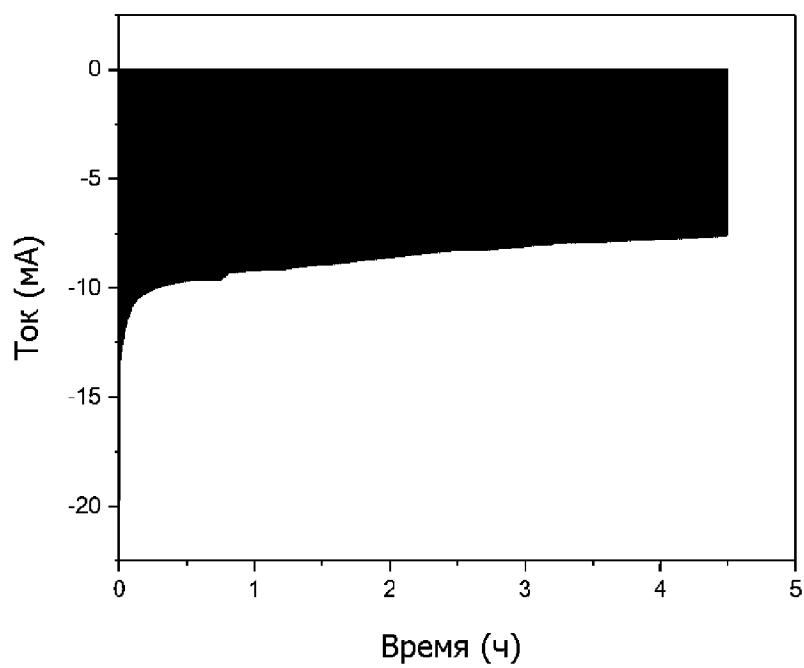
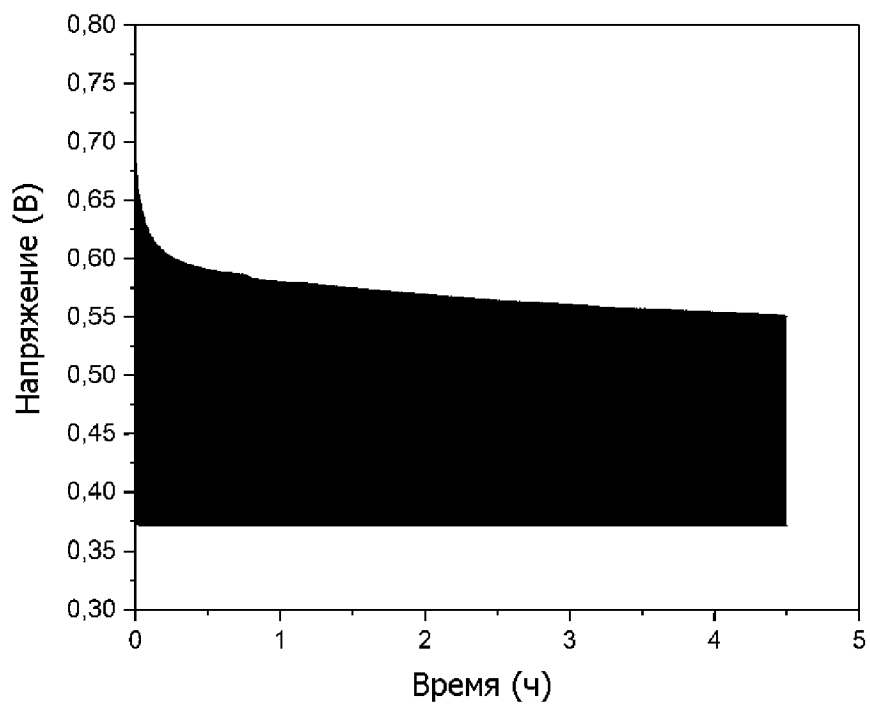




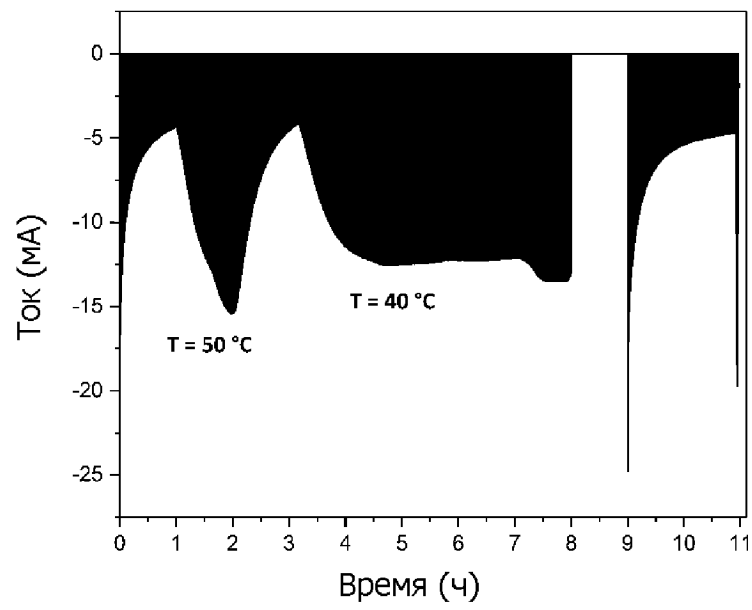
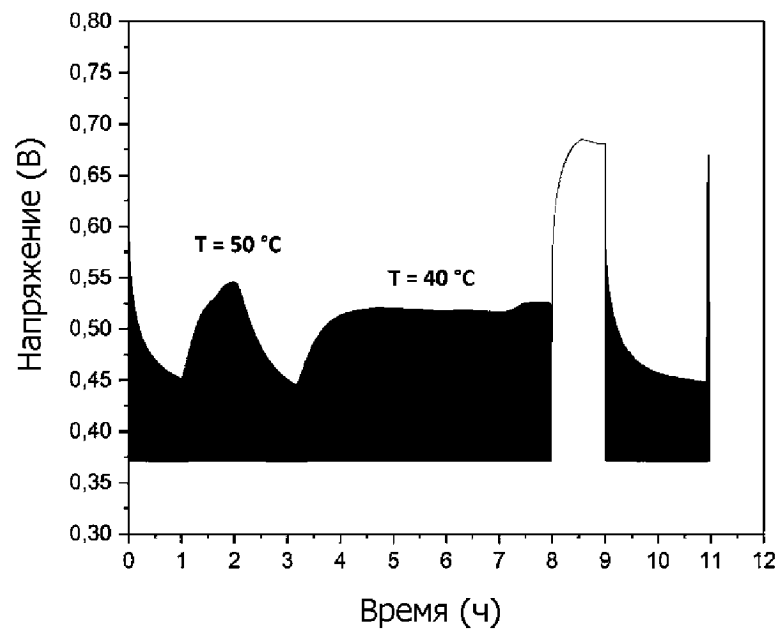
ФИГ. 7

ФИГ. 8

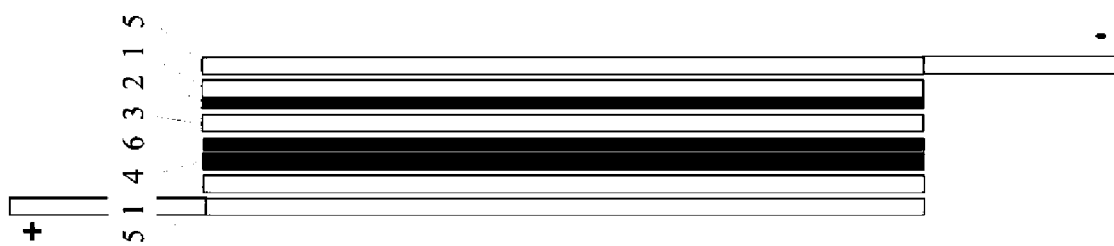




ФИГ. 9



Фиг. 10



Фиг. 11