

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036418**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.09(21) Номер заявки
201890003(22) Дата подачи заявки
2016.06.16(51) Int. Cl. **H01M 8/18** (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)

**(54) ВЫСОКОМОЩНЫЙ ПРОТОЧНЫЙ РЕДОКС-АККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПАРЫ Cr^{III}/Cr^{VI} И ЕГО
АКТИВИРУЕМАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ**

(31) **15020098.8**(32) **2015.06.16**(33) **EP**(43) **2018.07.31**(86) **PCT/EP2016/063943**(87) **WO 2016/202950 2016.12.22**(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КРОМ ПЛЕЙТЕД ПАУЭР САС (FR)(72) Изобретатель:
Финкельштайн Дэвид Элен (CH)(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)(56) **FR-A1-2431196****WO-A1-2013131838**

DAVID A. FINKELSTEIN ET AL.:
"Alternative Oxidants for High-Power Fuel
Cells Studied by Rotating Disk Electrode
(RDE) Voltammetry at Pt, Au, and Glassy
Carbon Electrodes", JOURNAL OF PHYSICAL
CHEMISTRY C, vol. 115, no. 13, 7 April 2011
(2011-04-07), pages 6073-6084, XP055229946, ISSN:
1932-7447, DOI: 10.1021/jp1082505, abstract; figure
6

WO-A1-2012049494

(57) В изобретении описаны высокомошные, высокоэнергетические химические составы для окислителя (католита) на основе дихромата (Cr^{VI} в виде $Cr_2O_7^{2-}$) для использования с различными видами топлива (анолитов) в проточных редокс-аккумуляторах (ПРА, также известных как обратимые топливные элементы), которые могут использоваться для обратимого аккумулирования электроэнергии в виде химической энергии. Восстановление (разрядка) $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} изначально необратимо для всех изученных полупроводниковых электрокатализаторов, что ранее являлось ограничением при использовании $Cr_2O_7^{2-}$ в первичных (неперезаряжаемых) элементах, таких как элементы Грене. В изобретении это ограничение преодолено с использованием обратимой окислительно-восстановительной пары, в дальнейшем именуемой медиатор транспорта электронов, для гетерогенной передачи электронов катодному электрокатализатору и гомогенного принятия электронов от Cr^{3+} для регенерации $Cr_2O_7^{2-}$. ПРА, в которых используется такой химический состав с высокой плотностью энергии и плотностью энерговыделения, могут применяться для низкочастотного аккумулирования энергии от устройств уровня сети до потребительской электроники.

B1**036418****036418****B1**

Предпосылки к созданию изобретения Область изобретения

В настоящем изобретении описаны новые системы проточных редокс-аккумуляторов, которые представляют собой электрохимические элементы, используемые для аккумуляции электроэнергии.

Описание предшествующего уровня техники

Проточные редокс-аккумуляторы (ПРА) представляют собой вторичные (перезаряжаемые) топливные элементы и гибриды аккумуляторов с топливным элементом (фиг. 1). В отличие от обычных аккумуляторов, в ПРА устраняется связь между энергией и мощностью системы, и таким образом аналогично топливному элементу имеют общую энергию системы масштаба резервуара для хранения электроактивного материала и мощность масштаба электрохимического реактора. Это особенность делает их наиболее подходящими для хранения больших количеств электроэнергии при низких затратах, так как дополнительный электроактивный материал, как правило, требует намного меньших затрат, чем реактор большего масштаба. По этой причине в настоящее время ПРА разрабатывают и используют в качестве массивных устройств для хранения электроэнергии уровня сети (J. Power Sources 2006, 160, 716-732). Такие устройства чрезвычайно полезны для применения с источниками возобновляемой энергии периодического действия, для которых необходим источник резервной электроэнергии, чтобы обеспечить постоянную мощность, которой они обеспечивают действующие электросети, когда использование определенного ресурса для получения электроэнергии (энергии ветра, солнечной энергии) временно невозможно.

Разработаны различные химические составы для ПРА, во всех из них используют окислители, которые подвергаются восстановлению 1 или 2 e^- ($n = 1$ или 2) и/или имеют низкую или среднюю растворимость ($C_{\text{макс}}$), что значительно ограничивает (1) их плотность энергии на единицу объема и (2) их плотность энерговыделения. Это справедливо для таких окислителей, как VO_2^+ , Ce^{4+} , Fe^{3+} (1 e^-), Br_2 (2 e^-) и O_2 (4 e^-), которые используют в ПРА на основе ванадия, Zn/Ce^{4+} , Cr^{2+}/Fe^{3+} , H_2/Br_2 и H_2/O_2 соответственно. В то время как O_2 и Br_2 имеют высокие значения n , их значения для $C_{\text{макс}}$ значительно меньше, чем у других соединений (0,001 и 0,2 М против > 1 М). Более низкие значения плотности энергии и плотности энерговыделения для ПРА приводят к значительному увеличению размера батареи по сравнению с конкурентными технологиями, такими как свинцово-кислотные или литиево-ионные батареи. Лишь из-за большого размера таких батарей возникает необходимость в наличии нежелательного оборудования и сооружений, возникают лишние эксплуатационные затраты и материальные издержки, это также накладывает определенные ограничения на размещение батарей.

Таким образом, существует потребность в окислителях, обеспечивающих значительно большие значения удельной энергии и плотности энерговыделения. При том, что многие другие окислители имеют более высокие значения n и $C_{\text{макс}}$, например перманганат (MnO_4^- , $n = 5$, $C_{\text{макс}} = 7,3$ М), по своему характеру реакции с многими e^- имеют тенденцию быть необратимыми, и, следовательно, они не могут быть использованы в ПРА. Многие такие реакции имеют сложные механизмы и приводят к выпадению осадка на катоде или к отравлению катода, в результате чего выход тока и мощности с течением времени быстро снижаются. В этой области науки обратимая система окислителя с высокими значениями n и $C_{\text{макс}}$, обеспечивающая незагрязняющий процесс реакции, неизвестна.

Заманчивой является возможность использования в ПРА окислителя $Cr_2O_7^{2-}$, так как его параметры плотности энергии ($n = 6$, $C_{\text{макс}} = 7,1$) аналогичны таким параметрам для MnO_4^- . В дополнение, коэффициент диффузии $Cr_2O_7^{2-}$ значительно выше, чем у VO_2^+ или Ce^{4+} (0,96 против 0,25 и $0,36 \times 10^{-5}$ cm^2/c), что обеспечивает большую скорость переноса $Cr_2O_7^{2-}$ и соответственно более высокую плотность энерговыделения. Наличие таких впечатляющих параметров плотности энергии и плотности энерговыделения позволило исследователям разработать первичные (неперезаряжаемые) элементы на основе $Zn/Cr_2O_7^{2-}$ в период с 1841 по 1859 гг., после чего они стали использоваться в качестве стандартных источников энергии для телеграфа.

ПРА на основе восстановления $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} были предложены, например, в документе FR7917793, однако фактическая низкая эффективность таких систем не позволяет использовать их на практике. В таких ПРА происходит регенерация $Cr_2O_7^{2-}$ путем окисления Cr^{3+} с использованием нескольких полупроводниковых электродных катализаторов, для всех из которых окисление Cr^{3+} происходит при таких высоких перенапряжениях, что это приводит к совместному выделению O_2 . В состав таких катализаторов входят металлы группы Pt, оксиды легких металлов (например, PbO_2) и проводящие углеродные материалы. Высокое перенапряжение при окислении Cr^{3+} приводит к существенной потере напряжения из-за тепла и значительной потере по току из-за выделения O_2 вместо регенерации $Cr_2O_7^{2-}$, в результате эффективность зарядки системы является низкой или отрицательной. По этой причине такие полупроводниковые катализаторы применяются в промышленности для окисления Cr^{3+} исключительно в процессах с потреблением энергии (но не в процессах с сохранением энергии) для регенерации $Cr_2O_7^{2-}$ в истощенных растворах для электроосаждения хрома. В самом деле, эффективность предложенных ранее ПРА, в которых используется $Cr_2O_7^{2-}$, является настолько низкой, что они либо не рассматриваются в настоящее время при обзоре ПРА, либо рассматриваются в контексте их неудовлетворительных технических возможностей. С тех пор как были впервые изобретены первичные элементы $Zn/Cr_2O_7^{2-}$, за 175 лет

так и не разработан энергоэффективный способ регенерации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, несмотря на значительные усилия в течение последних 67 лет. Невозможность энергоэффективного окисления $6\text{e}^- 2\text{Cr}^{3+}$ до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в настоящее время настолько широко признана, что современные разработчики проточных аккумуляторов разработали комплексы Cr с низкой растворимостью, которые подвергаются последовательным окислениям 1e^- , что приводит к существенному снижению как плотности энергии, так и напряжения от $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

В соответствии с настоящим изобретением применяется необратимо восстанавливаемый (разряжающийся) окислитель $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, который обеспечивает высокую энергию и мощность, при этом настоящее изобретение обеспечивает возможность его обратимого использования в ПРА. Продукт восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+} , не может с легкостью гетерогенно окисляться (т.е. перезаряжаться) при использовании электродных катализаторов. Таким образом, известные аккумуляторы, где использовался $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, могли применяться только в качестве первичных (неперезаряжаемых) элементов. В соответствии с настоящим изобретением необратимая реакция $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ преодолевается с помощью электрохимически обратимого медиатора транспорта электронов, который гетерогенно окисляется катодом (в ходе зарядки) и который гомогенно окисляет Cr^{3+} обратно до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, завершая цикл зарядки с использованием механизма $\text{E}_{\text{кат}}$.

Медиаторы транспорта электронов известны из предшествующего уровня техники, например они описаны в документе WO 2013/131838, где используется 1e^- медиатор Ce^{4+} для транспорта e^- туда и обратно между каталитическим слоем (см. раздел "Реферат" и пп.[0008], [0009]). Тем не менее, для раствора, описанного в документе WO 2013/131838, особо требуется катализатор в дополнение к Ce^{4+} для 4e^- окисления H_2O или окисления других соединений.

Кроме того, в настоящем документе показано, что может происходить стабильное восстановление (разрядка) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в течение продолжительных периодов времени без каких-либо нежелательных побочных реакций. Напротив, восстановление MnO_4^- , окислителя с аналогичной плотностью энергии и энерговыделения приводит к быстрому осаждению MnO_2 , что, помимо прочего, вызывает загрязнение электрода.

Краткое изложение сущности изобретения

В соответствии с первым аспектом настоящим изобретением предоставляется перезаряжаемый проточный редокс-аккумулятор (ПРА), содержащий электрохимический элемент, включающий по меньшей мере один положительный электрод в положительном полуэлементе и отрицательный электрод в отрицательном полуэлементе, ион-проводящую мембрану между двумя полуэлементами, причем указанная мембрана выполнена с возможностью ее использования с двойным кислотным анолитом и католитом или выполнена с возможностью ее использования с кислотным анолитом и щелочным католитом; по меньшей мере две емкости для размещения католита и анолита, один или более насосов для обеспечения циркуляции размещенного католита и анолита через катодный и анодный полуэлемент соответственно и по меньшей мере один анолит и по меньшей мере один католит; при этом указанный анолит содержит по меньшей мере одно топливо, способное обеспечивать обратимое окисление, по меньшей мере один электродлит для обеспечения электропроводности и по меньшей мере один растворитель; и указанный католит содержит окислительно-восстановительную пару $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$, по меньшей мере один электролит для обеспечения электропроводности, по меньшей мере один растворитель и по меньшей мере один электрохимически обратимый медиатор транспорта электронов; и при этом указанный медиатор транспорта электронов способен обеспечивать гомогенное окисление Cr^{III} до Cr^{VI} с использованием механизма $\text{E}_{\text{кат}}$ в растворе.

В соответствии с еще одним аспектом настоящее изобретение также относится к применению проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе в качестве устройства для аккумулирования электроэнергии уровня сети, устройства для аккумулирования электроэнергии для домовладельцев, для использования в удаленных местах, для выравнивания нагрузки или сглаживания пиковых нагрузок на объектах, где вырабатывается возобновляемая энергия периодического действия, предпочтительно на ветряных или солнечных электростанциях, микрогидроэлектростанциях, объектах на геотермальной энергии, на энергии приливов, для накопления энергии, производимой по низкой себестоимости, с целью продать ее по высокой себестоимости, для переносной и/или личной электронной аппаратуры, для электротранспортных средств, таких как морские суда, подводные лодки, самолеты, автономные необитаемые подводные аппараты (АНПА) или беспилотные летательные аппараты (БПЛА), для электронной аппаратуры военного назначения, спутников и других пилотируемых или беспилотных космических аппаратов, или для использования в других областях, где с пользой могут применяться перезаряжаемые ПРА.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к способу аккумулирования электрической энергии, включающий следующие этапы:

- циркулирование электролита через положительный полуэлемент в проточном редокс-аккумуляторе в соответствии с описанием в настоящем документе,
- подключение источника постоянного тока к положительному электроду указанного проточного редокс-аккумулятора,
- использование электрохимически обратимого медиатора транспорта электронов, который гетеро-

генно окисляется катодом для гомогенного окисления Cr^{III} до Cr^{VI} без одновременного окисления воды.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - схематическое изображение проточного редокс-аккумулятора, содержащего (1) емкость для размещения анолита; (2) емкость для размещения католита; (3) камеру анолита; (4) камеру католита; (5) анод; (6) катод; (7) селективно проницаемую ион-проводящую мембрану; (8) насос для анолита и (9) насос для католита.

Фиг. 2 - вольтамперометрия при вращающемся дисковом электроде, 100 мМ VO_2^+ (штрихпунктирная линия), Ce^{4+} (штриховая линия) и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (непрерывная линия), при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 1000 об/мин, 50 мВ/с.

Фиг. 3 - объемная производительность насыщенных растворов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (7,1 М), Ce^{4+} (2,5 М) и VO_2^+ (3 М).

Фиг. 4 - таблица потенциалов полувольты ($E_{1/2}$) различных катализаторов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ на основе вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в 0,5 М H_2SO_4 при 3000 об/мин, 50 мВ/с.

Фиг. 5 - циклическая вольтамперометрия (CV) (1) смешанного раствора 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 5 мМ Ce^{4+} (непрерывная линия) и (2) раствора на основе одного соединения 5 мМ Ce^{4+} (штрихпунктирная линия), оба при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 50 мВ/с.

Фиг. 6 - циклическая вольтамперометрия (CV) (1) смешанного раствора 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 5 мМ Ce^{4+} (непрерывная линия); (2) 5 мМ Ce^{4+} (штрихпунктирная линия); (3) 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (пунктирная линия); (4) только электролит (штрихпунктирная с двумя точками линия) и (5) расчетный ток от смешанного раствора 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 5 мМ Ce^{4+} при факторизации с поправкой на фон для Au (штриховая линия), все при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 50 мВ/с.

Фиг. 7 - вольтамперометрия при вращающемся дисковом электроде смешанного раствора 2,5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 2,5 мМ Ce^{4+} показан (1) изначальный ток (непрерывная линия с треугольниками); (2) ток после разрядки 2,5 Кл (штриховая линия) и (3) ток после зарядки 2,5 Кл (непрерывная линия с кружками), все при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 250 об/мин, 50 мВ/с.

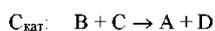
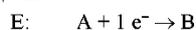
Фиг. 8А - хронокулометрия в ходе разрядки (1) 2,5 мМ Ce^{4+} (штриховая линия) и (2) 2,5 мМ 2,5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 2,5 мМ Ce^{4+} (непрерывная линия), все при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 4000 об/мин.

Фиг. 8В - хронокулометрия в ходе разрядки 2,5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 2,5 мМ Ce^{4+} при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 4000 об/мин. Малый график (вставка): в ходе разрядки (1) 2,5 мМ Ce^{4+} (штриховая линия) и (2) 2,5 мМ 2,5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 2,5 мМ Ce^{4+} (непрерывная линия), все при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 4000 об/мин.

Фиг. 9 - вольтамперометрия при вращающемся дисковом электроде 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, показаны анодный (непрерывная линия) и катодный (штриховая линия) сканы при Au в 0,5 М H_2SO_4 при 1000 об/мин, 50 мВ/с.

Подробное описание

"Механизм $\text{EC}_{\text{кат}}$ " (также именуется EC^1 в работе "Электрохимические методы: основы и способы применения", 2-е изд. 2001 г., авторы А. Бард, Л. Фолкнер (Bard and Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", 2-е изд., 2001)) описан, в целом, следующим образом: он состоит из электрохимического этапа (далее - "Е"), в ходе которого определенное соединение А преобразуется в соединение В. Затем следует химико-каталитический этап (далее - " $\text{C}_{\text{кат}}$ ") с реакцией между В и соединением С, в ходе которого происходит регенерация соединения А из В и получение побочного продукта D из С. Регенерация А представляет собой каталитический процесс, который обеспечивает заметное увеличение концентрации А возле поверхности электрода, с электрохимическим получением тока со значением выше расчетного для восстановления А до В:



Так как регенерированное соединение А должно оставаться у поверхности электрода, у которого производятся измерения, высокие значения тока регистрируются (1) в течение коротких периодов времени между потреблением и регенерацией А и (2) при уменьшении скорости потока раствора вдоль электрода, в результате чего снижается время транспорта и скорость транспорта для соединения А, которое покидает поверхность электрода.

Наблюдаемый "электрохимический потенциал" или просто "потенциал" Е для определенного растворимого окислительно-восстановительного соединения (например, Ce^{4+}), которое участвует в упрощенном, обратимом восстановлении (например, $\text{Ce}^{4+} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$), определяется уравнением Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{ред}}}$$

где $C_{\text{ок}}$ и $C_{\text{ред}}$ означают соответствующие концентрации окисленной и восстановленной формы определенного окислительно-восстановительного соединения (например, Ce^{4+} и Ce^{3+}), n - число e^- , участвующих в конверсии окисленной формы в восстановленную форму определенного окислительно-восстановительного соединения, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, F - постоянная Фарадея. Термин " E^0 " означает стандартный потенциал окислительно-восстановительного соединения,

который является установленным потенциалом (E), когда $C_{\text{ox}} = C_{\text{red}}$. В контексте настоящего изобретения уравнение Нернста подразумевает, что потенциал определенного обратимого окислительно-восстановительного соединения отличен от E^0 и варьируется в зависимости от отношения окисленной формы к восстановленной, присутствующей в растворе. Таким образом, при изменении отношения Ce^{4+} к Ce^{3+} от 99 до 1 происходит сдвиг E Ce^{4+} положительно на 0,120 В, а при изменении отношения от 99,96 до 0,04 происходит сдвиг E положительно на 0,200 В.

"Вращающийся дисковый электрод", RDE, используют в вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде для обеспечения ламинарного потока вдоль поверхности электрода. При использовании плоскостных вращающихся дисковых электродов, как в результатах, представленных в настоящем документе, вольтамперометрия при вращающемся дисковом электроде позволяет осуществлять прямую оценку множества фундаментальных параметров определенного топлива или окислителя для использования во вращающихся дисковых электродах. Так как при вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде производится скорее оценка фундаментальных параметров, а не характеристик определенного топливного элемента или вращающегося дискового электрода, результаты вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде являются универсально сопоставимыми для всех возможных систем.

"Ток, ограниченный массовым транспортом" i_L электрохимической реакции в вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде - это максимальный достижимый ток при определенной скорости вращения вращающегося дискового электрода. Так как i_L находится в функциональной зависимости от транспорта в установившемся режиме, который образовывается в результате ламинарного потока вдоль вращающегося дискового электрода, i_L не зависит от потенциала, на диаграмме вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде он показан горизонтальной линией.

Потенциал полуволны, $E_{1/2}$, определенной электрохимической реакции в вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде - это потенциал, при котором получают 1/2 значения i_L . Должно выполняться достаточно точное измерение $E_{1/2}$ при относительно низкой плотности тока; при высокой плотности тока в аналитической лабораторной посуде сопротивление раствора искажает диаграмму вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде диагональной линией, которая существенно сдвигает $E_{1/2}$. Для обеспечения низкой плотности тока для окислителя с высоким значением n , такого как $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, необходимо использовать низкую концентрацию (1-10 мМ) и скорость вращения от низкой до умеренной (50-3000 об/мин). В контексте настоящего изобретения $E_{1/2}$ может использоваться для оценки первого порядка рабочего потенциала определенного электрода, изобретение, следовательно, рабочего напряжения вращающегося дискового электрода.

Термины "НВЭ" и "Ag/AgCl" относятся к двум стандартным типам электродов сравнения, которые используют для измерения E электрода, где "НВЭ" означает нормальный водородный электрод, а "Ag/AgCl" означает электрод на основании серебра/хлорида серебра, и определенный $E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{НВЭ}} - 0,197$ В. Если не указано иное, все потенциалы без ссылки указаны в настоящем разделе как В по сравнению с Ag/AgCl, а не В по сравнению с НВЭ.

Термин "емкость для размещения" относится к емкостям, где хранятся одна или несколько жидкостей и/или газов. Жидкости и/или газы могут быть разделены дефлектором или подходящей перегородкой другого типа.

Термин "алкил" относится к радикалу линейной или разветвленной углеводородной цепи, состоящей исключительно из атомов углерода и водорода, не содержащей точек ненасыщенности, с 1-10 атомами углерода (например, (C1-10)алкил или C1-10-алкил). По тексту настоящего документа диапазон числовых значений, например, "1-10" относится к каждому целому числу в указанном диапазоне, например "1-10 атомов углерода" означает, что алкильная группа может состоять из 1 атома углерода, 2 атомов углерода, 3 атомов углерода и т.д. до 10 атомов углерода включительно, несмотря на то, что предполагается, что такое определение относится к термину "алкил", где диапазон числовых значений не указан особо. Типичные алкильные группы включают, помимо прочего, метил, этил, пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор-бутил, изобутил, третичный бутил, пентил, изопентил, неопентил, гексил, септил, октил, нонил и децил. Алкильная группа может присоединяться к остальной части молекулы одиночной связью, например метил (Me), этил (Et), н-пропил (Pr), 1-метилэтил (изопропил), н-бутил, н-пентил, 1,1-диметилэтил (t-бутил) и 3-метилгексил. За исключением случаев, когда иное указано отдельно по тексту настоящего документа, алкильная группа при необходимости замещена одним или более заместителями, которыми независимо друг от друга являются алкил, арил, гетероарил, гидроксигало, циано, трифторметил, трифторметокси, нитро, триметилсиланил, $-\text{OR}^a$, $-\text{SR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})-\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{OR}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{R}^a$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^a)_2$, $\text{N}(\text{R}^a)\text{C}(\text{NR}^a)\text{N}(\text{R}^a)_2$, $-\text{N}(\text{R}^a)\text{S}(\text{O})_t\text{R}^a$ (где t означает 1 или 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{OR}^a$ (где t означает 1 или 2), $-\text{S}(\text{O})_t\text{N}(\text{R}^a)_2$ (где t означает 1 или 2) или $\text{PO}_3(\text{R}^a)_2$, где каждый R^a независимо друг от друга означают водород, алкил, фторалкил, арил или гетероарил.

Термин "алкокси" относится к группе -О-алкил, включающей 1-8 атомов углерода, неразветвленной, разветвленной, циклической конфигурации и их комбинации (например, как указано выше для алкила), которые присоединены к первичной структуре через кислород. Примеры включают, помимо про-

чего, метокси, этокси, пропокси, изопропокси, циклопропокси и циклогексилокси. "Низшая алкокси-группа" относится к алкоксигруппам, содержащим от одного до шести атомов углерода.

Термин "замещенный алкокси" относится к алкокси, где алкильный компонент замещен (т.е. к -O- (замещенный алкил)). За исключением случаев, когда иное указано отдельно по тексту настоящего документа, алкильная часть алкоксигруппы при необходимости замещена одним или более заместителями, которыми независимо друг от друга представляют собой алкил, гетероалкил, алкенил, алкинил, циклоалкил, гетероциклоалкил, арил, арилалкил, гетероарил, гетероарилалкил, гидрокси, гало, циано, трифторметил, трифторметокси, нитро, триметилсиланил, $-OR^a$, $-SR^a$, $-OC(O)-R^a$, $-N(R^a)_2$, $-C(O)R^a$, $-C(O)OR^a$, $-OC(O)N(R^a)_2$, $-C(O)N(R^a)_2$, $-N(R^a)C(O)OR^a$, $-N(R^a)C(O)R^a$, $-N(R^a)C(O)N(R^a)_2$, $N(R^a)C(NR^a)N(R^a)_2$, $-N(R^a)S(O)_tR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tOR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tN(R^a)_2$ (где t означает 1 или 2), или $PO_3(R^a)_2$, где каждый R^a независимо друг от друга означает водород, фтор, алкил, фторалкил, арил или гетероарил.

Термин "алкоксикарбонил" относится к группе формулы (алкокси)(C=O)-, присоединенной через углерод карбонила, где алкоксигруппа имеет указанное количество атомов углерода. Таким образом, (C₁-C₆)алкоксикарбонильная группа - это алкоксигруппа с 1-6 атомами углерода, которые присоединены через кислород к карбонильному линкеру. "Низший алкоксикарбонил" относится к алкоксикарбонильной группе, в которой алкоксигруппа является нижней алкоксигруппой.

Термин "карбоксии" относится к $-(C=O)OH$ радикалу.

Термин "ароматический" или "арил" или "Ar" относится к ароматическому радикалу с 6-10 атомами в кольце (например, C₆-C₁₀ ароматический углеводород или C₆-C₁₀ арил), который имеет по меньшей мере одно кольцо с конъюгированной системой пи-электронов, которое является карбоциклическим (например, фенил, флуоренил и нафтил). Двухвалентные радикалы, образовавшиеся из производных замещенного бензола, имеющие свободные валентности у атомов кольца, именуется замещенными фениленовыми радикалами. Двухвалентные радикалы, полученные из одновалентных радикалов полициклических углеводородов, наименования которых оканчиваются на "-ил", путем удаления одного атома водорода от атома углерода со свободной валентностью, именуется путем добавления "-иден" к наименованию соответствующего одновалентного радикала, например нафтильная группа с двумя точками присоединения именуется нафтилиден. По тексту настоящего документа диапазон числовых значений, например "6-10", относится к каждому целому числу в указанном диапазоне, например "6-10 атомов кольца" означает, что арильная группа может состоять из 6 атомов кольца, 7 атомов кольца и т.д. до 10 атомов кольца включительно. Этот термин включает моноциклические группы или полициклические группы с конденсированными кольцами (т.е. с кольцами, у которых имеются общие смежные пары атомов кольца). За исключением случаев, когда иное указано отдельно по тексту настоящего документа, арильная группа при необходимости замещена одним или более заместителями, которыми независимо друг от друга являются фтор, алкил, гетероалкил, арил, гетероарил, гидрокси, гало, циано, трифторметил, трифторметокси, $-OR^a$, $-SR^a$, $-OC(O)-R^a$, $-N(R^a)_2$, $-C(O)R^a$, $-C(O)OR^a$, $-OC(O)N(R^a)_2$, $-C(O)N(R^a)_2$, $-N(R^a)C(O)OR^a$, $-N(R^a)C(O)R^a$, $-N(R^a)C(O)N(R^a)_2$, $N(R^a)C(NR^a)N(R^a)_2$, $-N(R^a)S(O)_tR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tOR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tN(R^a)_2$ (где t означает 1 или 2) или $PO_3(R^a)_2$, где каждый R^a независимо друг от друга означает фтор, водород, алкил, фторалкил, арил или гетероарил.

Термин "фторалкил" относится к алкильному радикалу в соответствии с определением выше, который замещен одним или несколькими радикалами фтора в соответствии с определением выше, например к трифторметилу, дифторметилу, 2,2,2-трифторэтилу, 1-фторметил-2-фторэтилу и другим подобным соединениям. Алкильная часть фторалкильного радикала может быть при необходимости замещенной в соответствии с определением выше для алкильной группы.

Термин "фторалкокси" относится к алкоксирадикалу в соответствии с определением выше, который замещен одним или несколькими радикалами фтора в соответствии с определением выше, например к трифторметокси, дифторметокси, 2,2,2-трифторэтокси, 1-фторметил-2-фторэтокси и другим подобным соединениям. Алкильная часть фторалкоксирадикала может быть при необходимости замещенной в соответствии с определением выше для алкильной группы.

Термин "фторарил" относится к арильному или гетероарильному радикалу в соответствии с определением выше, который замещен одним или несколькими радикалами фтора в соответствии с определением выше, например к пентафторбензолу, трифторбензолу, дифторбензолу, трифтор-1,10-фенантролину, пентафтор-2,2'-бипиридину и другим подобным соединениям.

Термин "гетероалкил" включает при необходимости замещенные алкильные радикалы, которые имеют один или несколько скелетных атомов в цепи, которые выбраны из атомов, отличных от углерода, например кислорода, азота, серы, фосфора или их комбинаций. Может быть задан числовой диапазон, который относится к общей длине цепи, например для C₁-C₄ гетероалкила общая длина цепи составляет 4 атома. Гетероалкильная группа может быть замещена одним или более заместителями, которыми независимо друг от друга являются: алкил, гетероалкил, арил, гетероарил, гидрокси, гало, циано, нитро, оксо, тиоксо, триметилсиланил, $-OR^a$, $-SR^a$, $-OC(O)-R^a$, $-N(R^a)_2$, $-C(O)R^a$, $-C(O)OR^a$, $-OC(O)N(R^a)_2$, $-C(O)N(R^a)_2$, $-N(R^a)C(O)OR^a$, $-N(R^a)C(O)R^a$, $-N(R^a)C(O)N(R^a)_2$, $N(R^a)C(NR^a)N(R^a)_2$, $-N(R^a)S(O)_tR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tOR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tN(R^a)_2$ (где t означает 1 или 2) или $PO_3(R^a)_2$, где каждый R^a

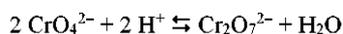
независимо друг от друга означает фтор, водород, алкил, фторалкил, арил или гетероарил.

Термины "гетероарил" или "гетероароматический" или "HetAr" относятся к 5-18-членному ароматическому радикалу (например, к C5-C13 гетероарилу), который включает один или несколько гетероатомов кольца, выбранных из азота, кислорода и серы, и который может представлять собой моноциклическую, бициклическую, трициклическую или тетрациклическую кольцевую систему. По тексту настоящего документа диапазон числовых значений, например "5-18", относится к каждому целому числу в указанном диапазоне, например "5-18 атомов кольца" означает, что гетероарильная группа может состоять из 5 атомов кольца, 6 атомов кольца и т.д. до 18 атомов кольца включительно. Двухвалентные радикалы, полученные из одновалентных гетероарильных радикалов, наименования которых оканчиваются на "-ил", путем удаления одного атома водорода от атома со свободной валентностью, именуется путем добавления "-иден" к наименованию соответствующего одновалентного радикала, например пиридиловая группа с двумя точками присоединения именуется пиридилиден. N-Содержащая "гетероароматическая" или "гетероарильная" группа означает ароматическую группу, в которой по меньшей мере один из скелетных атомов является атомом азота. Полициклическая гетероарильная группа может быть или не быть конденсированной. Гетероатомы в гетероарильном радикале являются, при необходимости, окисленными. При наличии, один или несколько атомов азота являются, при необходимости, кватернизованными. Гетероарил может быть присоединен к остальной части молекулы через атом кольца. За исключением случаев, когда иное указано отдельно по тексту настоящего документа, гетероарильная группа при необходимости замещена одним или более заместителями, которыми независимо друг от друга являются алкил, гетероалкил, арил, гетероарил, гидрокси, гало, циано, нитро, оксо, тиоксо, триметилсиланил, $-OR^a$, $-SR^a$, $-OC(O)-R^a$, $-N(R^a)_2$, $-C(O)R^a$, $-C(O)OR^a$, $-OC(O)N(R^a)_2$, $-C(O)N(R^a)_2$, $-N(R^a)C(O)OR^a$, $-N(R^a)C(O)R^a$, $-N(R^a)C(O)N(R^a)_2$, $N(R^a)C(NR^a)N(R^a)_2$, $-N(R^a)S(O)_tR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tOR^a$ (где t означает 1 или 2), $-S(O)_tN(R^a)_2$ (где t означает 1 или 2) или $PO_3(R^a)_2$, где каждый R^a независимо друг от друга означает фтор, водород, алкил, фторалкил, арил или гетероарил.

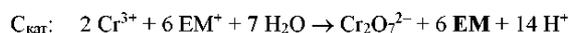
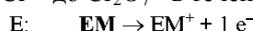
Из-за более предпочтительных параметров $Cr_2O_7^{2-}$ является идеальным окислителем для использования в высокоэнергетических, высокоомощных ПРА. Плотность тока $Cr_2O_7^{2-}$ в 14 и 10 раз выше, чем у VO_2^+ или Ce^{4+} соответственно для эквимоларных растворов (см. фиг. 2), причем $Cr_2O_7^{2-}$ имеет в 14 и 17 раз большую объемную производительность, чем VO_2^+ или Ce^{4+} при сравнении насыщенных растворов (см. фиг. 3). В то время как натриевая соль $Cr_2O_7^{2-}$, $Na_2Cr_2O_7$, имеет большую растворимость, чем любой из этих двух окислителей (7,1 против 3,0 и 2,5 М соответственно), улучшение объемной производительности происходит в основном из-за 6 e⁻ восстановления $Cr_2O_7^{2-}$, которое является необратимым для всех катодных катализаторов, которые были изучены автором изобретения (стеклоуглерод, Au, Ag, Pt, Pd, Ni, фиг. 4) и изучены в известном уровне техники, например в документах DE914264 или R7917793 (металлы группы Pt (см. также Ahmed et al., "Electrochemical chromic acid regeneration process with fuel-cell electrode assistance. Part I: Removal of contaminants." J. Appl. Electrochem. 2001, 31 (12), 1381-1387), оксиды легких металлов и прочие углеродные материалы):



В водных растворах $Cr_2O_7^{2-}$ присутствует в равновесии с хроматом, CrO_4^{2-} , который может подвергаться восстановлению 3 e⁻, и образует соль натрия, Na_2CrO_4 , с более низкой растворимостью (5,4 М). В то время как CrO_4^{2-} имеет меньшую энергию и плотность энерговыделения по сравнению с $Cr_2O_7^{2-}$, состав $Cr_2O_7^{2-}$ может предпочтительно использоваться для концентрированных кислотных растворов, а также при более высокой общей концентрации [Cr]. Таким образом, условия при высокой концентрации окислителя и электролита, которые являются идеальными для ПРА, также являются предпочтительными для высокой концентрации $Cr_2O_7^{2-}$:



В то время как $Cr_2O_7^{2-}$ относится к разработкам в направлении улучшения на порядок величины значений плотности энергии и энерговыделения, ключом к успешному осуществлению таких разработок является способ регенерации $Cr_2O_7^{2-}$ из Cr^{3+} в ходе зарядки ПРА. В соответствии с настоящим изобретением предлагается обеспечивать такую гомогенность с помощью медиатора транспорта электронов (ЕМ), который подвергается электрохимически обратимому окислению через гетерогенную реакцию на катоде. Полученные серии реакций будут следовать механизму ЕС_{кат}, где ЕМ постоянно регенерируется в ходе окисления до полной регенерации Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$ в течение зарядки:



Использование разрядки 6 e⁻ и зарядки 1 e⁻ должно привести к асимметричным свойствам зарядки для $Cr_2O_7^{2-}$. Тем не менее, расчетный ток зарядки будет значительно выше чем для 1 e⁻ ЕМ сам по себе, так как с помощью механизма ЕС_{кат} будет происходить быстрое пополнение ЕМ у поверхности электрода при более низких скоростях потока католита.

Таким образом, один аспект настоящего изобретения относится к перезаряжаемому проточному ре-

докс-аккумулятору, содержащему электрохимический элемент, включающий по меньшей мере один положительный электрод в положительном полуэлементе и отрицательный электрод в отрицательном полуэлементе, ион-проводящую мембрану между двумя полуэлементами, причем указанная мембрана выполнена с возможностью ее использования с двойным кислотным анолитом и католитом или выполнена с возможностью ее использования с кислотным катодным раствором и щелочным анодным раствором; одну или несколько емкостей для размещения католита и анолита, один или более насосов для обеспечения циркуляции размещенного католита и анолита через катодный и анодный полуэлемент соответственно и по меньшей мере один анолит и по меньшей мере один католит. Указанный анолит содержит по меньшей мере одно топливо, способное обеспечивать обратимое окисление, по меньшей мере один электролит для обеспечения электропроводности и по меньшей мере один растворитель. Указанный католит содержит окислительно-восстановительную пару $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$, по меньшей мере один электролит для обеспечения электропроводности, по меньшей мере один растворитель и по меньшей мере один электрохимически обратимый медиатор транспорта электронов. Указанный медиатор транспорта электронов способен обеспечивать гомогенное окисление Cr^{III} до Cr^{VI} с использованием механизма $\text{E}_{\text{кат}}$ в растворе.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения медиатор транспорта электронов проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе имеет стандартный электродный потенциал (E^0) от +0,980 до +1,800 В. Предпочтительно статический электродный потенциал (E^0) медиатора транспорта электронов составляет от +1,100 до +1,400 В или от +1,200 до 1,350 В.

В некоторых вариантах осуществления медиатор транспорта электронов проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе выбран из группы, состоящей из



$\text{Ru}(\text{бипи})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{бипи})_3^{2+}$, где бипи означает 2,2'-дипиридин и/или 2,2'-дипиридин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, перфторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси или циано, при условии, что при необходимости замещенный 2,2'-дипиридин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $E^0 = +1,24$ В по сравнению с НВЭ; предпочтительно 2,2'-дипиридин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, более предпочтительно 2,2'-дипиридин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, фторалкила, фторалкокси и/или фторарила, наиболее предпочтительно 2,2'-дипиридин замещен 8 фторзаместителями;

$\text{Ru}(\text{фен})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{фен})_3^{2+}$, где фен означает 1,10-фенантролин и/или 1,10-фенантролин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, перфторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси или циано, где при необходимости замещенный 1,10-фенантролин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $E^0 = +1,20$ В по сравнению с НВЭ; предпочтительно 1,10-фенантролин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, более предпочтительно 1,10-фенантролин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, фторалкила, фторалкокси и/или фторарила, наиболее предпочтительно 1,10-фенантролин замещен 8 фторзаместителями;

$\text{Fe}(\text{фен})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{фен})_3^{2+}$, где фен означает 1,10-фенантролин и/или 1,10-фенантролин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, перфторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси или циано, где при необходимости замещенный 1,10-фенантролин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $E^0 = +1,15$ В по сравнению с НВЭ; предпочтительно 1,10-фенантролин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, более предпочтительно 1,10-фенантролин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из: фтор, фторалкил, фторалкокси и/или фторарила, наиболее предпочтительно 1,10-фенантролин замещен 8 фторзаместителями;

$\text{Fe}(\text{бипи})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{бипи})_3^{2+}$, где бипи означает 2,2'-дипиридин и/или 2,2'-дипиридин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро,

фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -циклоалкил, перфторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил или $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси, фтор, хлор, бром, гидроксид, нитро, фторалкил, фторалкокси или циано, при условии, что при необходимости замещенный 2,2'-дипиридин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $\text{E}^0 = +1,03 \text{ В}$ по сравнению с НВЭ; предпочтительно 2,2'-дипиридин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидроксид, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, более предпочтительно 2,2'-дипиридин замещен одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, фторалкила, фторалкокси и/или фторарила, наиболее предпочтительно 2,2'-дипиридин замещен 8 фторзаместителями;

$\text{Fe}(\text{PR}_3)_5^{3+}/\text{Fe}(\text{PR}_3)_5^{2+}$, где R выбран из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидроксид, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил или $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси, фтор, хлор, бром, гидроксид, нитро, фторалкил, фторалкокси, циано, предпочтительно R означает пентафторбензол;

$\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{3+}/\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{2+}$, где x означает 1-4 и где R выбран из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидроксид, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкил или $\text{C}_1\text{-C}_6$ -алкокси, фтор, хлор, бром, гидроксид, нитро, фторалкил, фторалкокси, циано, предпочтительно R означает пентафторбензол;

$\text{Fe}(\text{CO})_x^{3+}/\text{Fe}(\text{CO})_x^{2+}$, где x означает 1-4;

$\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_x\text{H}_{6-x})_2$, где R представляет собой сульфонат ($-\text{SO}_3^-$), а x означает 0-6;

$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OC}_6\text{R}_x\text{H}_{5-x})_3)_2$, где R представляет собой сульфонат ($-\text{SO}_3^-$), а x = 0-5;
 $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OCH}_2\text{R})_3)_2$, где R представляет собой сульфонат ($-\text{SO}_3^-$) или гидроксил ($-\text{OH}$) и их смеси.

В соответствии с частным вариантом осуществления изобретения катодит проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе представляет собой жидкость, содержащую по меньшей мере один электрохимически обратимый медиатор транспорта электронов, электролит для обеспечения электропроводности и регулирования pH, включая концентрированную кислоту со значением pK_a , равным 2 или менее, предпочтительно HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 и их смеси, или просто электролит для обеспечения электропроводности, предпочтительно MClO_4 , MNO_3 , M_2SO_4 , MF, MCl, MBr или MI, где M = Li, Na или K, тетра-н-бутиламмоний X, где X = F, Cl, Br, I или гексафторфосфат; и растворитель, выбранный из группы, состоящей из воды, или неводный растворитель, такой как ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, метанол, этанол, 1-пропанол, изопропанол, простой эфир, диглим, тетрагидрофуран, глицерин и их смеси.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения анолит проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе представляет собой жидкость, содержащую раствор топлива, способного обеспечивать обратимое окисление, электролит для обеспечения электропроводности и регулирования pH, включая концентрированную кислоту со значением pK_a , равным 2 или менее, предпочтительно HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 и их смеси, или просто электролит для обеспечения электропроводности, предпочтительно MClO_4 , MNO_3 , M_2SO_4 , MF, MCl, MBr или MI, где M = Li, Na или K, тетра-н-бутиламмоний X, где X = F, Cl, Br, I или гексафторфосфат; и растворитель, выбранный из группы, состоящей из воды, или неводный растворитель, такой как ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, метанол, этанол, 1-пропанол, изопропанол, простой эфир, диглим, тетрагидрофуран, глицерин и их смеси.

В еще одном варианте осуществления изобретения обратимое топливо проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе представляет собой жидкость, содержащую окислительно-восстановительную пару, выбранную из группы, состоящей из: (1) $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}$; (2) $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}$; (3) $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}$; (4) H^+/H_2 ; (5) $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$; (6) $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}$; (7) $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$; (8) $\text{Al}^{\text{III}}/\text{Al}$; (9) $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Zr}$; (10) $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}$; (11) $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}$; (12) $\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Cd}$; (13) $\text{In}^{\text{III}}/\text{In}^{\text{II}}/\text{In}$; (14) $\text{Ga}^{\text{III}}/\text{Ga}^{\text{I}}/\text{Ga}$; (15) $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}$; (16) $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$; (17) $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}$; (18) $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Pb}$; (19) $\text{Li}^{\text{I}}/\text{Li}$; (20) $\text{Na}^{\text{I}}/\text{Na}$; и/или окисленных и восстановленных конъюгатов (21) антрахинон 2,6-дисульфата и их смесей. Предпочтительно обратимое топливо выбрано из группы, состоящей из $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}$, $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}$, $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$ и $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}$, наиболее предпочтительно $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}^0$.

В одном из вариантов осуществления положительный электрод проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе включает по меньшей мере один катодный катализатор. Катодный катализатор выбран из группы, состоящей из стеклоуглерода, графита, сажи, древесного угля, окисленно-модифицированных (путем плазменного, электрохимического или кислотного травления) вариантов этих углеродных полиморфов, Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh, сплавов Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh, содержащих по меньшей мере 50% Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh и их смесей, предпочтительно

катодный катализатор представляет собой Au. Более предпочтительно катодный катализатор выбран из группы, состоящей из стеклоуглерода, графита, сажи, древесного угля, окисленно-модифицированных вариантов этих углеродных полиморфов или Au. Наиболее предпочтительно катодным катализатором является Au.

В некоторых вариантах осуществления проточный редокс-аккумулятор в соответствии с описанием в настоящем документе включает по меньшей мере два разделенных катодных катализатора. Предпочтительно указанные катализаторы являются электрически разделенными. Первый катодный катализатор пригоден для восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (разрядки), а второй катализатор пригоден для высокопотенциального окисления (зарядки) медиатора. Катализатор восстановления (разрядки) может физически вставляться в католит и выниматься из католита, предпочтительно катализатор восстановления (разрядки) вставляется в католит и вынимается из католита с помощью автоматических приводных механизмов. Катализатор высокопотенциального окисления (зарядки) может, аналогичным образом, физически вставляться в католит и выниматься из католита, предпочтительно катализатор высокопотенциального окисления (зарядки) вставляется в католит и вынимается из католита с помощью автоматических приводных механизмов.

В соответствии с частным вариантом осуществления потенциал катода проточного редокс-аккумулятора, описанного в настоящем документе, в ходе восстановления (разрядки) периодически снижается до низких значений для удаления любых осадков или загрязнений, которые могли накопиться на катоде.

В соответствии с еще одним аспектом предоставляется способ аккумуляирования электрической энергии, включающий следующие этапы:

- a) циркулирование электролита через канал потока положительного полуэлемента в проточном редокс-аккумуляторе в соответствии с описанием в настоящем документе,
- b) подключение источника постоянного тока к положительному электроду указанного проточного редокс-аккумулятора,
- c) использование электрохимически обратимого медиатора транспорта электронов, который гетерогенно окисляется катодом для гомогенного окисления Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ без одновременного окисления воды.

В соответствии с предпочтительными вариантами осуществления этого аспекта электролиты и медиаторы транспорта электронов выбраны из описанных более подробно по тексту настоящего документа выше.

В соответствии с еще одним аспектом настоящее изобретение относится к применению проточного редокс-аккумулятора в соответствии с описанием в настоящем документе в качестве устройства для аккумуляирования электроэнергии уровня сети, устройства для аккумуляирования электроэнергии для домовладельцев, для использования в удаленных местах, для выравнивания нагрузки или сглаживания пиковых нагрузок на объектах, где вырабатывается возобновляемая энергия периодического действия, предпочтительно на ветряных или солнечных электростанциях, микрогидроэлектростанциях, объектах на геотермальной энергии, на энергии приливов, для накопления энергии, производимой по низкой себестоимости, с целью продать ее по высокой себестоимости, для переносной и/или личной электронной аппаратуры, для электротранспортных средств, таких как морские суда, подводные лодки, самолеты, автономные необитаемые подводные аппараты (АНПА) или беспилотные летательные аппараты (БПЛА), для электронной аппаратуры военного назначения, спутников и других пилотируемых или беспилотных космических аппаратов, или для использования в других областях, где с пользой могут применяться перезаряжаемые ПРА.

Специалистам будет понятно, что могут использоваться различные модификации и вариации без отклонения от общего смысла настоящего изобретения. Далее настоящее изобретение поясняется следующими примерами, не имеющими ограничительного характера.

Примеры

Для подтверждения концепции активируемой регенерации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в качестве ЕМ использовали окислительно-восстановительную пару $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ и произвели три демонстрации для обоснования эффективности изобретения.

Пример 1.

Механизм $\text{EC}_{\text{кат}}$, включающий реакцию Cr^{3+} с Ce^{4+} для получения Ce^{3+} , был продемонстрирован посредством циклической вольтамперометрии (CV) в окне потенциалов +0,2 - +1,5 В по сравнению с Ag/AgCl .

На фиг. 5 показаны два варианта: растворы (1) 5 мМ Ce^{4+} и 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и (2) 5 мМ Ce^{4+} , оба в водном растворе 0,5 М H_2SO_4 при плоском/гладком Au электроде. На фиг. 5 в отношении растворов (1) и (2) показан пик окисления Ce^{3+} в анодных (нарастающих) сканах при +1,44 В с окислительным током, начинающимся при значениях выше +1,35 В, и показан пик восстановления Ce^{4+} в катодных (спадающих) сканах при +1,35 В, с суммарным током восстановления при +1,40 В. В CV в основном объеме раствора отсутствует Ce^{3+} , и все количество Ce^{3+} получено в результате восстановления Ce^{4+} . В целом, полученный Ce^{3+} будет диффундировать в основной объем раствора, однако процесс будет происходить медлен-

но, и некоторое количество Ce^{3+} останется в районе истощения у поверхности электрода, которая подвергается детекции в анодных сканах. На сканах CV получение Ce^{3+} происходит при значениях менее +1,40 В в катодных сканах и менее +1,35 в анодных сканах.

Так как количество времени в диапазоне потенциалов, где происходит генерация Ce^{3+} из Ce^{4+} , для растворов (1) и (2) является одинаковым, нулевой гипотезой для недостатка взаимодействия между Cr^{3+} и Ce^{4+} является то, что в растворах (1) и (2) должно образовываться одинаковое количество Ce^{3+} для детекции в анодном скане. Тем не менее, раствор (1) имеет почти вдвое большее значение пикового тока для окисления Ce^{3+} при +1,44 В. Это может быть отнесено на счет восстановления Ce^{4+} с помощью Cr^{3+} , который образуется в результате восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при значениях менее +0,9 В на анодных и катодных сканах.

Для того чтобы заранее исключить возможность искажений в приведенных выше результатах, производилась оценка подпитки тока от соединений Cr рядом с окислением Ce^{3+} (> +1,35 В) с использованием последовательности контрольных данных. На фиг. 6 показаны анодные сканы CV для (1) 5 мМ Ce^{4+} и 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; (2) 5 мМ Ce^{4+} , (3) 5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; и (4) Au в отсутствие Ce^{4+} или $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, все в 0,5 М H_2SO_4 . Анодный скан Au (4) показывает район приблизительно линейного тока при потенциалах > +1,2 В. Так как для всех анодных сканов фоновый ток Au одинаков, район линейного тока Au использовался в качестве приблизительной нулевой линии. На анодном скане (5) представлена сумма данных анодных сканов (2) и (3) с вычетом одной нулевой линии (4). Таким образом, полученный в результате скан (5) имеет скорее лишь одну нулевую линию, чем сумму двух нулевых линий с (2) и (3) для лучшего сравнения с (1). На анодном скане (5) учитывается лишь половина роста пика окисления Ce^{3+} , который наблюдается на (1) по сравнению с (2). Очевидно, что дополнительный ток на (1) может быть отнесен на счет процесса $\text{E}_{\text{кат}}$.

Пример 2.

Демонстрировали цикл разрядки/зарядки раствора $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Ce^{4+} до полного возврата к исходному току восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. На фиг. 7 показаны данные вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде для раствора 2,5 мМ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и 2,5 мМ Ce^{4+} в 0,5 М H_2SO_4 при 250 об/мин, при этом восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ происходит при потенциалах < +0,9 В. Диаграммы вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде показаны для трех случаев: (1) перед разрядкой; (2) после (неполной) разрядки на 2,5 Кл $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ при 4000 об/мин и (3) после разрядки на 2,5 Кл Cr^{3+} при 4000 об/мин. Значения тока, ограниченного массовым транспортом на (1) и (3), совпадают, что показывает полный возврат к исходной концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Пример 3.

На демонстрации 3 наблюдали зарядку Cr^{3+} посредством асимметричного расчетного процесса $\text{E}_{\text{кат}}$. На фиг. 8А показано, что разрядка на 2,5 Кл (отрицательный ток и заряд) произошла быстро, за 11 мин, в то время как зарядка на фиг. 8В потребовала 12 ч 30 мин. Зарядка $\text{E}_{\text{кат}} \text{Cr}^{3+}$ через Ce^{4+} произошла быстрее, чем простая зарядка Ce^{4+} из Ce^{3+} , как ожидалось для реакции $\text{E}_{\text{кат}}$. Это демонстрировалось путем разряда раствора 2,5 мМ Ce^{4+} в 0,5 М H_2SO_4 при 4000 об/мин в течение 11 мин (фиг. 8А) и зарядки Ce^{3+} до Ce^{4+} при том же потенциале и скорости вращения, что использовали в демонстрационном примере 3 (фиг. 8В, малый график (вставка)). Ток для окисления Ce^{3+} в 2,5 раза больше, когда в растворе также присутствует Cr^{3+} .

Очевидно, что эти три демонстрации подтверждают возможность активируемой регенерации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Дополнительные аспекты изобретения относятся к дальнейшему определению оптимального режима функционирования и характеристик ПРА на основе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

На демонстрациях, приведенных выше, EM Ce^{4+} используют для того, чтобы показать способ зарядки $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с помощью механизма $\text{E}_{\text{кат}}$. В различных вариантах осуществления изобретения может использоваться множество EM со стандартными электрохимическими потенциалами (E^0), аналогичными электрохимическим потенциалам окислительно-восстановительной пары $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в частности E^0 до 0,250 В отрицательный потенциал от $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E^0 = +1,23$ В по сравнению с НВЭ, +1,03 В по сравнению с Ag/AgCl) и любой положительный потенциал от $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до начала интенсивного окисления H_2O в определенном электрокаталитическом материале. Для электродов на основе Au и углерода это включает EM со значениями для E^0 , в частности от +0,98 до +1,80 В по сравнению с НВЭ и от +0,78 до +1,60 В по сравнению с Ag/AgCl . Как правило, должен быть выбран медиатор, который имеет E^0 положительный от E^0 для $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ для эффективного окисления Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Тем не менее, могут использоваться электродные медиаторы с E^0 отрицательным от $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, так как E определенного медиатора будет сдвигаться от E^0 при высоком отношении окисленного медиатора к восстановленному, как описывается уравнением Нернста. Предполагается, что в ходе зарядки ПРА на основе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 99 - 99,995% EM будет существовать в окисленной форме, в результате чего произойдет сдвиг E^0 EM в положительную сторону на 0,120 до 0,250 В. Таким образом, в EM с E^0 до 0,250 В менее чем $E^0 \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ может происходить эффективное окисление Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. При том, что кажется, что EM должен также иметь более низкий E^0 по сравнению с окислительно-восстановительной парой $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^0 = +1,23$ В по сравнению с НВЭ) для того, чтобы не окислять водные растворы, подавляющее большинство EM не способны окислять H_2O при E^0 для $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. То же самое справедливо для полупроводниковых электродных

материалов. Это из-за того, что окисление H_2O до O_2 является сложной реакцией, для эффективного осуществления которой требуются специальные катализаторы. По этой причине ни Au, ни большинство электродных материалов на основе углерода не могут использоваться для значительного окисления H_2O до потенциалов +1,800 В по сравнению с НВЭ или выше, из-за этого существует широкий диапазон потенциалов, в котором многие возможные ЭМ могут окислять Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

В то время в известном уровне техники, например в элементах Грене, для $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ использовали катоды на основе углерода, демонстрируется, что восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ происходит при значительно более высоких значениях $E_{1/2}$ (при более высоком напряжении) на катодах на основе Au (фиг. 4), и, таким образом, для ПРА на основе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ предлагаются катоды на основе Au. В самом деле, Au также имеет лучшие характеристики по сравнению с Ag, Pt, Pd и Ni.

Представляется, что образование блокирующего соединения (поверхностной окиси, ингибитора или осадка), которое негативно влияет на восстановление $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, начинается при более высоких потенциалах на катоде на основе Au. Это подтверждается высоким гистерезисом между анодным и катодным сканом на диаграммах вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде на фиг. 9, при этом более высокие значения $E_{1/2}$ (более высокое напряжение) для восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ наблюдались на анодном скане. Это означает, что, если на катоде на основе Au возникли потенциалы со значением выше, чем потенциал начала восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, который показан в начале катодного скана, значение $E_{1/2}$ для восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ будет ниже, чем если бы на катоде возникли потенциалы со значением ниже, чем потенциал начала восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Это подразумевает, что при потенциалах ниже, чем потенциал начала восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ будет происходить удаление блокирующего соединения и будет обеспечены более высокие значения $E_{1/2}$ (более высокое напряжение). Для обеспечения более эффективной разрядки при более высоком напряжении, предлагается изменить потенциал электрода до более низких значений (в частности, $0 \leq E \leq +0,6$ В по сравнению с Ag/AgCl) для удаления блокирующего соединения. Такие технологии очистки с помощью изменения потенциала были разработаны автором изобретения для BH_4^- (Finkelstein et al., "Self-poisoning during BH_4^- oxidation at Pt and Au, and in situ poison removal procedures for BH_4^- fuel cells. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 1571-1581), и NH_3 . Такие импульсные технологии работают путем моделирования изменений потенциала электрода, которые происходят в ходе вольтамперометрии при вращающемся дисковом электроде, что приводит к гистерезису между анодным и катодным сканом в соответствии с описанием выше.

При высоких потенциалах, необходимых для окисления Cr^{3+} , Au имеет тенденцию корродировать/растворяться. Таким образом, настоящим изобретением также предлагается использование, при необходимости, двойных катодных материалов: Au для восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, и второй материал, обладающий стабильностью при высоких потенциалах (Pt, Pd, Ni, углерод и другие материалы) для окисления Cr^{3+} . В некоторых вариантах осуществления катодный материал Au физически удаляется с католита в ходе окисления Cr^{3+} для предотвращения возникновения слишком высоких потенциалов, способных привести к повреждениям.

В различных описаниях настоящего изобретения могут применяться различные химические составы для обратимых анодных полуэлементов в дополнение к описанному катодному составу $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Это означает, что в настоящем изобретении описаны химические составы катодных полуэлементов, которые могут использоваться в паре с различными анодными химическими составами для образования целого электрохимического элемента. Уже было установлено, что анод Zn^{2+}/Zn совместим с $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Другие химические составы, которые, как доказано экспериментальным способом, могут использоваться в качестве материала анода, также могут быть хорошо совместимы с $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, в том числе $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Fe^{2+}/Fe , $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, Cu^+/Cu , H^+/H_2 , $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, Cr^{2+}/Cr , Al^{3+}/Al , Zr^{4+}/Zr , Co^{2+}/Co , Ni^{2+}/Ni , Cd^{2+}/Cd , $\text{In}^{3+}/\text{In}^{2+}$, $\text{In}^{2+}/\text{In}^+$, In^+/In , In^{3+}/In , In^{2+}/In , $\text{Ga}^{3+}/\text{Ga}^+$, Ga^+/Ga , Ga^{3+}/Ga , Sn^{2+}/Sn , $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, Sb^{3+}/Sb , Pb^{2+}/Pb , Li^+/Li , Na^+/Na , и окислительно-восстановительной парой антрахинон 2,6-дисульфат/дигидроксиантрахинон 2,6-дисульфат.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Перезаряжаемый проточный редокс-аккумулятор, содержащий электрохимический элемент, включающий

по меньшей мере один положительный электрод в положительном полуэлементе и отрицательный электрод в отрицательном полуэлементе;

ион-проводящую мембрану между двумя полуэлементами, причем мембрана выполнена для двойного кислотного анолита и католита или выполнена для кислотного анолита и щелочного католита;

по меньшей мере две емкости для католита и анолита;

один или более насосов для обеспечения циркуляции католита и анолита через катодные и анодные полуэлементы соответственно и

по меньшей мере один анолит и по меньшей мере один католит;

отличающийся тем, что

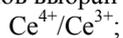
анодит содержит по меньшей мере одно топливо, способное обеспечивать обратимое окисление, по

меньшей мере один электролит для обеспечения электропроводности и по меньшей мере один растворитель;

катодит содержит окислительно-восстановительную пару $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{VI}}$, по меньшей мере один электролит для обеспечения электропроводности, по меньшей мере один растворитель и по меньшей мере один электрохимически обратимый медиатор транспорта электронов, который обладает способностью обеспечивать гомогенное окисление Cr^{III} до Cr^{VI} с использованием электрохимического и химико-каталитического механизма $\text{E}_{\text{кат}}$ в растворе.

2. Проточный редокс-аккумулятор по п.1, отличающийся тем, что медиатор транспорта электронов имеет стандартный электродный потенциал (E^0) от +0,980 до +1,800 В.

3. Проточный редокс-аккумулятор по п.1 или 2, отличающийся тем, что медиатор транспорта электронов выбран из группы, состоящей из



$\text{Ru}(\text{бипи})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{бипи})_3^{2+}$, где бипи означает 2,2'-дипиридин и/или 2,2'-дипиридин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси или циано, при условии, что при необходимости замещенный 2,2'-дипиридин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $E^0 = +1,24$ В по сравнению с НВЭ;

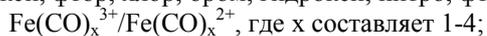
$\text{Ru}(\text{фен})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{фен})_3^{2+}$, где фен означает 1,10-фенантролин и/или 1,10-фенантролин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, перфторалкил, фторалкокси, циано, где при необходимости замещенный 1,10-фенантролин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $E^0 = +1,20$ В по сравнению с НВЭ;

$\text{Fe}(\text{фен})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{фен})_3^{2+}$, где фен означает 1,10-фенантролин и/или 1,10-фенантролин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, перфторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси, циано, где при необходимости замещенный 1,10-фенантролин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $E^0 = 1,15$ В по сравнению с НВЭ;

$\text{Fe}(\text{бипи})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{бипи})_3^{2+}$, где бипи означает 2,2'-дипиридин и/или 2,2'-дипиридин, замещенный одним или более заместителями, выбранными из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси, циано, где при необходимости замещенный 2,2'-дипиридин имеет более положительный потенциал восстановления, чем $E^0 = +1,03$ В по сравнению с НВЭ;

$\text{Fe}(\text{PR}_3)_5^{3+}/\text{Fe}(\text{PR}_3)_5^{2+}$, где R выбран из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси, циано;

$\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{3+}/\text{Fe}(\text{CO})_x(\text{PR})_{5-x}^{2+}$, где R выбран из группы, состоящей из фтора, хлора, брома, гидрокси, нитро, фторалкила, фторалкокси, фторарила, циано, алкокси, карбокси, $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$, $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{X}$ или $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$, где X означает водород, C_1 - C_6 -алкил, $-\text{OR}^1$, фторалкил или $-\text{NR}^2\text{R}^3$, где R^0 , R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга представляют собой водород, C_1 - C_6 -алкил, C_5 - C_7 -циклоалкил, фторалкил, фенил, замещенный фенил, где указанными фенильными заместителями являются C_1 - C_6 -алкил или C_1 - C_6 -алкокси, фтор, хлор, бром, гидрокси, нитро, фторалкил, фторалкокси, циано; и где x означает 1-4;



$\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_x\text{H}_{6-x})_2$, где R представляет собой сульфонат ($-\text{SO}_3^-$), а x означает 0-6;

$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OC}_6\text{R}_x\text{H}_{5-x})_3)_2$, где R представляет собой сульфонат ($-\text{SO}_3^-$) и x = 0-5;

$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OCH}_2\text{R})_3)_2$, где R представляет собой сульфонат ($-\text{SO}_3^-$) или гидроксил ($-\text{OH}$); и их смесей.

4. Проточный редокс-аккумулятор по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что катодит представляет собой жидкость, содержащую по меньшей мере один электрохимически обратимый медиатор транспорта электронов, электролит для обеспечения электропроводности и регулирования pH, включая сильную кислоту со значением pK_a , равным 2 или менее, или просто электролит для обеспечения электропроводности; и растворитель.

5. Проточный редокс-аккумулятор по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что анолит представляет собой жидкость, содержащую раствор топлива, способного обеспечивать обратимое окисление, электролит для обеспечения электропроводности и регулирования pH, включая сильную кислоту со значением pK_a , равным 2 или менее, или просто электролит для обеспечения электропроводности; и растворитель, выбранный из группы, состоящей из воды, ацетонитрила, диметилсульфоксида, диметилформамида, метанола, этанола, 1-пропанола, изопропанола, простого эфира, диглима, тетрагидрофурана, глицерина и их смесей.

6. Проточный редокс-аккумулятор по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что обратимое топливо представляет собой жидкость, содержащую окислительно-восстановительную пару, выбранную из группы, состоящей из: (1) $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}$; (2) H^+/H_2 ; (3) $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$; (4) $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{Cr}$; (5) $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$; (6) $\text{Al}^{\text{III}}/\text{Al}$; (7) $\text{Zr}^{\text{IV}}/\text{Zr}$; (8) $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}$; (9) $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}$; (10) $\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Cd}$; (11) $\text{In}^{\text{III}}/\text{In}^{\text{II}}/\text{In}^{\text{I}}/\text{In}$; (12) $\text{Ga}^{\text{III}}/\text{Ga}^{\text{I}}/\text{Ga}$; (13) $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}$; (14) $\text{Sn}^{\text{IV}}/\text{Sn}^{\text{II}}$; (15) $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}$; (16) $\text{Pb}^{\text{II}}/\text{Pb}$; (17) $\text{Li}^{\text{I}}/\text{Li}$; (18) $\text{Na}^{\text{I}}/\text{Na}$; и/или окисленных и восстановленных конъюгатов (19) антрахинон 2,6-дисульфоната и их смесей.

7. Проточный редокс-аккумулятор по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что положительный электрод включает по меньшей мере один катодный катализатор и при этом указанный катодный катализатор выбран из группы, состоящей из стеклоглерида, графита, сажи, древесного угля, Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh, сплавов Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh, содержащих по меньшей мере 50% Au, Pd, Ag, Pt, Ni, Ir, Ru, Rh и их смесей.

8. Проточный редокс-аккумулятор по п.7, содержащий по меньшей мере два разделенных катодных катализатора, при этом указанные катализаторы являются электрически разделенными.

9. Проточный редокс-аккумулятор по п.8, отличающийся тем, что первый катодный катализатор пригоден для восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (разрядки), а второй катализатор пригоден для высокопотенциального окисления (перезарядки) медиатора.

10. Проточный редокс-аккумулятор по п.8 или 9, отличающийся тем, что катализатор восстановления (разрядки) установлен с возможностью физического внесения в катодит и извлечения из катодита в процессе работы.

11. Проточный редокс-аккумулятор по любому из пп.8-10, отличающийся тем, что катализатор высокопотенциального окисления (зарядки) является элементом, установленным с возможностью физического размещения в катодите и извлечения из катодита в процессе работы.

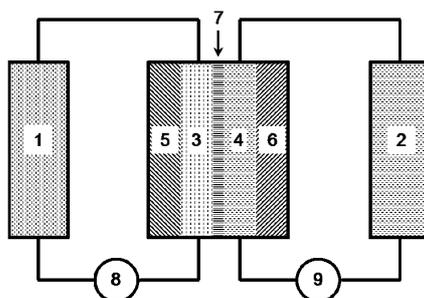
12. Проточный редокс-аккумулятор по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что катод установлен с возможностью в ходе восстановления (разрядки) периодической подачи импульсов до низких значений потенциалов для удаления любых осадков или загрязнений, которые могли накопиться на катоде.

13. Способ аккумулирования электрической энергии, включающий следующие этапы:

а) циркулирование электролита через положительный полуэлемент в проточном редокс-аккумуляторе по любому из пп.1-12;

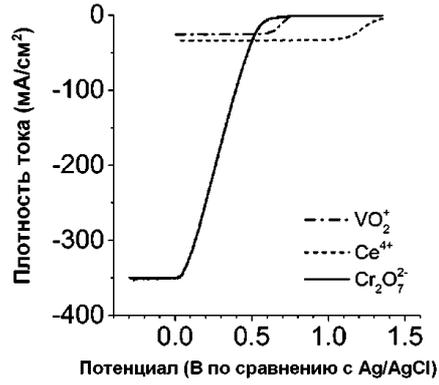
б) подключение тока источника энергии к положительному электроду указанного проточного редокс-аккумулятора,

причем электрохимически обратимый медиатор транспорта электронов гетерогенно окисляется катодом для гомогенного окисления Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ без одновременного окисления воды.

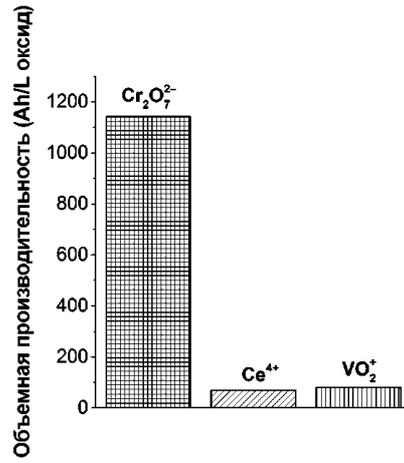


Фиг. 1

036418



Фиг. 2

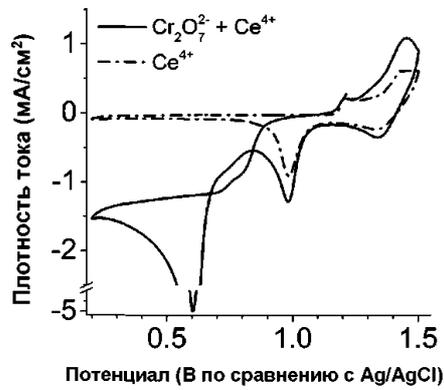


Фиг. 3

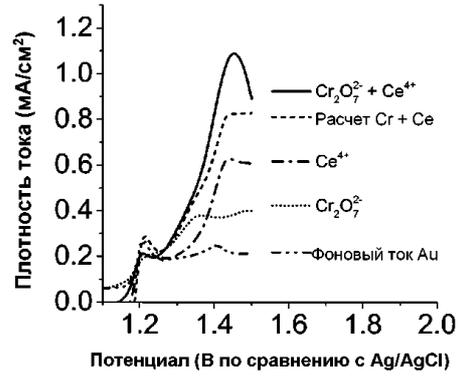
E_{1/2} при 5мМ,
3000
об./мин. (В по
ср. с Ag/AgCl)

Катализатор	E _{1/2} (В по ср. с Ag/AgCl)
Au	0.63
Ag	0.43
Pd	0.23
GC	-0.07
Pt	-0.10
Ni	-0.19

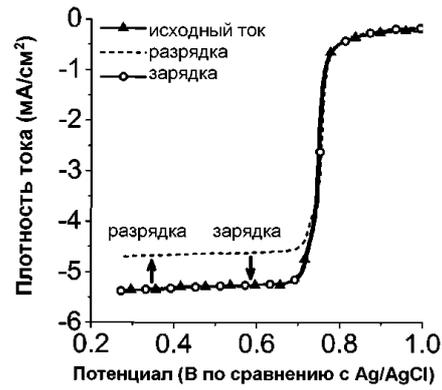
Фиг. 4



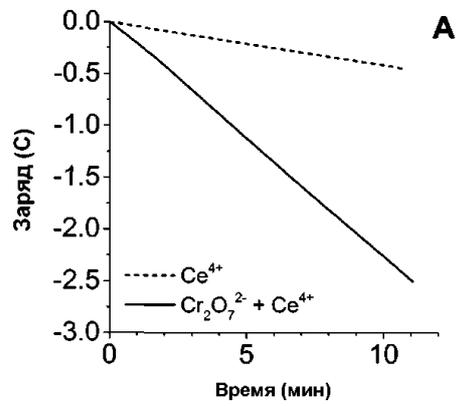
Фиг. 5



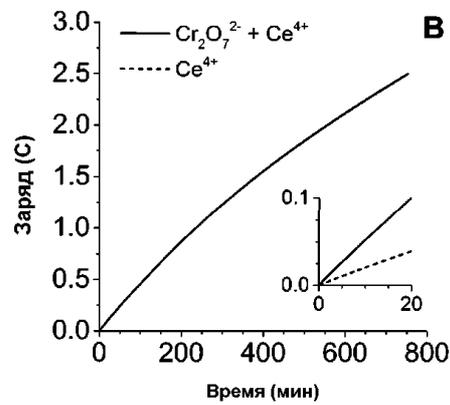
Фиг. 6



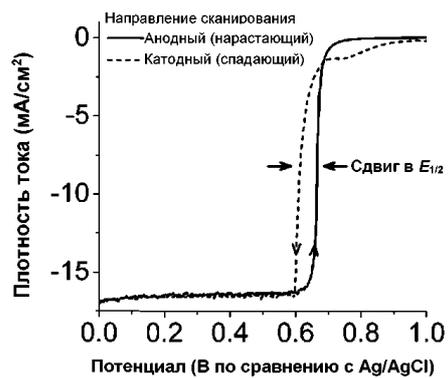
Фиг. 7



Фиг. 8А



Фиг. 8В



Фиг. 9