

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041601**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.11

(51) Int. Cl. **H01L 35/22 (2006.01)**
H01L 35/34 (2006.01)

(21) Номер заявки
201990469

(22) Дата подачи заявки
2017.08.07

(54) АКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ И ВКЛЮЧАЮЩИЙ ЕГО ГЕНЕРАТОР ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

(31) **PCT/EP2016/069030**

(56) **US-A1-2008268382**
JP-A-2016079348
WO-A1-2016035454

(32) **2016.08.10**

(33) **EP**

(43) **2019.08.30**

(86) **PCT/EP2017/069925**

(87) **WO 2018/029139 2018.02.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТЕРМО-ИНД С.А. (СН)

(72) Изобретатель:
**Маганьин Лука, Еффа Симона,
Акколы Алессандра, Панцери
Габриэле, Либерале Франческо,
Тирелла Винченцо, Сукка Лука,
Брунетти Симоне (ИТ)**

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

(57) Настоящее изобретение относится к термоэлектрическому активному материалу, включающему по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из MgO, ZnO, ZrOCl₂, ZrO₂, SiO₂, Bi₂O₃, Al₂O₃ и TiO₂, по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, и по меньшей мере одну пластифицирующую добавку, причем размер частиц указанного по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм. Изобретение касается также способа получения термоэлектрического активного материала, в котором раствор кислородсодержащего соединения нагревают до температуры в диапазоне от 75 до 90°C, добавляют загущающую добавку, формируют гелеобразный материал, охлаждая раствор до температуры в диапазоне от 30 до 15°C, и получают термоэлектрический активный материал, добавляя к гелеобразному материалу пластифицирующую добавку. Изобретение также касается генератора электрической энергии (EPG), включающего по меньшей мере первый электрод (11) и второй электрод (12), при этом генератор электрической энергии включает термоэлектрический активный материал между указанными электродами (11, 12). В изобретении раскрыт модуль генератора энергии (PGM), который включает множество генераторов электрической энергии (EPG), причем упомянутые генераторы соединены параллельно или последовательно. Согласно изобретению электрическая цепь (EC) включает генератор EPG или модуль PGM, конденсатор (C), резистор (R_L) и переключатель (SW), соединенные с помощью переключателя.

B1**041601****041601****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к активному материалу, используемому для изготовления электрического генератора, а также к способу получения такой среды. Как следствие, настоящее изобретение относится также к электрическому генератору, включающему упомянутый активный материал.

Уровень техники

Широко известно применение термоэлектрических генераторов энергии и термоионных генераторов энергии для преобразования тепловой энергии непосредственно в электрическую энергию.

Термоэлектрические генераторы энергии представляют собой устройства на основе термоэлектрического эффекта, а именно эффекта Зеебека, включающего взаимодействия потока тепла и электричества между твердыми телами. Примеры таких устройств раскрыты в патенте EP 2521192 и заявке на патент EP 2277209. В широком смысле термоэлектрические генераторы энергии состоят из трех основных компонентов: термоэлектрического материала, термоэлектрических модулей и термоэлектрической системы, которая обеспечивает сопряжение с источником тепла.

Термоэлектрические материалы вырабатывают мощность непосредственно из тепла путем преобразования разностей температур в электрическое напряжение. В частности, указанные материалы обычно имеют как высокую электропроводность, так и низкую теплопроводность. Низкая теплопроводность гарантирует, что в случае когда одна сторона становится горячей, другая сторона остается холодной. Это помогает генерировать высокое напряжение при наличии температурного градиента.

Термоэлектрический модуль представляет собой цепь, включающую в себя термоэлектрические материалы, которые генерируют электричество непосредственно из тепла. Модуль состоит из двух разнородных термоэлектрических материалов, соединяющихся на концах, а именно отрицательно заряженного полупроводника и положительно заряженного полупроводника. В цепи будет протекать постоянный электрический ток при наличии градиента температуры между двумя этими материалами. Такой градиент обеспечивается термоэлектрической системой, которая обычно включает в себя теплообменники, используемые на обеих сторонах модуля для подвода соответственно нагрева и охлаждения.

Термоионные генераторы энергии, также называемые термоионными преобразователями энергии, преобразуют тепло непосредственно в электричество. Термоионный генератор энергии обычно включает в себе два электрода, размещенных в защитной оболочке. Один из них нагревается до высокой температуры, достаточной для того, чтобы стать термоионным эмиттером электронов или "горячей пластиной". Другой электрод называется коллектором, поскольку он принимает испускаемые электроны. Коллектор работает при значительно более низкой температуре. Пространство между электродами может представлять собой вакуум или в альтернативном варианте оно может быть заполнено газообразными парами при низком давлении. Тепловая энергия может подаваться химическим, солнечным или ядерным источниками.

Термоэлектрические генераторы энергии, а также термоионные генераторы энергии имеют много недостатков, среди которых низкая эффективность преобразования и необходимость обеспечения градиента температуры. В дополнение к этому такие генераторы требуют относительно постоянного источника тепла.

С учетом вышесказанного основная задача настоящего изобретения заключается в получении генератора электрической энергии, способного преобразовывать часть тепловой энергии в электрическую энергию, и создании возможности для преодоления недостатков устройств предшествующего уровня техники.

Сущность изобретения

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили новый активный материал, который можно наносить на один из электродов и вырабатывать ток при его размещении между по меньшей мере двумя электродами без первоначальной зарядки и независимо от температуры.

С учетом вышесказанного настоящее изобретение относится к активному материалу, содержащему по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из MgO , ZnO , $ZrOCl_2$, ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, и по меньшей мере одну пластифицирующую добавку, при этом размер частиц по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм.

В настоящем изобретении при использовании термина "пластифицирующая добавка" подразумевается вещество, способное при его добавлении обеспечивать или повышать пластичность, например силикон, силоксаны или карнаубский воск, но можно также рассматривать нафталин, ПВДФ, парилен, ПТФЭ, ФЭП и ПДМС.

В настоящем изобретении при упоминании "размера частиц" по меньшей мере одного соединения на основе кислорода подразумевается средний диаметр указанной частицы, измеренный при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) или динамического рассеяния света (ДРС).

В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения активный материал содержит MgO , ZnO и ZrO_2 в качестве кислородсодержащих соединений; агар-агар, ксантановую камедь, метил-

целлюлозу в качестве загущающих добавок и силикон в качестве пластифицирующей добавки.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения касается способа получения активного материала, включающего следующие стадии:

а) получают раствор по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, выбранного из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , с использованием растворителя, выбранного из группы, состоящей из воды, этиленгликоля, глицерина, диметилсульфоксида и соответствующих смесей;

б) нагревают раствор, полученный на стадии а), до температуры в диапазоне от 75 до 90°;

с) добавляют по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, получая таким образом гомогенный раствор;

д) охлаждают гомогенный раствор, полученный на стадии с), до температуры в диапазоне от 30 до 15°C, позволяя формироваться гелю, с получением таким образом гелеобразного материала;

е) добавляют по меньшей мере один пластификатор к гелеобразному материалу с получением таким образом активного материала,

при этом размер частиц по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм.

Еще один вариант осуществления настоящего изобретения касается альтернативного способа получения активного материала, включающего следующие стадии:

i) готовят первый раствор по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, выбранного из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , с использованием растворителя, выбранного из группы, состоящей из воды, этиленгликоля, глицерина, диметилсульфоксида и соответствующих смесей;

ii) нагревают первый раствор, полученный на стадии i), до температуры в диапазоне от 90 до 110°C;

iii) охлаждают гомогенный раствор, полученный на стадии ii), до температуры в диапазоне от 50 до 30°C;

iv) готовят второй раствор по меньшей мере одной загущающей добавки, выбранной из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, с использованием растворителя, выбранного из группы, состоящей из воды, этиленгликоля, глицерина, диметилсульфоксида и соответствующих смесей;

v) нагревают второй раствор, полученный на стадии iv), до температуры в диапазоне от 90 до 120°C;

vi) смешивают первый раствор с раствором, полученным на стадии v), при 45°C;

vii) охлаждают гомогенный раствор, полученный на стадии vi), до температуры в диапазоне от 30 до 20°C и подвергают его воздействию циклов охлаждения от температуры окружающей среды до -18°C;

viii) добавляют по меньшей мере одну пластифицирующую добавку к раствору со стадии vii), получая таким образом гомогенный раствор материала;

ix) необязательно удаляют растворитель и получают желаемый активный материал,

при этом размер частиц по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм. Другой вариант осуществления данного изобретения относится к генератору электрической энергии (EPG), включающему по меньшей мере два электрода, размещенных на подходящем расстоянии друг от друга и предпочтительно изготовленных из различных материалов. Указанный генератор EPG включает активный материал по изобретению между указанными по меньшей мере двумя электродами. Электроды изготовлены из металлов, сплавов и/или материалов на основе углерода, подобных графиту. Толщина электродов находится в диапазоне предпочтительно 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 генератора EPG по изобретению указанные по меньшей мере два электрода изготовлены из Cu и Al , предпочтительно в форме пластин или фольги, по существу параллельных друг другу. В случае гибкого генератора EPG в качестве электродов можно рассматривать как самоподдерживающиеся гибкие материалы (из вышеперечисленных материалов), так и металлизированные полимеры.

Настоящее изобретение относится также к модулю генератора энергии (PGM), включающему множество генераторов EPG, которые могут быть соединены последовательно или параллельно без включения характеристик EPG (напряжение и ток).

Описание фигур

Дополнительные признаки и преимущества изобретения будут более очевидны в свете подробного описания активного материала и предпочтительных вариантов осуществления генератора электрической энергии со ссылкой на прилагаемые чертежи, где

на фиг. 1 показана сэндвичевая структура генератора электрической энергии, включающего активный материал по настоящему изобретению;

на фиг. 2 представлен пример электрической цепи, включающей генератор электрической энергии по настоящему изобретению;

на фиг. 3 показана кривая результата испытаний, выполненных в примере 4;
 на фиг. 4 показана кривая результатов испытания, выполненного в примере 4;
 на фиг. 5 приведена кривая результата испытаний, выполненных в примере 5;
 на фиг. 6 представлена кривая результатов испытания, выполненного в примере 5;
 на фиг. 7 показана кривая зависимости тока от температуры в испытании, выполненном в примере 5.
 на фиг. 8 приведена кривая результатов испытания, выполненного в примере 6;
 на фиг. 9 представлена кривая результатов испытания, выполненного в примере 7;
 на фиг. 10 показана кривая результатов испытания, выполненного в примере 8;
 на фиг. 11 представлены кривые результатов испытания, выполненного в примере 9;
 на фиг. 12А и 12В показана цепь, включающая модуль PGM по изобретению по примеру 15, в ходе фазы зарядки (фиг. 12А) и фазы разрядки (фиг. 12В) соответственно;
 на фиг. 13 приведены значения напряжения НРЦ для конденсатора непосредственно в начале состояния отключения в примере 16.

Одни и те же номера на фигурах соответствуют одинаковым элементам или компонентам.

Подробное описание изобретения

Таким образом, настоящее изобретение относится к активному материалу, содержащему по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 ; по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, и по меньшей мере одну пластифицирующую добавку, при этом размер частиц указанного по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм. В активном материале изобретения присутствует по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , и имеющее размер частиц, соответствующий среднему диаметру в диапазоне от 10 нм до 40 мкм.

Размер частиц соединений на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм, предпочтительно в диапазоне от 15 нм до 10 мкм, более предпочтительно от 20 нм до 5 мкм. Более предпочтительно размер частиц соединений на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне 10-200 нм, еще более предпочтительно в диапазоне 15-100 нм, еще предпочтительнее 20-40 нм.

Активный материал предпочтительно содержит оксид магния в качестве кислородсодержащего соединения, более предпочтительно в массовой доле в диапазоне от 3 до 17%, предпочтительно 10%, по отношению к общей массе активного материала.

Активный материал предпочтительно содержит MgO вместе с ZnO и ZrO_2 в качестве кислородсодержащих соединений, более предпочтительно каждый из них содержится в массовой доле от 0,7 до 10%, еще более предпочтительно 3,7%, по отношению к общей массе активного материала.

Активный материал содержит по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди. Предпочтительно активный материал содержит агар-агар, ксантановую камедь и/или метилцеллюлозу в качестве загущающих добавок, более предпочтительно каждую из них в массовой доле в диапазоне от 0,19 до 6,5%, еще более предпочтительно 0,84%, по отношению к общей массе активного материала.

Активный материал содержит также по меньшей мере одну пластифицирующую добавку. По меньшей мере одна пластифицирующая добавка предпочтительно выбрана из группы, состоящей из силикона, силоксанов, карнаубского воска, нафталина, ПВДФ, парилена, ПТФЭ, ФЭП и ПДМС.

Не связывая себя какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения на разумных основаниях полагают, что совместное применение указанных материалов, т.е. по меньшей мере одного пластификатора в сочетании с кислородсодержащими соединениями по изобретению, могло бы повышать показатели материалов и, следовательно, включающего их генератора электрической энергии, улучшая таким образом результаты, достигаемые в конкретных режимах.

Более предпочтительно по меньшей мере один пластификатор представляет собой силикон еще более предпочтительно в количестве в диапазоне от 5 до 40%, предпочтительно от 12,5 до 37,5%, еще предпочтительнее 33,3 мас.%, по отношению к общей массе гелеобразного материала. Активный материал содержит также по меньшей мере одну пластифицирующую добавку в диапазоне отношений от 1:4 до 3:2, еще более предпочтительно в отношении 1:3, в расчете на массу гелеобразного материала.

Активный материал может содержать дополнительные соединения, предпочтительно антрацен, материалы ЦТС и Si_3N_4 .

Активный материал может быть безводным или может содержать определенное количество воды, образующейся в результате осуществления способа получения. В предпочтительном варианте осуществления способа предусматривается удаление избыточной воды, гарантирующее ее присутствие в форме абсорбированной координационной воды в количестве по меньшей мере 1% по отношению к общей массе конечного активного материала.

Авторы настоящего изобретения полагают, что такая доля координационной воды в конечном активном материале может улучшать показатели готовых устройств, получаемых при включении в их со-

став такого активного материала. Активный материал может также содержать дополнительные добавки. Эти добавки могут представлять собой присадки для координирования воды, можно упомянуть казеин.

В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения активный материал содержит MgO , ZnO , ZrO_2 в качестве кислородных соединений; агар-агар, ксантановую камедь, метилцеллюлозу в качестве загущающих добавок и силикон в качестве пластифицирующей добавки, при этом размер частиц указанного по меньшей мере одного кислородного соединения характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм.

Другой вариант осуществления настоящего изобретения касается способа получения активного материала, включающего следующие стадии:

а) готовят раствор по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, выбранного из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , с использованием растворителя, выбранного из группы, состоящей из воды, этиленгликоля, глицерина, диметилсульфоксида и соответствующих смесей;

б) раствор, полученный на стадии а), нагревают до температуры в диапазоне от 75 до 90°C;

с) добавляют по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, с получением таким образом гомогенного раствора;

д) охлаждают гомогенный раствор, полученный на стадии с), до температуры в диапазоне от 30 до 15°C, с получением таким образом гелеобразного материала;

е) добавляют по меньшей мере одну пластифицирующую добавку, выбранную из группы, состоящей из силикона, с получением таким образом активного материала,

при этом размер частиц указанного по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм.

На стадии а) способа по настоящему изобретению предусмотрено получение раствора по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, выбранного из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , с использованием растворителя, выбранного из группы, состоящей из воды, этиленгликоля, глицерина, диметилсульфоксида и соответствующих смесей, предпочтительно воды, предпочтительно при перемешивании в ходе добавления компонентов. Более предпочтительно добавление компонентов при перемешивании осуществляют последовательно.

На стадии б) раствор, полученный на стадии а), нагревают в диапазоне температур от 75 до 90°C. После нагревания на стадии с) добавляют по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди. Можно также вводить дополнительные добавки, например казеин. В предпочтительном варианте осуществления изобретения на стадии с) предусмотрено добавление агар-агара, ксантановой камеди и метилцеллюлозы, предпочтительно одновременное. После добавления по меньшей мере одной загущающей добавки получают гомогенный раствор предпочтительно при перемешивании.

На стадии д) гомогенный раствор, полученный на стадии с), охлаждают до температуры в диапазоне от 30 до 15°C, получая таким образом гелеобразный материал.

На стадии е) к гелеобразному материалу добавляют по меньшей мере одну пластифицирующую добавку, например силикон, силоксаны или карнаубский воск предпочтительно при перемешивании.

Еще один вариант осуществления изобретения касается альтернативного способа получения активного материала, включающего следующие стадии:

i) готовят первый раствор по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения, выбранного из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , с использованием растворителя, выбранного из группы, состоящей из воды, этиленгликоля, глицерина, диметилсульфоксида и соответствующих смесей;

ii) первый раствор, полученный на стадии i), нагревают до температуры в диапазоне от 90 до 110°C;

iii) гомогенный раствор, полученный на стадии ii), охлаждают до температуры в диапазоне от 50 до 30°C;

iv) готовят второй раствор по меньшей мере одной загущающей добавки, выбранной из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, с использованием растворителя, выбранного из группы, состоящей из воды, этиленгликоля, глицерина, диметилсульфоксида и соответствующих смесей;

v) второй раствор, полученный на стадии iv), нагревают при температуре в диапазоне от 90 до 120°C;

vi) смешивают первый раствор с раствором, полученным на стадии v), при 45°C;

vii) охлаждают гомогенный раствор, полученный на стадии vi), до температуры в диапазоне от 30 до 20°C и воздействуют на него циклами охлаждения от температуры окружающей среды до -18°C;

viii) добавляют по меньшей мере одну пластифицирующую добавку к раствору со стадии vii) с получением таким образом гомогенного раствора материала;

ix) обязательно удаляют растворитель и получают желаемый активный материал,

при этом размер частиц указанного по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм.

Стадии iv) и v) необязательно можно повторять перед стадией (vi) смешивания для получения третьего или более растворов с введением дополнительной загущающей добавки, выбранной из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди.

Необязательные добавки, такие как казеин, можно вводить в любой из растворов, упомянутых в способе выше.

Способ по настоящему изобретению позволяет получать активный материал, имеющий вязкость в диапазоне от 5000 до 100000 сП, предпочтительно от 5000 до 40000 сП, более предпочтительно от 10000 до 20000 сП, измеренную с использованием ротационного вискозиметра Viscotester VTR5 при 20 об/мин и $T=25^{\circ}\text{C}$.

Другой вариант осуществления данного изобретения относится к генератору электрической энергии (EPG), включающему по меньшей мере два электрода, размещенных на подходящем расстоянии друг от друга. Генератор EPG включает активный материал по изобретению, расположенный между указанными по меньшей мере двумя электродами.

Активный материал и/или соединения на основе кислорода могут быть размещены на по меньшей мере одном электроде любым подходящим способом нанесения, известным в данной области техники, например с использованием ножевого устройства, электрофореза, нанесения покрытия методом центрифугирования, чернильной печати, золь-гелевым способом, термическим распылением, набрызгиванием, с использованием плазмы и любых физических или химических способов осаждения паров.

Электроды изготовлены из металлов, сплавов и/или материалов на основе углерода, подобных графиту. Толщина электродов предпочтительно находится в диапазоне от 0,1 до 3000 мкм, более предпочтительно от 50 до 1000 мкм, еще предпочтительнее от 300 до 600 мкм. В предпочтительном варианте осуществления генератора EPG по настоящему изобретению по меньшей мере два электрода изготовлены из Cu и Al предпочтительно в форме по существу параллельных пластин или фольги. В случае гибкого генератора EPG в качестве электродов можно рассматривать как самоподдерживающиеся гибкие материалы (из вышеперечисленных материалов), так и металлизированные полимеры.

В предпочтительном варианте осуществления генератора EPG 1, схематически изображенного на фиг. 1, по меньшей мере два электрода имеют форму пластин. Две пластины 10 расположены по существу параллельно друг другу так, что они задают промежуток, заполненный активным материалом 20 по изобретению в соответствии с "сэндвичевой структурой". Расстояние между пластинами 10 непосредственно зависит от желаемой толщины подлежащего нанесению активного материала.

Форма электродов не ограничивается. Например, в альтернативном варианте осуществления генератор EPG мог бы включать два коаксиальных цилиндрических электрода, которые ограничивают кольцевое пространство, заполненное активным материалом по изобретению. Согласно изобретению генератор EPG мог бы включать больше двух электродов, при этом два соседних электрода ограничивают промежуток, заполненный активным материалом.

Согласно предпочтительному варианту осуществления по меньшей мере два электрода изготовлены из разных материалов, предпочтительно из Cu и Al. По меньшей мере два электрода предпочтительно подвергаются очистке и травлению перед использованием в генераторе электрической энергии по изобретению.

Активный материал предпочтительно наносят на электрод путем осаждения активного материала слоем толщиной от 100 нм до 5 мм. К настоящему моменту наилучшие результаты с использованием нагрузки 100 Ом наблюдали при толщине 2 мм. С другой стороны, оптимальная толщина меняется в зависимости от энергии, требуемой от устройства.

Активный материал можно наносить на поверхность электрода с использованием ножевого устройства или аналогичным способом. Сразу же после комплектования генератора активным материалом, заключенным между по меньшей мере двух электродов, генератор EPG предпочтительно подвергают операции нагрева, более предпочтительно при температуре около 80°C , с целью получения твердой сэндвичевой структуры.

Дополнительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к модулю генератора энергии (PGM), включающему множество генераторов EPG, соединенных последовательно или параллельно. В связи с этим на фиг. 1A показана цепь, включающая модуль PGM, в котором два генератора EPG соединены параллельно, в то время как на фиг. 1B представлена цепь, включающая модуль PGM, имеющий два генератора EPG, соединенных последовательно. Обе цепи фиг. 1A и 1B включают сопротивление нагрузки R_L . Напряжение относительно модуля PGM можно отслеживать, например, при подсоединении гальваностата параллельно сопротивлению нагрузки R_L .

В рамках еще одного дополнительного варианта осуществления изобретения авторы настоящего изобретения полагают, что предлагаемый активный материал можно обоснованно включать в состав смеси общепринятых активных материалов, предназначенных для изготовления традиционно используемых конденсаторов.

С учетом вышесказанного, еще один вариант осуществления настоящего изобретения касается применения активного материала по изобретению для изготовления конденсаторов.

С точки зрения свойств, демонстрируемых активным материалом по изобретению, еще один допол-

нительный вариант осуществления настоящего изобретения относится к применению активного материала в качестве диэлектрического материала.

Как будет видно из следующей ниже экспериментальной части, генератор EPG по изобретению способен вырабатывать ток сразу же после его сборки, таким образом, представляя собой устройство, отличающееся от традиционного конденсатора. Кроме того, неожиданно оказалось, что показатели генератора EPG изобретения сильно зависят от температуры, т.е. разность потенциалов увеличивается с температурой. В частности, по сравнению с традиционными генераторами энергии предшествующего уровня техники генератор EPG по изобретению не требует градиента температур. Действительно генератор электрической энергии по изобретению способен преобразовывать часть тепловой энергии в электрическую энергию даже в изотермических условиях. Более конкретно и предпочтительно ток, выдаваемый генератором электрической энергии по изобретению, увеличивался с множителем 6-10 при повышении температуры от 20 до 80°C.

Кроме того, как тоже будет видно из следующей ниже экспериментальной части, генератор EPG способен питать конденсатор, включенный в подходящую электрическую цепь. В частности, такая цепь включает в себя генератор EPG по изобретению, конденсатор, резистор и переключатель.

В первом состоянии переключатель соединяет упомянутый конденсатор последовательно с указанным генератором EPG так, чтобы зарядить конденсатор до равновесного напряжения. Когда переключатель находится во втором состоянии, он соединяет конденсатор последовательно с резистором для разрядки конденсатора. В последнем состоянии генератор EPG электрически изолирован. Когда переключатель возвращается в первое состояние, генератор EPG готов снова заряжать конденсатор для последующего цикла зарядки-разрядки.

Предпочтительно, чтобы в упомянутой выше электрической цепи генератор EPG можно было заменять модулем PGM.

Настоящее изобретение далее будет проиллюстрировано некоторыми неограничивающими примерами активного материала и генератора электрической энергии по изобретению.

Примеры

Пример 1. Получение активного материала по изобретению.

С целью получения активного материала использовали следующие ниже компоненты в соответствующих количествах, указанных в приведенной далее табл. 1. Размер частиц соединений на основе кислорода (MgO, ZnO, ZrO₂) характеризовался средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм, предпочтительно в диапазоне 1-10 мкм, более предпочтительно 2-5 мкм, как предлагается фирмой Sigma-Aldrich. Получение осуществляли с использованием всех упомянутых выше диапазонов среднего диаметра частиц и в соответствии с одной и той же процедурой.

Таблица 1

Компоненты		Количество
1. Деминерализованная H ₂ O		60-90% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
2. MgO	Кислородсодержащее соединение	5-20% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
3. ZnO	Кислородсодержащее соединение	1-7% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
4. ZrO ₂	Кислородсодержащее соединение	0,1-5% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
5. Агар-агар	Загущающая добавка	0,1-3,5% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
6. Ксантановая камедь	Загущающая добавка	0,1-2% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
7. Метилцеллюлоза	Загущающая добавка	0,1-2% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
8. Силикон	Пластифицирующая добавка	20-60% мас. по отношению к общей массе гелеобразного материала, полученного после стадии d)

В химический стакан наливали деминерализованную воду и устанавливали перемешивание со скоростью в диапазоне от 200 до 400 об/мин. Используемая мешалка представляла собой устройство "AREX 630W" фирмы VELS SCIENTIFICA. В химический стакан последовательно добавляли MgO, ZnO и ZrO₂ с периодом ожидания 5 мин после добавления каждого компонента. Получали конечный однородный водный раствор. Затем раствор нагревали до температуры в диапазоне от 80 до 90°C. Одновременно добавляли компоненты: агар-агар, ксантановую камедь и метилцеллюлозу и продолжали перемешивание вручную до получения однородного раствора. Затем последний оставляли охлаждаться до температуры окружающей среды при Т в диапазоне от 15 до 30°C при перемешивании вручную. Получали гелеобразный материал. Затем добавляли силикон и перемешивали продукт вручную до образования однородного активного материала.

Не связывая себя какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что флюсование с использованием различных выбранных газообразных частиц в ходе процедуры смешивания могло по-

вышать конечные характеристики получаемого таким образом генератора EPG по показателю напряжения НРЦ в ряду N₂>Воздух (влажный)>Воздух (сухой)>O₂ (сухой)>CO₂ (сухой).

Пример 2. Получение активного материала по изобретению.

С целью получения активного материала использовали следующие ниже компоненты в соответствующих количествах, указанных в приведенной далее табл. 2. Размер частиц соединений на основе кислорода (MgO, ZnO, ZrO₂) характеризовался средним диаметром в диапазоне 10-200 нм, предпочтительно в диапазоне 15-100 нм, более предпочтительно 20-40 нм, как предлагается фирмой US Research Nanomaterials, Inc. Получение осуществляли с использованием всех упомянутых выше диапазонов среднего диаметра частиц и в соответствии с одной и той же процедурой.

Таблица 2

Компоненты		Количество
1. Деминерализованная H ₂ O		60-90% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
2. MgO	Кислородсодержащее соединение	5-20% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
3. ZnO	Кислородсодержащее соединение	1-7% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
4. ZrO ₂	Кислородсодержащее соединение	0,1-5% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
5. Агар-агар	Загущающая добавка	0,1-3,5% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
6. Ксантановая камедь	Загущающая добавка	0,1-2% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
7. Метилцеллюлоза	Загущающая добавка	0,1-2% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
8. Силикон	Пластифицирующая добавка	20-60% мас. по отношению к общей массе гелеобразного материала, полученного после стадии d)

В химический стакан наливали деминерализованную воду и устанавливали перемешивание со скоростью в диапазоне от 200 до 400 об/мин. Используемая мешалка представляла собой устройство "AREX 630W" фирмы VELP SCIENTIFICA. В химический стакан последовательно добавляли MgO, ZnO и ZrO₂ с периодом ожидания 5 мин после добавления каждого компонента. Получали конечный однородный водный раствор. Затем раствор нагревали до температуры в диапазоне от 80 до 90°C. Одновременно добавляли компоненты: агар-агар, ксантановую камедь и метилцеллюлозу и продолжали перемешивание вручную до получения однородного раствора. Затем последний оставляли охлаждаться до температуры окружающей среды при T в диапазоне от 15 до 30°C при перемешивании вручную. Получали гелеобразный материал. Затем добавляли силикон и перемешивали продукт вручную до образования однородного активного материала.

Не связывая себя какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что флюсование с использованием различных выбранных газообразных частиц в ходе процедуры смешивания могло повышать конечные характеристики получаемого таким образом генератора EPG по показателю напряжения НРЦ в ряду N₂>Воздух (влажный)>Воздух (сухой)>O₂ (сухой)>CO₂ (сухой).

Пример 3. Получение активного материала по изобретению и изготовление генератора электрической энергии (EPG).

С целью получения активного материала использовали следующие ниже компоненты в соответствующих количествах, указанных в приведенной далее табл. 3.

Порошок MgO характеризовался средним диаметром частиц от 10 нм до 40 мкм, предпочтительно в диапазоне 1-10 мкм, более предпочтительно 2-5 мкм, как предлагается фирмой Sigma-Aldrich. Получение осуществляли с использованием всех упомянутых выше диапазонов среднего диаметра частиц и в соответствии с одной и той же процедурой.

Таблица 3

Компоненты		Количество
1. Деминерализованная H ₂ O		60-90% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
2. MgO	Кислородсодержащее соединение	3-20% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
3. Казеин	Присадка для координирования воды	0,1-20% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
4. Аравийская камедь	Загущающая добавка	0,1-5% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7

5. Агар-агар	Загущающая добавка	0,1-8% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
6. Ксантановая камедь	Загущающая добавка	0,1-4% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
7. Метилцеллюлоза	Загущающая добавка	0,1-4% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
8. Силикон	Пластифицирующая добавка	20-60% мас. по отношению к общей массе гелеобразного материала

Далее в настоящем документе приводится подробное описание процедуры выполнения операций с учетом промежуточного количества каждого химического вещества, приведенного в табл. 3.

Раствор 1 готовили с использованием ингредиентов, указанных в следующей ниже табл. 4.

Таблица 4

Ингредиенты раствора 1

Химическое вещество	Количество [г]
MgO	150
Казеин	150
Деминерализованная вода	1500

MgO и казеин, указанные в табл. 4, смешивали при температуре окружающей среды до достижения однородного распределения двух веществ в твердом состоянии. После этого добавляли деминерализованную воду и нагревали раствор до 100°C в течение периода времени, варьирующегося от 20 до 40 мин. В ходе указанной процедуры раствор перемешивали для обеспечения полной и надлежащей гомогенизации. По достижении температуры 100°C раствор поддерживали при данной температуре в течение 5-10 мин. Затем раствор постепенно охлаждали до 40°C.

Раствор 2 готовили с использованием ингредиентов, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Ингредиенты раствора 2

Химическое вещество	Количество [г]
Камедь аравийская	50
Деминерализованная вода	500

Раствор 2 нагревали до 120°C, пока аравийская камедь полностью не растворялась. После этого раствор охлаждали до 90°C для добавления агар-агара. Получали раствор 2b, ингредиенты которого приведены в табл. 6.

Таблица 6

Ингредиенты раствора 2b

Химическое вещество	Количество [г]
Камедь аравийская	50
Деминерализованная вода	500
Агар-агар	100

Затем раствор 1, находящийся при 40°C, смешивали с раствором 2b, находящимся при 90°C, получая таким образом раствор 3 (ингредиенты которого приведены в табл. 7).

Таблица 7

Ингредиенты раствора 3

Химическое вещество	Температура [°C]
Раствор 1	40
Раствор 2b	90

Раствор 3 перемешивали с целью смешивания двух растворов надлежащим образом. Указанную смесь поддерживали при температуре 45°C с целью исключения явлений гелеобразования.

К раствору 3 добавляли метилцеллюлозу и ксантановую камедь, получая таким образом раствор 4, ингредиенты которого приведены в табл. 8a.

Таблица 8a

Ингредиенты раствора 4

Химическое вещество	Количество [г]
MgO	150
Казеин	150
Деминерализованная вода	2000
Камедь аравийская	50
Агар-агар	100
Метилцеллюлоза	30
Ксантановая камедь	20

Указанный раствор 4 перемешивали минимум в течение 15 мин. После этого раствор 4 охлаждали до температуры окружающей среды в течение минимального периода времени, равного 4 ч, устраняя таким образом воздействие перемешивания любого рода.

Сразу по достижении температуры 25°C раствор 4 подвергали воздействию циклов охлаждения, начиная от температуры окружающей среды и до -18°C. Немедленно по достижении указанной температуры раствор 4 стабилизировали и поддерживали при 4°C. После этого раствор 4 взвешивали и добавляли

силикон в количестве 50% от массы раствора, а также осуществляли перемешивание вручную с целью достижения однородного распределения пластификатора. Получали раствор 5, описанный в табл. 8b.

Таблица 8b

Ингредиенты раствора 5

Химическое вещество	Количество [г]
MgO	150
Казеин	150
Деминерализованная вода	2000
Камедь аравийская	50
Агар-агар	100
Метилцеллюлоза	30
Ксантановая камедь	20
Силикон	1250

Раствор 5 использовали непосредственно для изготовления генератора электрической энергии.

В химический стакан, содержащий раствор 5 (табл. 8b), погружали две алюминиевые пластины (10×10 см) на расстоянии 1 см между ними. Пластины подсоединяли к генератору мощностью 150 Вт, который подает напряжение 30 В. Приложенную разность потенциалов поддерживали до тех пор, пока ток не достигал значения ниже 30% исходной величины (5 А в идеальном случае), после чего генератор отключали. Указанная процедура позволяла получать равномерный и однородный слой активного материала на алюминиевой пластине, соединенной с положительным полюсом. После этого указанную пластину охлаждали до -18°C в течение 1 ч, а затем поддерживали при 4°C в течение 1 ч.

С целью удаления остаточной воды пластину нагревали в печи при 80°C. После осуществления данной стадии компоновали генератор EPG путем добавления медной пластины к алюминиевой пластине, обработанной, как описано выше. Поддерживая генератор EPG при температуре окружающей среды, воздействовали на него небольшим давлением с целью способствования адгезии между каждой из пластин и активным материалом.

Ту же процедуру изготовления выполняли с использованием порошков из наночастиц оксидов со средним диаметром в диапазоне 10-200 нм, предпочтительно в диапазоне 15-100 нм, более предпочтительно 20-40 нм, как предлагается фирмой US Research Nanomaterials, Inc.

Не связывая себя какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что флюсование с использованием различных выбранных газообразных частиц в ходе процедуры смешивания могло повысить конечные характеристики получаемого таким образом генератора EPG по показателю напряжения НРЦ в ряду N₂>Воздух (влажный)>Воздух (сухой)>O₂ (сухой)>CO₂ (сухой).

Пример 4. Получение активного материала изобретения и изготовление генератора электрической энергии (EPG).

С целью получения сухого активного материала использовали следующие ниже компоненты в соответственных количествах, указанных в приведенной далее табл. 9.

Порошок MgO характеризовался средним диаметром частиц от 10 нм до 40 мкм, предпочтительно в диапазоне 1-10 мкм, более предпочтительно 2-5 мкм, как предлагается фирмой Sigma-Aldrich. Получение осуществляли с использованием всех упомянутых выше диапазонов среднего диаметра частиц и в соответствии с одной и той же процедурой.

Таблица 9

Ингредиенты примера 3

Компоненты		Количество
1. Деминерализованная H ₂ O		60-90% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
2. MgO	Кислородсодержащее соединение	4-20% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
3. Казеин	Присадка для координирования воды	0,1-20% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
4. Камедь аравийская	Загущающая добавка	0,1-5% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
5. Агар-агар	Загущающая добавка	0,1-8% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
6. Ксантановая камедь	Загущающая добавка	0,1-4% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
7. Метилцеллюлоза	Загущающая добавка	0,1-4% мас. по отношению к общей массе компонентов 1-7
8. Карнаубский воск	Пластифицирующая добавка	15-50% мас. по отношению к общей массе гелеобразного материала

Далее в настоящем документе приводится подробное описание процедуры выполнения операций с учетом промежуточного количества каждого химического вещества, приведенного в таблице.

Раствор 1 готовили с использованием ингредиентов, указанных в табл. 10.

Таблица 10

Ингредиенты раствора 1

Химическое вещество	Количество [г]
MgO	150
Казеин	150
Деминерализованная вода	1500

MgO и казеин смешивали при температуре окружающей среды до достижения однородного распределения двух веществ в твердом состоянии. Затем добавляли деминерализованную воду и нагревали раствор до 100°C в течение периода времени, варьирующегося от 20 до 40 мин. В ходе указанной процедуры раствор перемешивали для обеспечения полной и надлежащей гомогенизации. По достижении температуры 100°C раствор поддерживали при данной температуре в течение 5-10 мин. Раствор постепенно охлаждали до 40°C.

Раствор 2 готовили с использованием ингредиентов, приведенных в табл. 11.

Таблица 11

Ингредиенты раствора 2

Химическое вещество	Количество [г]
Аравийская камедь	50
Деминерализованная вода	500

Раствор 2 нагревали до 120°C, пока аравийская камедь полностью не растворялась. После этого раствор охлаждали до 90° для добавления агар-агара. Таким образом получали раствор 2b, указанный в табл. 12.

Таблица 12

Ингредиенты раствора 2b

Химическое вещество	Количество [г]
Камедь аравийская	50
Деминерализованная вода	500
Агар-агар	100

Раствор 1, находящийся при 40°C, смешивали с раствором 2b, находящимся при 90°C, получая таким образом раствор 3 (указанный в табл. 13).

Таблица 13

Ингредиенты раствора 3

Химическое вещество	Температура [°C]
Раствор 1	40
Раствор 2b	90

Раствор 3 перемешивали с целью смешивания двух растворов надлежащим образом. Указанную смесь поддерживали при температуре 45°C с целью исключения явлений гелеобразования.

Затем к раствору 3 добавляли метилцеллюлозу и ксантановую камедь, получая таким образом раствор 4.

Таблица 14

Ингредиенты раствора 4

Химическое вещество	Количество [г]
MgO	150
Казеин	150
Деминерализованная вода	2000
Камедь аравийская	50
Агар-агар	100
Метилцеллюлоза	30
Ксантановая камедь	20

Раствор 4 (указанный в табл. 14) перемешивали минимум в течение 15 мин. После этого раствор 4 охлаждали до температуры окружающей среды в течение минимального периода времени, равного 4 ч, устраняя воздействие перемешивания любого рода.

Сразу по достижении температуры 25°C раствор 4 подвергали воздействию циклов охлаждения, начиная от температуры окружающей среды и до -18°C. По достижении указанной температуры раствор 4 стабилизировали и поддерживали при 4°C. После этого раствор 4 поддерживали при температуре окружающей среды в течение 24 ч.

Для получения раствора 5 (табл. 15) к раствору 4 при температуре окружающей среды добавляли раздробленный надлежащим образом карнаубский воск в количестве 25 мас.% по отношению к массе раствора 4.

Таблица 15

Ингредиенты раствора 5

Химическое вещество	Количество [г]
MgO	150
Казеин	150
Деминерализованная вода	2000
Камедь аравийская	50
Агар-агар	100
Метилцеллюлоза	30
Ксантановая камедь	20
Карнаубский воск	625

Раствор 5 (табл. 15) нагревали до 78°C путем перемешивания и с использованием ультразвука. Как только раствор становился гомогенным, раствор 6 наливали на алюминиевую пластину, тоже нагреваемую при 78°C. После осуществления данной стадии алюминиевую пластину погружали в химический стакан, содержащий диметилсульфоксид (ДМСО), с целью удаления остающейся воды.

Поддерживая постоянную температуру 78°C, компоновали генератор EPG, приводя медную пластину в контакт с активным материалом.

На данной ступени к генератору EPG прилагали разность потенциалов, равную 30 В, в течение разных периодов времени в зависимости от температуры:

- 5 мин при T=78°C;
- 5 мин при T=70°C;
- 10 мин при T=60°C;
- 10 мин при T=50°C;
- 10 мин при T=40°C;
- 30 мин при T=30°C;
- 10 мин при T=25°C;
- 30 мин при T=-18°C.

Ту же процедуру изготовления выполняли с использованием порошков из наночастиц оксидов со средним диаметром в диапазоне 10-200 нм, предпочтительно в диапазоне 15-100 нм, более предпочтительно 20-40 нм, как предлагается фирмой US Research Nanomaterials, Inc. Изготовление осуществляли с использованием всех упомянутых выше диапазонов среднего диаметра частиц и в соответствии с одной и той же процедурой.

Не связывая себя какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что флюсование с использованием различных выбранных газообразных частиц в ходе процедуры смешивания могло повысить конечные характеристики получаемого таким образом генератора EPG по показателю напряжения НРЦ в ряду N₂>Воздух (влажный)>Воздух (сухой)>O₂ (сухой)>CO₂ (сухой).

Пример 5. Компоновка генератора электрической энергии с двумя электродами.

Два квадратных электрода, изготовленные из Cu и Al соответственно и имеющие одинаковую площадь (около 25 см²), подвергали очистке и травлению с целью использования для получения генератора электрической энергии. Затем активный материал, полученный в примере 1 с использованием порошков оксидов со средним диаметром частиц 2-5 мкм, наносили на поверхность Cu-электрода с использованием ножевого устройства. Толщина активного материала составляла около 2 мм, а электрод из Al размещали поверх нанесенного активного материала, параллельно Cu-электроду. Два электрода слегка прижимали друг к другу, обеспечивая равномерный контакт активного материала с их собственной поверхностью. Продукт, полученный таким образом, обжигали в течение 20 мин при 80°C с целью высушивания активного материала, получая при этом твердый генератор электрической энергии. Затем генератор по изобретению, полученный таким образом, хранили при температуре от 15 до 18°C в течение периода времени, составляющего 12-24 ч, перед его испытанием.

Процесс обжига осуществляли для удаления избыточной воды, но в то же время обеспечивая присутствие воды в виде абсорбированной координационной воды в количестве по меньшей мере 1% в расчете на общую массу активного материала.

Пример 6. Определение электрических характеристик генератора электрической энергии.

Электрические характеристики генератора EPG из примера 5 определяли с использованием потенциостата/гальваностата AMEL2553. Электрическая цепь представлена на фиг. 2.

На основе фиг. 2 показано, что EPG представляет собой генератор, подающий ток, связанный с его собственным внутренним сопротивлением (R_i). Последнее обычно определяется как соотношение между разностью потенциалов разомкнутой цепи и током короткого замыкания. Сопротивление нагрузки (R_L) было соединено последовательно с генератором электрической энергии из примера 5. Напряжение отслеживали посредством присоединения гальваностата параллельно сопротивлению нагрузки. Сопротивление источника (R_i) сильно зависит от компонентов активного материала. Внутреннее сопротивление измеряли в соответствии с "процедурой делителя напряжения": к генератору EPG прилагали различные сопротивления нагрузки до тех пор, пока по истечении нескольких минут не достигалась половинная

величина напряжения по отношению к напряжению разомкнутой цепи. Таким образом, "делитель напряжения" создается при помощи двух равных последовательных сопротивлений нагрузки, а именно внутреннего сопротивления (R_i) и сопротивления (R_L) нагрузки. С использованием указанной процедуры оценили, что внутреннее сопротивление (R_i) составляло от 1 до 100 кОм. Сопротивление R_{epg} , измеренное между электродами, имело среднее значение 1,2-1,6 МОм. В результате было установлено, что активный материал имел низкую проводимость. Генератор электрической энергии характеризовали путем проведения потенциометрического анализа при установлении нулевого тока (напряжение разомкнутой цепи). В противоположность этому при замыкании цепи ток протекал через сопротивление (R_L) нагрузки. Силу тока определяли исходя из величины измеренного напряжения, деленной на $R_L=100$ Ом.

Пример 7. Определение термических характеристик генератора электрической энергии.

Схему цепи, приведенную на фиг. 2, включающую генератор электрической энергии из примера 5, испытывали при температуре окружающей среды (18-20°C). Испытание заключалось в 5-минутном измерении напряжения разомкнутой цепи, за которым следовал двухчасовой период при замкнутой цепи.

Были получены кривые, приведенные на фиг. 3 и 4. Обращаясь к фиг. 3 и 4, можно видеть, что наблюдали три различные области:

1) первую область, характерную для состояния "разомкнутой цепи"; в такой области напряжение было постоянным, а среднее напряжение разомкнутой цепи (НРЦ), измеряемое для всех изготовленных генераторов EPG, перед испытанием составляло 1,2-1,4 В; ток не определялся (разомкнутая цепь);

2) вторую область, характерную для "перехода" между состоянием разомкнутой цепи и состоянием замкнутой цепи; как только цепь замыкалась, напряжение резко падало и постоянно снижалось во времени до достижения минимального значения (переходная область); в переходной области ток повышался до максимального значения (1-1,2 мА);

3) третью область, характерную для состояния "замкнутой цепи"; в третьей области ток, порождаемый генератором EPG, повышался со временем, хотя генератор EPG "разряжался", и стабилизировался при данном значении, т.е. $I=0,5-1$ мА.

Пример 8. Определение термических характеристик генератора электрической энергии.

Схему цепи, приведенную на фиг. 2, включающую генератор электрической энергии из примера 5, испытывали для определения температурной зависимости (20-90°C). Испытание состояло в нагревании генератора EPG с помощью нагревателя или путем погружения генератора электрической энергии в жидкость при перемешивании. Температуру отслеживали с использованием термографической камеры (серии FLIR Exx) или ртутного стеклянного термометра в случае нагревающей бани. В данном примере был выбран ртутный стеклянный термометр. Генератор электрической энергии нагревали до 90°C после того, как оставляли его под нагрузкой 100 Ом в течение 1 ч при 20°C с целью стабилизации тока. Были получены кривые, приведенные на фиг. 5 и 6.

По истечении 1 ч при 20°C под нагрузкой генератор EPG стабилизировался при значении около 0,57 мА; ток достигал величины около 3,5 мА при $T=90^\circ\text{C}$.

Схему цепи, приведенную на фиг. 2, включающую генератор электрической энергии из примера 5, испытывали в различных температурных условиях. Температуру постоянно отслеживали и получили кривую зависимости тока от температуры, приведенную на фиг. 7. Более точно кривая на фиг. 7 отражает значения тока, измеренные в различных температурных условиях для схемы цепи фиг. 2 в замкнутом состоянии.

Пример 9.

Генератор электрической энергии EPG, указанный в примере 5, компоновали при использовании электродов, изготовленных из одного и того же материала, а именно Cu-Cu. Использовали активную среду, как в примере 1, толщиной 2 мм. Площадь электродов составляла 9 см².

На фиг. 8 показан процесс изменения тока как функция температуры. Стоит отметить, что данное испытание также показало увеличение тока, порождаемого генератором EPG, с ростом температуры. Однако такое увеличение составляет порядка мкА, а не мА, как в примере 8.

Пример 10.

Генератор EPG, представленный в примере 5, компоновали с использованием электродов, имеющих более значительную площадь (1,5; 6,25; 25 и 100 см²). Порождаемый ток был пропорционален площади электрода: чем больше площадь, тем больший ток генерировался. На фиг. 9 представлена кривая показателей генератора EPG в зависимости от площади электродов. Прочие параметры генератора EPG (толщина, состав активной среды, материал электродов) сохранялись неизменными, как и в примере 5.

Пример 11.

Возможность работы с попеременной разрядкой оценили для генератора EPG, имеющего характерные свойства, как в примере 5, а именно толщину, активную среду, состав, материал электродов, площадь электродов, как в примере 5. На фиг. 10 непрерывная разрядка (кривая C1) сравнивается с попеременной разрядкой (кривая 30-30). Обе кривые относятся к испытываемому генератору EPG. Попеременная разрядка включает в себе 30 с работы и 30 с покоя. В период 30 с работы прилагают сопротивление внешней нагрузки и замыкают цепь. В период 30 с покоя цепь размыкают и удаляют сопротивление нагрузки. В обоих случаях (непрерывная и попеременная разрядка) прилагали сопротивление нагрузки 100

Ом. Оценку осуществляли, сравнивая и "периоды времени активной работы" (включенные состояния), и эффективные периоды времени каждого из испытаний. Выражение "включенное состояние" призвано указывать период работы, в течение которого прилагается сопротивление нагрузки. В конкретном случае данное состояние возникало циклически каждые 30 с. В течение следующих 30 с сопротивление нагрузки отсоединяли (выключенное состояние) от генератора EPG при помощи реле. Попеременную разрядку оценивали также для различных периодов времени включенного и выключенного состояния в диапазоне 2-60 с.

На фиг. 10 отражено, что характеристики (по показателю тока разрядки) значительно улучшались при попеременной разрядке. В течение фазы покоя генератор EPG частично проявляет эффект восстановления, а именно временного восстановления напряжения (V), когда сопротивление нагрузки не прилагается к генератору EPG. Стоит отметить, что в продолжение выключенного состояния можно прилагать напряжение и/или ток к электродам генератора EPG с тем, чтобы повышать напряжение, а следовательно, посредством этого ток разрядки. Такую процедуру можно использовать фактически после каждого испытания или в любое время, когда генератор EPG отсоединен от сопротивления нагрузки.

Пример 12.

Генератор EPG проявляет сильную чувствительность к рабочим условиям, например к окружающей среде. Оказывается, что присутствие воды и кислорода уменьшает срок службы генератора EPG. На генераторах EPG, изготовленных по примеру 5, были выполнены предварительные испытания с целью оценки требования надлежащей герметизации для продления срока службы устройства. Для этой цели генераторы EPG испытывали при помощи потенциостата/гальваностата AMEL2553. Испытание состояло в приложении тока разрядки силой 100 мкА; генераторы EPG разрядились от номинального напряжения до 0,8 В, за чем далее следовали 45 мин периода покоя при $I=0$ мкА для оценки восстановления. Изготовили два генератора EPG тем же способом, что и в примере 5, за исключением стадии герметизации, со стандартными размерами электродов 25 см². В первом случае генератор EPG не герметизировали, позволяя взаимодействовать с атмосферой; во втором случае генератор EPG полностью герметизировали путем погружения в силикон.

На фиг. 11 приведены кривые показателей EPG в зависимости от герметизации. В случае испытанных генераторов EPG наблюдается относительное увеличение срока службы, равное 400%; для герметизированного генератора EPG измерено более высокое напряжение НРЦ до приложения тока разрядки.

Важно отметить, что указанные испытания осуществляли на стандартной композиции, имеющей относительно высокое содержание воды. Предполагается, что влияние герметизации проявляется сильнее на оптимизированной композиции, содержащей пониженное количество воды. В дополнение к этому, ожидаются значительные улучшения в качестве герметизации.

Пример 13.

Размер частиц соединений на основе кислорода (MgO , ZnO , ZrO_2) оказывает влияние на общие показатели генератора EPG. Действительно, чем меньше размер частиц, тем больше площадь активной поверхности для данного объема материала. Влияние размера частиц исследовали, сравнивая показатели генераторов EPG в случае микрометрических и нанометрических частиц соединений на основе кислорода, полученных согласно составу, приведенному в примере 1 и примере 2 и в соответствии с процедурой примера 5; площадь электродов генератора EPG составляет 25 см². Для этой цели генераторы EPG испытывали при помощи потенциостата/гальваностата AMEL2553. Испытание состояло в приложении тока разрядки силой 100 мкА; генераторы EPG разрядились от номинального напряжения до 0,8 В, за чем далее следовали 45 мин периода покоя при $I=0$ мкА для оценки восстановления.

Использование наночастиц продлевает относительный срок службы генератора EPG более чем на 200% по отношению к микрометрической композиции. Наблюдали также более высокое напряжение НРЦ.

Пример 14.

Компоновка множественных генераторов EPG в соответствии с конкретными конфигурациями как в примере 5 в результате приводит к повышению мощности, вырабатываемой в большем объеме по меньшей мере на 10%. В рассматриваемом испытании ток измеряют с использованием мультиметра. В данном эксперименте рассматриваются десять генераторов EPG, соединенных последовательно. В первой конфигурации генераторы EPG размещены бок о бок; электроды разных генераторов EPG не находятся в физическом контакте, а соединены электрически посредством медного провода. Во второй конфигурации генераторы EPG сгруппированы, предпочтительно сохраняя соединительные провода, предпочтительно с приведением в контакт поверхности меди и алюминия соседних генераторов EPG. Последняя конфигурация продемонстрировала ток $I=15$ мА, тогда как в случае первой измерен ток $I=13$ мА.

Пример 15.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения продемонстрировано, что генератор EPG способен подавать ток, заряжая конденсатор C , включенный в соответствующую цепь. Как показано в цепи, изображенной на фиг. 12А, элемент соединен последовательно с конденсатором C при начальном напряжении $V_i=0$ В. "Элемент" может являться генератором EPG (как изображено на фиг. 2) или может представлять собой модуль PGM, а именно множество генераторов EPG, соединенных последовательно,

как изображено на фиг. 12А и 12В. Данный элемент соединен последовательно с конденсатором С при помощи переключателя SW в первом состоянии переключения. В ходе фазы зарядки (фиг. 12А) генератор EPG заряжает конденсатор до равновесного напряжения. Сразу после зарядки конденсатора С переключатель активируется (второе состояние переключения) для соединения конденсатора с произвольно выбранным резистором таким образом, чтобы разряжать конденсатор (фаза разрядки или "фаза покоя"); в данный период элемент изолирован электрически (фиг. 12В). Под термином "резистор", как правило, подразумевается электрический резистор, диод, их сочетание или любой электрический компонент, способный разряжать конденсатор С, когда переключатель SW находится в упомянутом втором состоянии переключения.

Энергию, запасаемую в конденсаторе С, вычисляют исходя из характеристик емкости и зарядного напряжения (V_c), измеренного при помощи мультиметра; на данной установке используют электрохимический конденсатор. В одном из выполненных испытаний временной переключатель используют для попеременной зарядки конденсатора С и осуществления фазы покоя, во время которой элемент электрически изолирован, в данной фазе происходит восстановление элемента источника напряжения. В продолжение указанной фазы покоя (конфигурация В), когда конденсатор соединен последовательно с произвольно выбранным резистором (RL) с единственной целью его полной разрядки до начала следующего цикла зарядки, кривую разрядки конденсатора С отслеживают при помощи мультиметра.

Пример 16.

Возможность осуществления зарядки конденсатора, работающего в условиях попеременной разрядки, оценили для модуля PGM (модуля генератора энергии), сконфигурированного в соответствии с материалами и способами, изложенными в примере 5.

На фиг. 12А и 12В приведена электрическая цепь ЕС, при этом сопротивление нагрузки R_L , равное 150 кОм, и модуль PGM, заключающий в себе 15 генераторов EPG, соединены последовательно, что в результате приводит к достижению общего напряжения НРЦ, равного 15,3 В.

Попеременная разрядка включает в себе 10 мин работы (фаза зарядки) и 10 мин покоя (фаза покоя). Однако можно произвольно применять различные периоды времени состояний включения-выключения. В течение 10 мин работы цепь была замкнута и конденсатор заряжался модулем PGM. В течение 10 мин покоя цепь была разомкнута и конденсатор разряжался при помощи сопротивления. Выражение "включенное состояние" призвано указывать период работы, в течение которого конденсатор заряжался. В конкретном случае указанное состояние возникало циклически каждые 10 мин. В течение следующих 10 мин конденсатор отсоединяли (выключенное состояние) от модуля PGM и разряжали при помощи сопротивления R_L .

Указанный вид эксперимента осуществляли на конденсаторах емкостью 500 мкФ. На фиг. 13 отображены значения напряжения НРЦ для конденсатора непосредственно в начале выключенного состояния.

Данное испытание выполняли в течение 256 циклов, что в результате приводило к достижению среднего напряжения НРЦ, равного 13,3 В. В табл. 16 обобщены значения мощности, подаваемой модулем PGM, состоящим из 15 последовательных генераторов EPG, а также плотностей энергии, рассчитанных с учетом эффективного времени работы, равного 42,6 ч.

Таблица 16

Значения мощности и плотности энергии для модуля PGM

Вт	Вт·ч	Вт·ч/л	Вт·ч/кг
7,4E-5	3,14E-3	8,61E-03	2,97E-03

Электрическую мощность (W) вычисляли с учетом энергии (E), требуемой для зарядки конденсатора емкостью (C) при данном напряжении (V) в пределах рассматриваемого периода времени (t), по общей формуле

$$W=E/t \text{ [Дж/с]}=[\text{Вт}]$$

При этом энергию вычисляли по формуле, принятой для конденсатора с параллельными пластинами,

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

Результаты измерений приведены также с учетом энергии (Вт·ч), так как она подавалась при постоянной скорости в течение периода времени в часах (ч). Для вычисления плотности энергии (Вт·ч/л) и удельной энергии (Вт·ч/кг) использовали объем и массу модуля PGM, выраженные, соответственно, в литрах (л) и килограммах (кг): в случае указанных вычислений объем и масса относятся ко всему генератору EPG, заключающему в себе металлические электроды, а не только к активному материалу.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Генератор электрической энергии (EPG), включающий по меньшей мере первый электрод (11) и второй электрод (12), при этом генератор электрической энергии включает термоэлектрический активный материал между указанными электродами (11, 12), где термоэлектрический активный материал

включает по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение, выбранное из группы, состоящей из MgO , ZnO , ZrOCl_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 и TiO_2 , по меньшей мере одну загущающую добавку, выбранную из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди, метилцеллюлозы и аравийской камеди, и по меньшей мере одну пластифицирующую добавку, при этом размер частиц указанного по меньшей мере одного соединения на основе кислорода характеризуется средним диаметром в диапазоне от 10 нм до 40 мкм, причем, когда загущающая добавка представляет собой метилцеллюлозу, ее количество находится в диапазоне от 0,19 до 6,5% по отношению к общей массе активного материала.

2. Генератор электрической энергии (EPG) по п.1, в котором указанное по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение характеризуется средним диаметром частиц в диапазоне от 15 нм до 10 мкм, предпочтительно от 20 нм до 5 мкм.

3. Генератор электрической энергии (EPG) по п.2, в котором указанное по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение характеризуется средним диаметром частиц в диапазоне от 10 до 200 нм, предпочтительно в диапазоне 15-100 нм, более предпочтительно 20-40 нм.

4. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-3, в котором указанное по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение представляет собой MgO в количестве в диапазоне от 3 до 17%, предпочтительно 10%, по отношению к общей массе активного материала.

5. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-3, в котором указанное по меньшей мере одно кислородсодержащее соединение представляет собой ZnO или ZrO_2 .

6. Генератор электрической энергии (EPG) по п.5, в котором количество указанного по меньшей мере одного кислородсодержащего соединения находится в диапазоне от 0,7 до 10%, предпочтительно составляет 3,7% по отношению к общей массе активного материала.

7. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-6, в котором указанная по меньшей мере одна загущающая добавка выбрана из группы, состоящей из агар-агара, ксантановой камеди и метилцеллюлозы.

8. Генератор электрической энергии (EPG) по п.7, в котором количество указанной по меньшей мере одной загущающей добавки находится в диапазоне от 0,19 до 6,5%, предпочтительно составляет 0,84% по отношению к общей массе термоэлектрического активного материала.

9. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-8, в котором указанная по меньшей мере одна пластифицирующая добавка выбрана из группы, состоящей из силикона, силоксанов, карнаубского воска, нафталина, поливинилидендифторида (ПВДФ), парилена, политетрафторэтилена (ПТФЭ), фторированного этиленпропилена (ФЭП) и полидиметилсилоксана (ПДМС).

10. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-9, содержащий силикон в количестве в диапазоне от 5 до 40%, предпочтительно от 12,5 до 37,5%, более предпочтительно 33,3%, по отношению к общей массе активного материала.

11. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-3, который содержит MgO , ZnO , ZrOCl_2 , агар-агар, ксантановую камедь, метилцеллюлозу и силикон.

12. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-11, в котором упомянутые электроды изготовлены из разных материалов.

13. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-11, в котором упомянутые электроды изготовлены из одного и того же материала.

14. Генератор электрической энергии (EPG) по п.12, в котором указанный первый электрод (11) изготовлен из меди, а указанный второй электрод изготовлен из алюминия.

15. Генератор электрической энергии (EPG) по п.13, в котором упомянутые электроды изготовлены из меди.

16. Генератор электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-15, в котором упомянутые электроды изготовлены из материала, выбранного из группы, состоящей из металлов, сплавов и материалов на основе углерода.

17. Модуль генератора энергии (PGM), отличающийся тем, что он включает множество генераторов электрической энергии (EPG) по любому из пп.1-16, причем упомянутые генераторы соединены параллельно или последовательно.

18. Модуль генератора энергии (PGM) по п.17, в котором при последовательном соединении упомянутых генераторов EPG электроды разных генераторов EPG электрически соединены токопроводящим проводом.

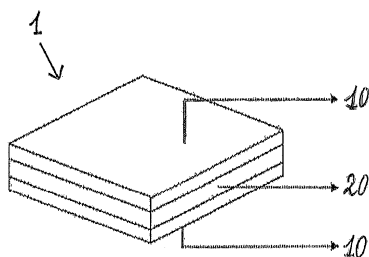
19. Модуль генератора энергии (PGM) по п.17, в котором при последовательном соединении упомянутых генераторов EPG они сгруппированы так, что поверхность электрода первого генератора EPG находится в контакте с поверхностью второго генератора EPG.

20. Электрическая цепь (EC), включающая генератор EPG по любому из пп.1-16, где указанная цепь (EC) также включает конденсатор (C), резистор (R_L) и переключатель (SW), в которой

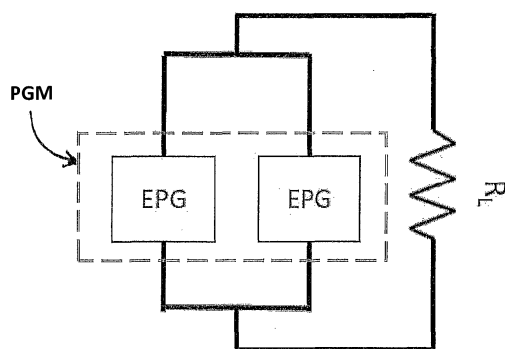
в первом состоянии указанный переключатель (SW) соединяет упомянутый конденсатор (C) последовательно с указанным генератором EPG; и

во втором состоянии указанный переключатель (SW) соединяет упомянутый конденсатор (C) последовательно с указанным резистором (R_L).

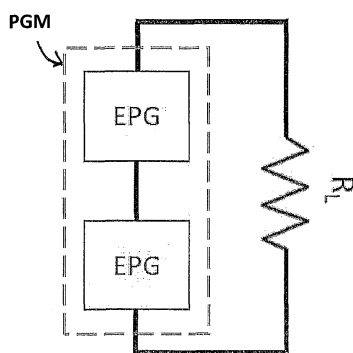
21. Электрическая цепь (ЕС), включающая в себя модуль PGM по любому из пп.17-19, причем указанная цепь (ЕС) также включает конденсатор (C), резистор (R_L) и переключатель (SW), в которой
 в первом состоянии указанный переключатель (SW) соединяет упомянутый конденсатор (C) последовательно с указанным модулем PGM; и
 во втором состоянии указанный переключатель (SW) соединяет упомянутый конденсатор (C) последовательно с указанным резистором (R_L).



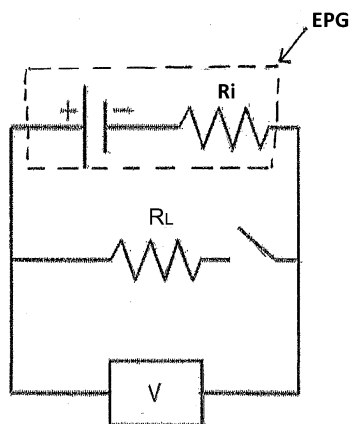
Фиг. 1



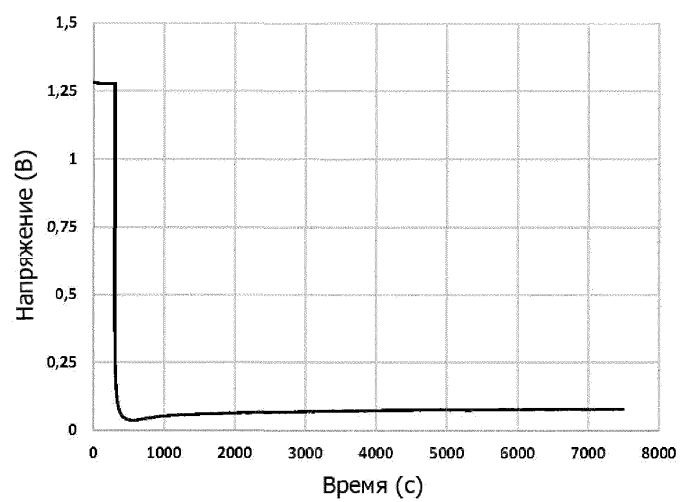
Фиг. 1A



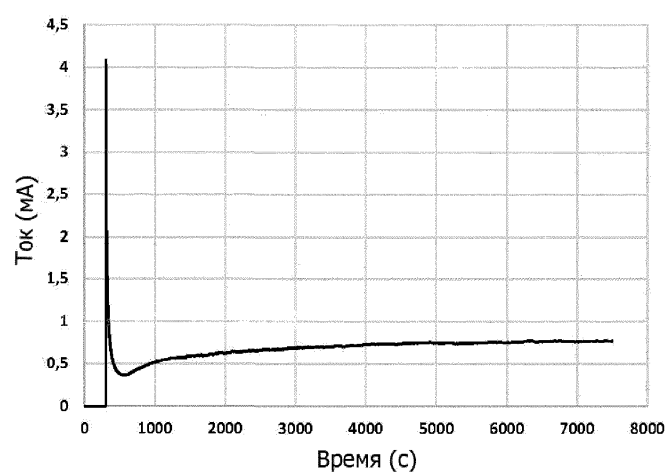
Фиг. 1B



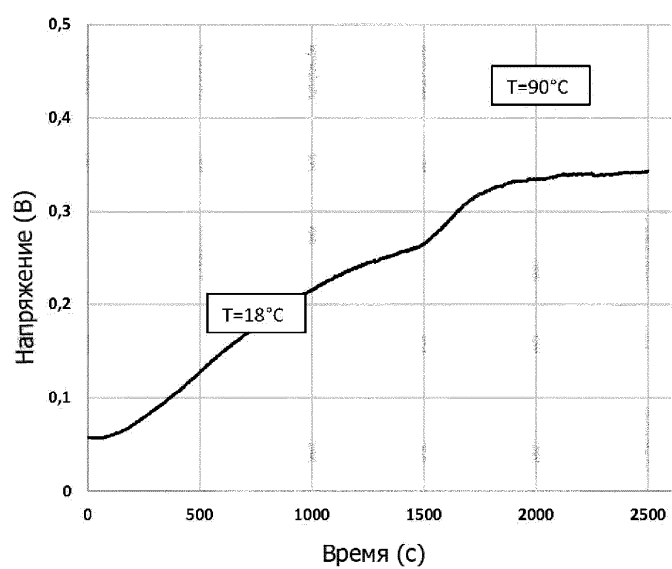
Фиг. 2



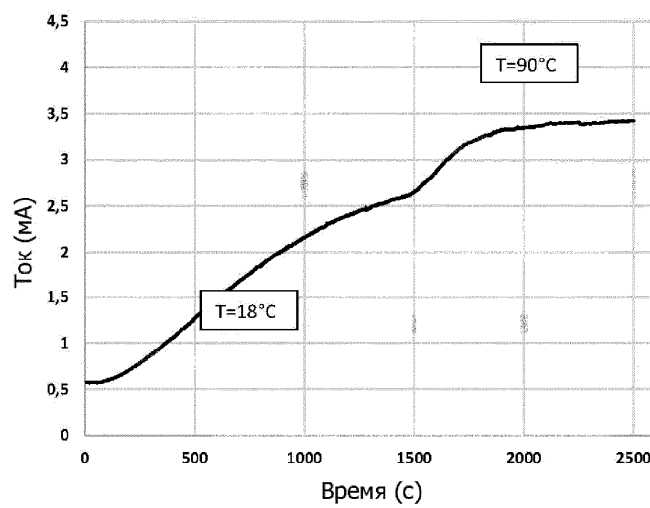
Фиг. 3



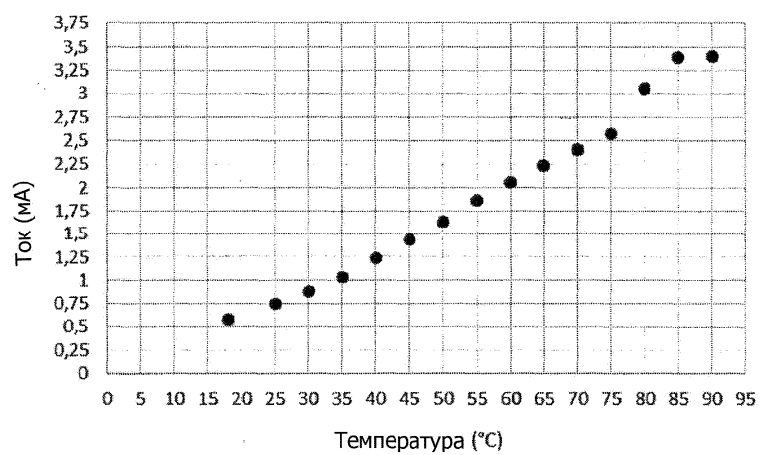
Фиг. 4



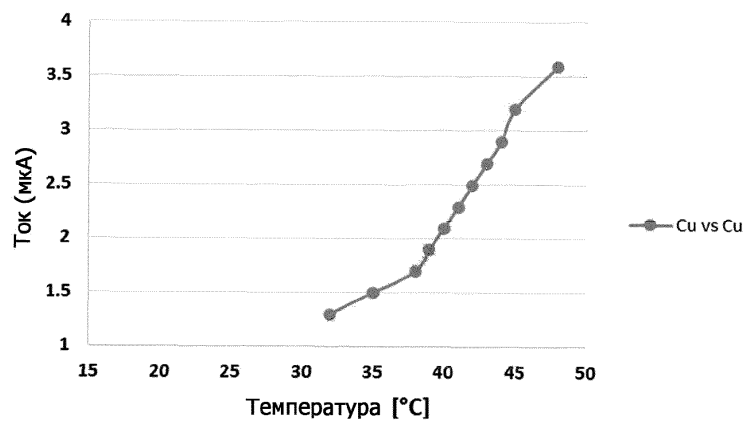
Фиг. 5



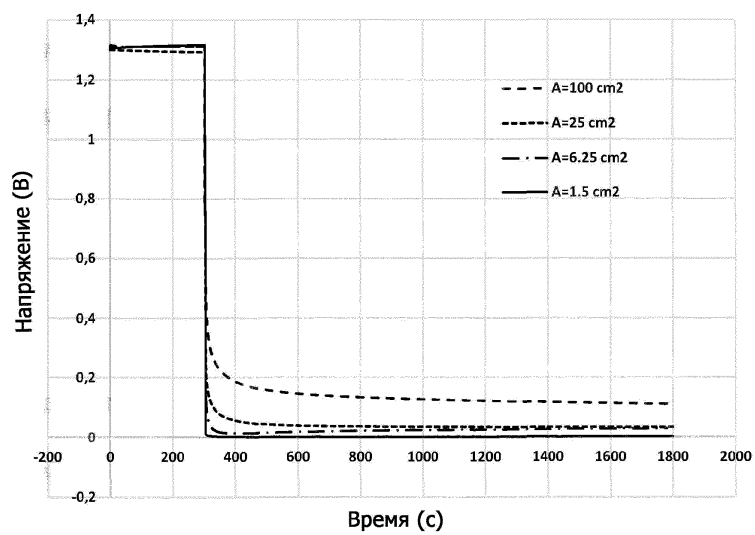
Фиг. 6



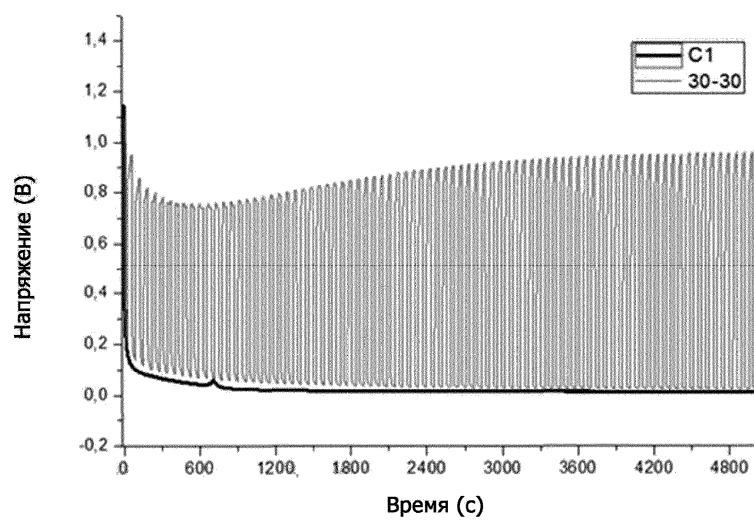
Фиг. 7



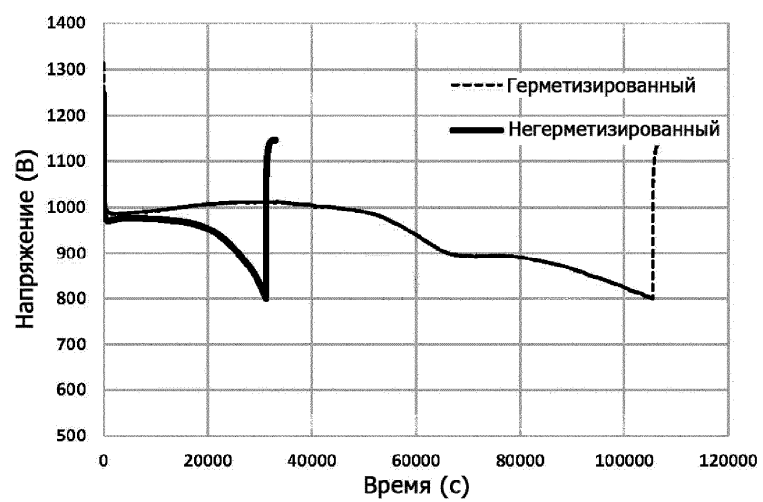
Фиг. 8



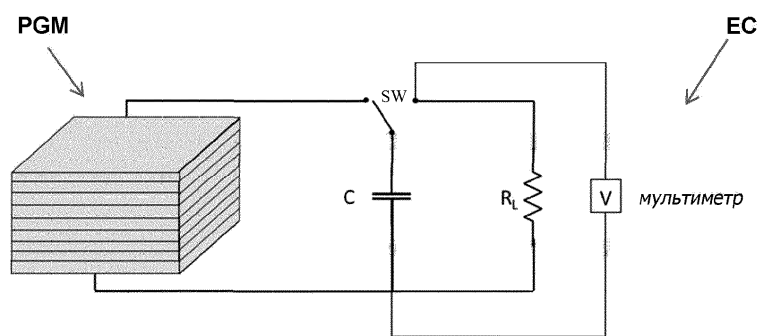
Фиг. 9



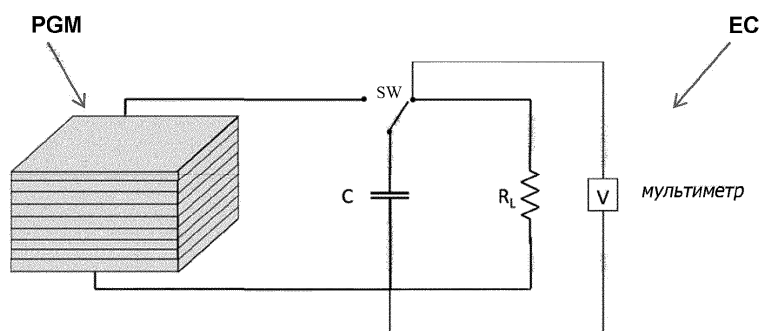
Фиг. 10



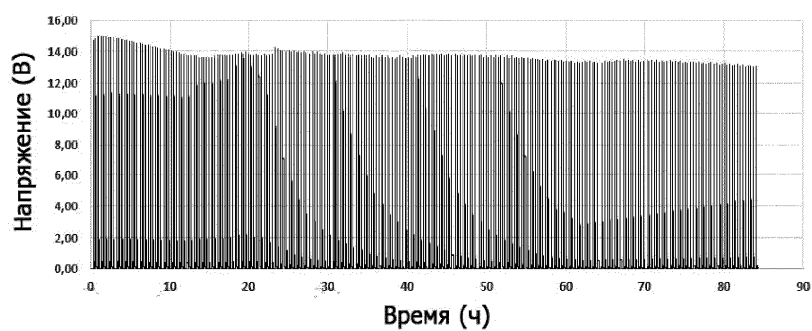
Фиг. 11



Фиг. 12А



Фиг. 12В



Фиг. 13



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2