

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00433

(22) Data de depozit: 14/06/2018

(41) Data publicării cererii:
30/03/2020 BOPI nr. 3/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• TEIȘANU ARISTOFAN ALEXANDRU,
STR.PĂDURIOIU NR.3, BL.B25, SC.1, AP.1,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• IORDOC MIHAI NICOLAE,
ALEEA TERASEI NR.4, BL.E 2, SC.2, ET.1,
AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• RIMBU GIMI AURELIAN,
STR.CORNEL ȚĂRANU, NR.3,
SAȚ TÂNCĂBEȘTI, COMUNA SNAGOV, IF,
RO;
• PRIOTEASA PAULA IONELA,
STR. DOROBANȚI NR. 43,
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO

(54) ACUMULATOR DE TIP REDOX FLOW CU ELECTROZI
DISTRIBUIȚI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un acumulator de tip redox flow cu electrozi distribuiți, destinat stocării de energie pentru aplicații în domeniul surselor regenerabile. Acumulatorul conform invenției este alcătuit din cinci celule redox flow (8, ...12), niște distribuitoare (1, 2) de admisie a electrolitului, care permit alimentarea în paralel astfel încât concentrația inițială a electrolitului este aceeași în toate celulele, niște distribuitoare (3, 4) de evacuare a electrolitului, un sistem (5) de asamblare a celulelor, niște punți de curent (6, 13, 14, 15) pentru inserierea celulelor, niște terminale de curent (7), fiecare celulă fiind alcătuită din niște rame prevăzute cu garnituri de etanșare, electrozii din compartimentul pozitiv, respectiv, negativ fiind confecționați din benzi de pâslă de grafit, separate prin spații libere, și fiind în contact, pe o față, cu colectorul de curent, iar pe cealaltă față, cu membrana separatoare.

Revendicări: 1
Figuri: 7

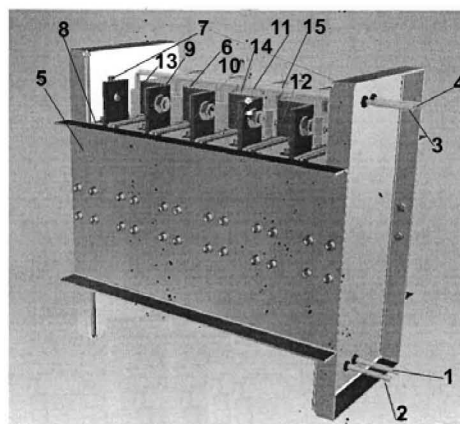


Fig. 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



30

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2018 00433
Data depozit 14-06-2018

Acumulator de tip redox flow cu electrozi distribuți

Acumulator de tip redox flow cu electrozi distribuți destinat stocării de energie pentru aplicații în domeniul surselor regenerabile.

În domeniul surselor de stocare a energiei electrice bazate pe fenomene chimice, *se cunosc mai multe soluții tehnice:*

- **Acumulatori de energie de tip pile de combustie** bazate pe stocarea energiei electrice sub forma de hidrogen și oxigen obținute prin electroliza apei și recombinația lor în vederea redobândirii stocate în dispozitive speciale.

Dezavantajele sistemului sunt:

- stocarea hidrogenului este dificilă, în momentul actual neexistând o soluție tehnică care să evite riscurile manipulării hidrogenului aflat în recipiente presurizate;
- catalizatorii folosiți în pilele de combustie sunt constituiți din metale prețioase, deficitare și scumpe; pe parcursul utilizării pilei, catalizatorii se dizolvă treptat în apa rezultată în procesul electrochimic și se pierd;
- randamentul total pe ciclu este limitat de fenomene termodinamice cunoscute la 0,69 (randament teoretic); în realitate, pe tot ciclul – stocare de energie – producere de energie - randamentul nu depășește 52-53%.

- **Acumulatori de energie electrică**, bazate de asemenea pe stocarea de energie electrică în compuși chimici, printr-un proces electrochimic reversibil.

Dezavantajele sistemului sunt:

- toate tipurile de acumulatori care se utilizează în prezent prezintă fenomenul pierderii parțiale a energiei stocate prin fenomenul de autodescărcare, cauzat de reacții chimice la interfața care are loc și în absența unui curent de sarcină;
- capacitatea de stocare depinde puternic de temperatură, putând scădea până la 20% din capacitatea nominală la temperaturi scăzute (0°C);
- cele mai multe tipuri de acumulatori chimici sunt afectate de fenomenul de "memorie", care constă în reducerea capacității nominale atunci când încărcarea și descărcarea se face aleator și nu la 100% din valoarea prescrisă de fabricant.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că, rezolvă problema creșterii rezistenței interne a celulelor ca urmare a sărăcirii în electrolit proaspăt a zonelor pe care are loc reacția de oxidare respectiv reducere, printr-o mai judicioasă formă a electrozilor (pâslă de grafit, care este aplicată în toate soluțiile constructive cunoscute), și anume; electrozii din fiecare compartiment constau în benzi de pâslă carbonică separate de spații libere, care contribuie atât la umectarea mai bună cât și la mărirea suprafeței electrozilor spălată de electrolit; invenția a rezolvat această problemă prin schimbarea geometriei sistemului de curgere a electrolitului, și anume prin divizarea electrozilor în benzi paralele despărțite de spații libere. De asemenea sistemul de alimentare cu electrolit al elementelor este în configurație de tip "paralel", având avantajul că, la un moment dat, concentrația electrolitului în specia activă redox este aceeași în toate elementele stack-ului, și deci, toate lucrează în același regim. De asemenea, soluția constructivă permite înlocuirea ușoară a unei celule elementare, fără a fi nevoie de demontarea întregului stack.

Acumulator de tip redox flow cu electrozi distribuți, conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, este alcătuit din 5 celule redox flow distribuitoare de admisie a

electrolitului care permit alimentarea în paralel, astfel încât concentrația inițială a electrolitului sete aceeași în toate celulele, distribuitorii de evacuare a electrolitului, sistemul de asamblare a celulelor, punțile de curent pentru înserierea celulelor, terminalele de curent, fiecare celulă elementară fiind alcătuită din ramele confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, sistemul de asamblare mecanică alcătuit din 14 prezoane M6 confecționate din oțel inoxidabil tip 314, prevăzute fiecare cu elemente izolatoare cilindrice confecționate din tub de PVC cu grosimea nominală de 6mm și grosimea peretelui de 1mm, asigurate cu piulițe îngropate, sistemul de admisie a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{5+}), respectiv negativ (electrolit V^{2+}), format din ștuțurile confecționate din PVC și prevăzute cu garnituri din VITON, sistemul de evacuare a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{4+}), respectiv negativ (electrolit V^{3+}), format din ștuțurile confecționate din PVC și prevăzute cu garnituri din VITON, borna electrică pozitivă și respectiv negativă confecționate din tabla de alama cu grosimea de 1mm și atașate de rame prin intermediul unor elemente filetate de tip inbus M3 confecționate din oțel inoxidabil tip 314, garniturile de etanșare aferente ramelor confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, colectorii de curent din compartimentul anodic, respectiv catodic confecționați din placa de grafit expandat cu grosimea de 3mm, garniturile aferente plăcilor de repartiție a electrozilor confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, electrozii din compartimentul pozitiv și respectiv negativ confecționați din câte 10 benzi din pâsla de grafit cu grosimea de 3mm, având lungimea de 100mm și lățimea de 8mm și separate prin spații libere cu lățimea de 2mm, fiind în contact pe-o față cu colectorul de curent iar pe cealaltă cu membrana separatoare, plăcile de repartiție a electrozilor confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, garniturile aferente membranei schimbătoare de protoni confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm și membrana separatoare schimbătoare de protoni confecționată din folie NAFION cu grosimea de 0,2mm.

Avantajele invenției sunt următoarele:

- timpul de stocare al energiei este nelimitat;
- capacitate de stocare este de asemenea nelimitată pentru un dispozitiv dat, ea depinzând numai de volumul rezervoarelor de electrolit;
- randamentul pe ciclu întreg (stocare – generare) este mai mare decât al tuturor sistemelor bazate pe stocarea energiei electrice sub forma chimică, existând sisteme care se afla deja pe piața care au un randament de peste 80%;
- timpul de încărcare este cel mai scurt dintre toate sistemele de stocarea de energie chimică, în cazul realimentării cu electrolit;
- durata de viața mare (peste 10 000h);
- siguranța în funcționare;
- poate fi descărcat la valori mari de curent (100% din valoarea curentului pe ecuația de funcționare, limitat doar de rezistența internă a unui element);
- nu prezintă fenomenul de “memorie”, putând fi încărcat practic la orice valoare de curent, limitată superior de tensiunea la care începe oxidarea electrochimică a grafitului (cca. 2,5V pe o celula elementară), putând fi astfel mai ușor de integrat în sistemele de energie regenerabilă;

Se da în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile 1-7 care reprezintă:

În **figura 1**, se reprezintă modul de realizare a unei celule redox independente, care este alcătuită astfel:

O celulă elementară este alcătuită din ramele (2,19) confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, sistemul de asamblare mecanică alcătuit din 14 prezoane M6 confecționate din oțel inoxidabil tip 314, prevăzute fiecare cu elemente izolatoare cilindrice confecționate din tub de PVC cu grosimea nominală

de 6mm și grosimea peretelui de 1mm, asigurate cu piulițe îngropate, sistemul de admisie a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{5+}), respectiv negativ (electrolit V^{2+}), format din ștuțurile (11,20) confecționate din PVC și prevăzute cu garnituri din VITON, sistemul de evacuare a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{4+}), respectiv negativ (electrolit V^{3+}), format din ștuțurile (3,18) confecționate din PVC și prevăzute cu garnituri din VITON, borna electrică pozitivă și respectiv negativă (5, 17) confecționate din tabla de alama cu grosimea de 1mm și atașate de rame prin intermediul unor elemente filetate de tip inbuș M3 confecționate din hotel inoxidabil tip 314, garniturile de etanșare aferente ramelor (4,16) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, colectori de curent din compartimentul anodic, respectiv catodic (5, 15) confecționați din placa de grafit expandat cu grosimea de 3mm, garniturile aferente plăcilor de repartiție a electrozilor (6,14) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, electrozii din compartimentul pozitiv și respectiv negativ (7,21) confecționați din câte 10 benzi din pâsla de grafit cu grosimea de 3mm, având lungimea de 100mm și lățimea de 8mm și separate prin spații libere cu lățimea de 2mm, fiind în contact pe o față cu colectorul de curent iar pe cealaltă cu membrana separatoare, plăcile de repartiție a electrozilor (8,13) confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, garniturile aferente membranei schimbătoare de protoni (9,12) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm și membrana separatoare schimbătoare de protoni (10) confecționată din folie NAFION cu grosimea de 0,2mm. În figura 2 se reprezintă ansamblul de 10 benzi de pâslă carbonică (1) cu cotele de gabarit 5x8x100mm și placa repartitoare a electrozilor (2) confecționată din polipropilenă de înaltă densitate. În figura 3 se reprezintă un ansamblu de 5 celule elementare (1), distribuitorii de intrare a electrolitului (3) și de evacuare a electrolitului (2) confecționate din tub de sticlă cu diametrul nominal de 4mm și grosimea peretelui de 0,75mm. În figura 4 se reprezintă un stack de 5 de celule redox flow (8, 9, 10; 11, 12) conectate în serie prin intermediul a patru punți de curent (6, 13, 14, 15) confecționate din tabla de alama cu grosimea de 1mm, distribuitorii de alimentare cu electrolit (1,2) și de evacuare a electrolitului (3,4) confecționate din tub de sticlă cu diametrul nominal de 4mm și grosimea peretelui de 0,75mm, montate în sistemul mecanic (5) care permite înlocuirea simplă a unei celule elementare în caz de defectare. În figurile 5, 6 și 7 sunt prezentate cele trei vederi cotate ale stack-ului cu suport mecanic ce conține 5 celule elementare.

Modul de funcționare al celulei redox elementare

Electrolitul care conține specia redox activă V^{5+} , pătrunde în compartimentul pozitiv prin intermediul ștuțului 11 și este distribuit pe toată suprafața electrodului pozitiv 7 format din zece benzi confecționate din pâsla carbonică cu cotele de gabarit 3x8x100mm cu ajutorul canalelor cu care este prevăzut repartitorul de electrozi al compartimentului pozitiv, circulând de asemenea liber și printre benzile care alcătuiesc electrodul pozitiv, care au dimensiunile de gabarit de 2x5x100mm; în mod similar, electrolitul care conține specia redox activă V^{2+} pătrunde în compartimentul negativ prin intermediul ștuțului 20 și este distribuit pe toată suprafața electrodului negativ 21 format din zece benzi confecționate din pâsla carbonică cu cotele de gabarit 3x8x100mm cu ajutorul canalelor cu care este prevăzut repartitorul de electrozi al compartimentului negativ, circulând de asemenea liber și printre benzile care alcătuiesc electrodul pozitiv, care au dimensiunile de gabarit de 2x5x100mm. Reacția chimică redox are loc pe toată suprafața electrozilor din compartimentele pozitiv și negativ, prin intermediul membranei schimbătoare de protoni 10. După reacție, electrolitul din ambele compartimente, care mai conține specii redox active, este evacuat către tancurile de electrolit prin intermediul ștuțurilor 3, respectiv 18. Sărciile electrice sunt preluate prin intermediul colectoarelor de curent 4 respectiv 15 și sunt trimise în circuitul electric al sărciții. Grafitul expandat a fost ales ca soluție tehnică pentru confecționarea colectoarelor de curent deoarece convine din punct de vedere al rezistenței la coroziunea electrolitului. Etanșarea compartimentelor în care pătrunde electrolitul este

asigurata de garniturile din VITON 4, 6, 9, 12, 14, 16, iar etanșarea cu ajutorul elementelor de strângere.

Aceasta soluție tehnica permite înlocuirea ușoară a oricărui element care nu mai funcționează normal.

Modul de funcționare a stack-ului format din 5 celule elementare

Conform **figurii 4**, admisia de electrolit se face prin distribuitorii 1 și 2, iar evacuarea electrolitului se face prin distribuitorii 3 și 4. Distribuția electrolitilor în compartimentelor elementare este realizat în mod paralel, astfel încât concentrația electrolitilor la un moment dat este aceeași în toate compartimentele. Acest fapt împiedică apariția diferențelor de potențial între celule diferite și are ca efect protejarea acestora. Într-adevăr, în cazul în care, pentru doua celule identice concentrația de electrolit diferă, rezistența internă dinamică va avea valoarea cea mai mică în celula cu concentrația cea mai mare, iar aceasta va fi supusă unei uzuri mai mari, fiind chiar posibilă depășirea valorilor maxim admisibile pentru materialele din care sunt confecționate colectoriile de curent și electrozii, și în consecință, distrugerea acestora.

Acumulator de tip redox flow cu electrozi distribuiți, conform invenției (**figura 4**), este alcătuit din 5 celule redox flow (8, 9, 10, 11, 12,), distribuitorii de admisie a electrolitului (1, 2) care permit alimentarea în paralel, astfel încât concentrația inițială a electrolitului este aceeași în toate celulele, distribuitorii de evacuare a electrolitului (3, 4), sistemul de asamblare a celulelor (5), punțile de curent pentru înserierea celulelor (6, 13, 14, 15), terminalele de curent (7), fiecare celulă elementară (**figura 1**) fiind alcătuită din ramelă (2, 19) confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, sistemul de asamblare mecanică alcătuit din 14 prezoane M6 confecționate din oțel inoxidabil tip 314, prevăzute fiecare cu elemente izolatoare cilindrice confecționate din tub de PVC cu grosimea nominală de 6mm și grosimea peretelui de 1mm, asigurate cu piulițe îngropate, sistemul de admisie a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{5+}), respectiv negativ (electrolit V^{2+}), format din ștuțurile (11, 20) confecționate din PVC și prevăzute cu garnitură din VITON, sistemul de evacuare a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{4+}), respectiv negativ (electrolit V^{3+}), format din ștuțurile (3, 18) confecționate din PVC și prevăzute cu garnituri din VITON, borna electrică pozitivă și respectiv negativă (5, 17) confecționate din tablă de alama cu grosimea de 1mm și atașate de rame prin intermediul unor elemente filetate de tip inbus M3 confecționate din oțel inoxidabil tip 314, garniturile de etanșare aferente ramelor (4, 16) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, colectoriile de curent din compartimentul anodic, respectiv catodic (5, 15) confecționați din placa de grafit expandat cu grosimea de 3mm, garniturile aferente plăcilor de repartiție a electrozilor (6, 14) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, electrozii din compartimentul pozitiv și respectiv negativ (7, 21) confecționați din cate 10 benzi din pâsla de grafit cu grosimea de 3mm, având lungimea de 100mm și lățimea de 8mm și separate prin spații libere cu lățimea de 2mm, fiind în contact pe o față cu colectorul de curent iar pe cealaltă cu membrana separatoare, plăcile de repartiție a electrozilor (8, 13) confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, garniturile aferente membranei schimbătoare de protoni (9, 12) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm și membrana separatoare schimbătoare de protoni (10) confecționată din folie NAFION cu grosimea de 0,2mm.

Revendicare

Acumulator de tip redox flow cu electrozi distribuiți, caracterizat prin aceea ca, conform **figurii 4**, este alcătuit din 5 celule redox flow (**8, 9,10,11,12,**), distribuitoarele de admisie a electrolitului (**1,2**) care permit alimentarea în paralel, astfel încât concentrația inițială a electrolitului sete aceeași în toate celulele, distribuitoarele de evacuare a electrolitului (**3,4**), sistemul de asamblare a celulelor (**5**), punțile de curent pentru înserierea celulelor (**6,13,14,15**), terminalele de curent (**7**), fiecare celulă elementară, conform **figurii 1**, fiind alcătuită din ramele (**2,19**) confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, sistemul de asamblare mecanică alcătuit din 14 prezoane M6 confecționate din oțel inoxidabil tip 314, prevăzute fiecare cu elemente izolatoare cilindrice confecționate din tub de PVC cu grosimea nominală de 6mm și grosimea peretelui de 1mm, asigurate cu piulițe îngropate, sistemul de admisie a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{3+}), respectiv negativ (electrolit V^{2+}), format din ștuțurile (**11,20**) confecționate din PVC și prevăzute cu garnituri din VITON, sistemul de evacuare a electrolitului în compartimentul pozitiv (electrolit V^{4+}), respectiv negativ (electrolit V^{3+}), format din ștuțurile (**3,18**) confecționate din PVC și prevăzute cu garnituri din VITON, borna electrică pozitivă și respectiv negativă (**5, 17**) confecționate din tabla de alama cu grosimea de 1mm și atașate de rame prin intermediul unor elemente filetate de tip inbus M3 confecționate din oțel inoxidabil tip 314, garniturile de etanșare aferente ramelor (**4,16**) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, colectorii de curent din compartimentul anodic, respectiv catodic (**5, 15**) confecționați din placa de grafit expandat cu grosimea de 3mm, garniturile aferente plăcilor de repartiție a electrozilor (**6,14**) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm, electrozii din compartimentul pozitiv și respectiv negativ (**7,21**) confecționați din cate 10 benzi din pâsla de grafit cu grosimea de 3mm, având lungimea de 100mm și lățimea de 8mm și separate prin spații libere cu lățimea de 2mm, fiind în contact pe o față cu colectorul de curent iar pe cealaltă cu membrana separatoare, plăcile de repartiție a electrozilor (**8,13**) confecționate din polipropilenă de înaltă densitate, garniturile aferente membranei schimbătoare de protoni (**9,12**) confecționate din folie de VITON cu grosimea de 1mm și membrana separatoare schimbătoare de protoni (**10**) confecționată din folie NAFION cu grosimea de 0,2mm.

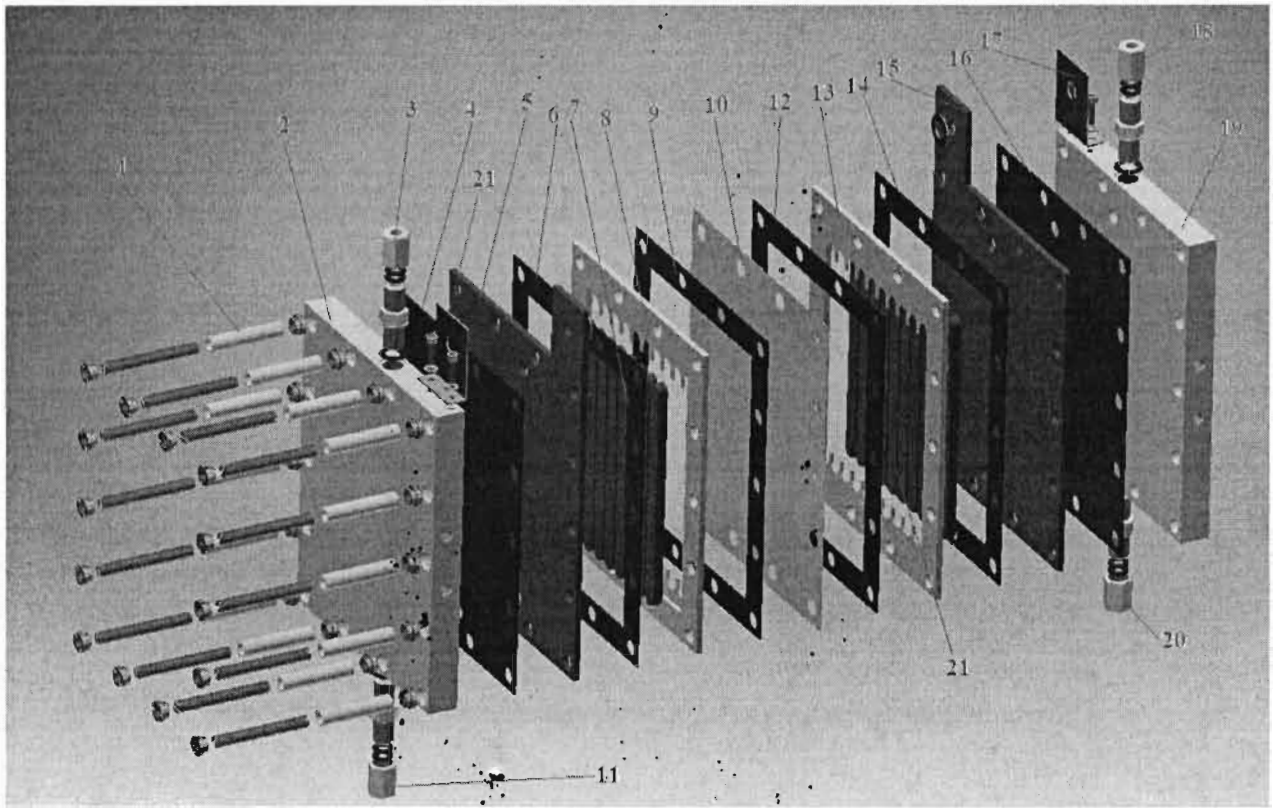


Figura 1.

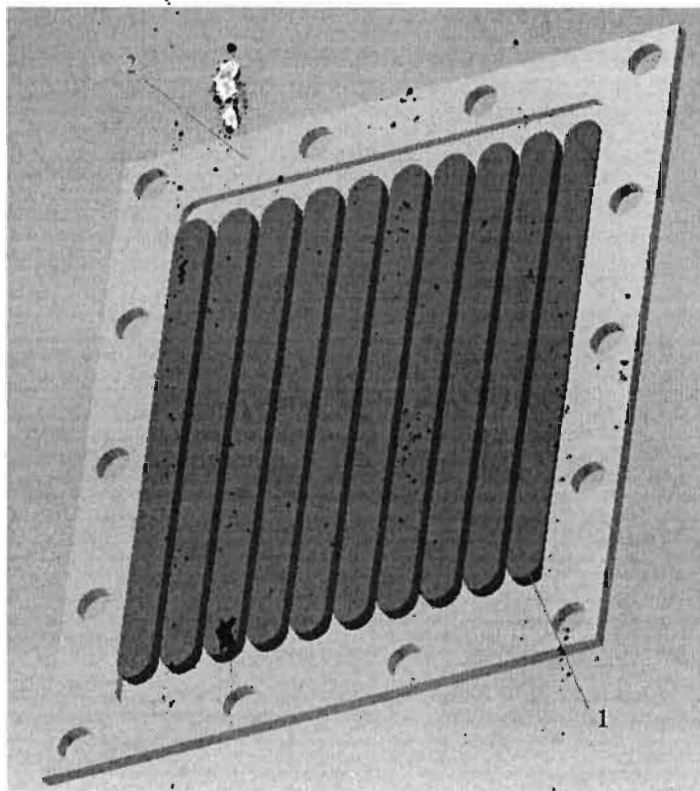


Figura 2

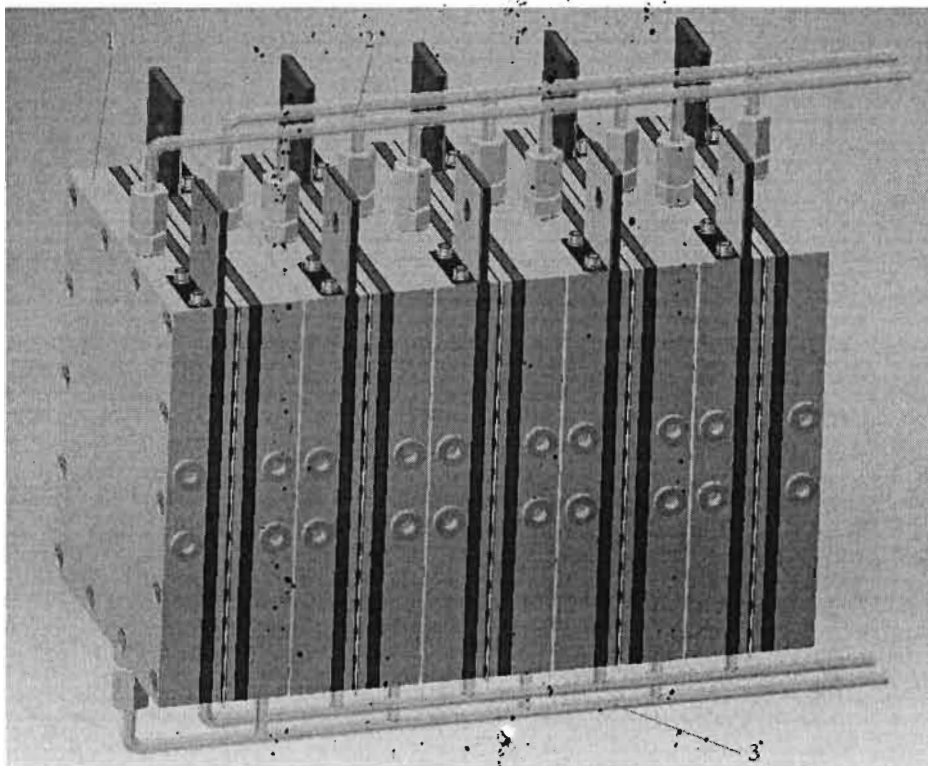


Figura 3

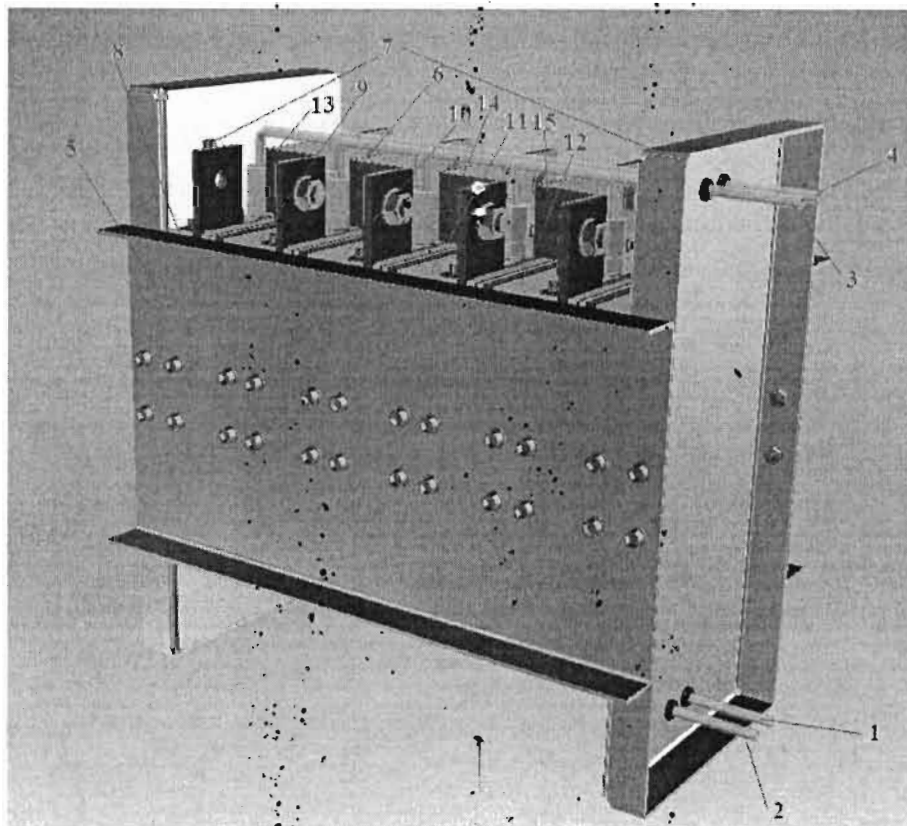


Figura 4

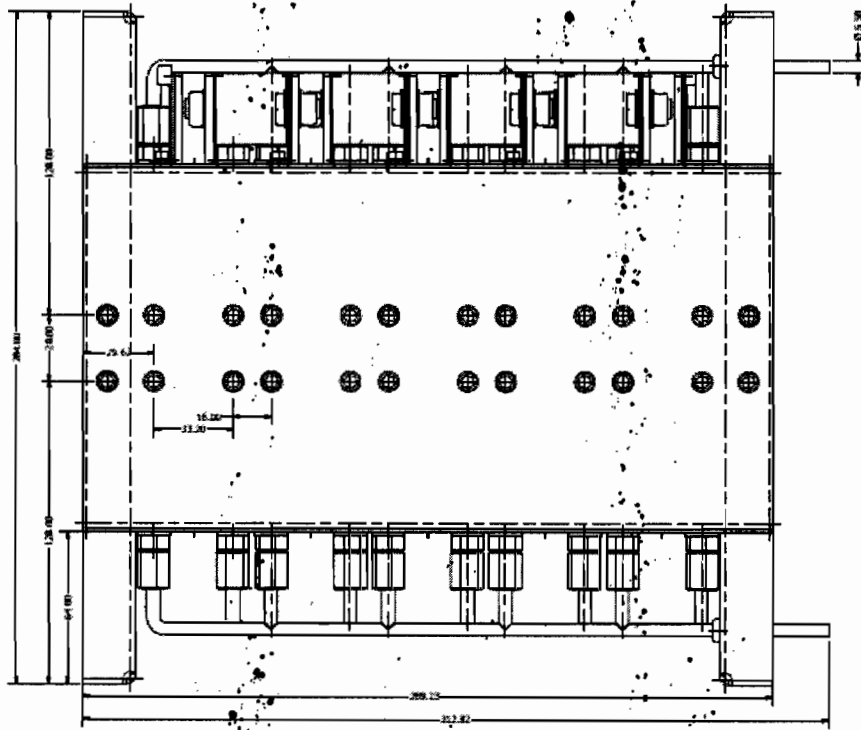


Figura 5

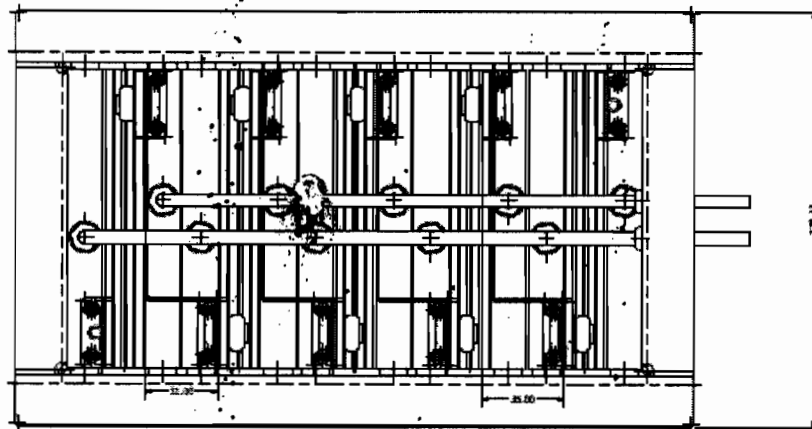


Figura 6

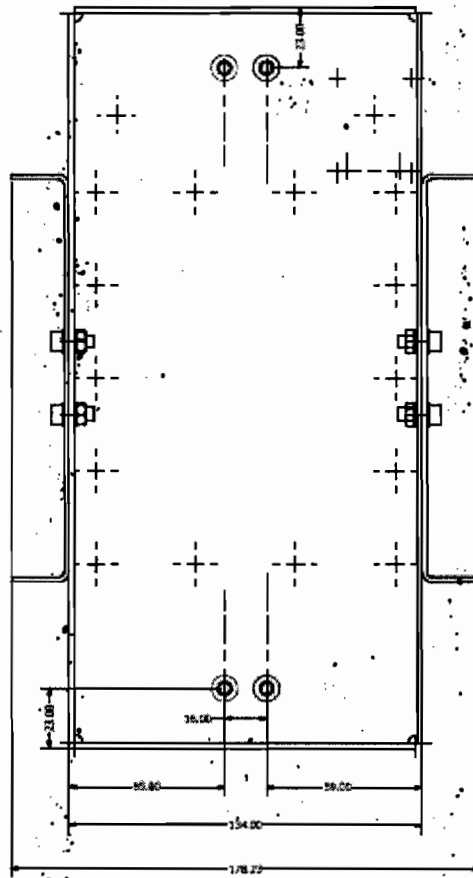


Figura 7.