



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130941** (13) **C2**
(51) МПК

H01M 4/24 (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/26 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 12/08 (2006.01)
H01M 12/06 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2021 00092**
(22) Дата подання заявки: **26.07.2019**
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **25.06.2026**
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **62/711,253, 62/790,668, 62/868,511**
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **27.07.2018, 10.01.2019, 28.06.2019**
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **US, US, US**
(41) Публікація відомостей про заявку: **23.06.2021, Бюл.№ 25**
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **24.06.2026, Бюл.№ 25**
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **PCT/US2019/043745, 26.07.2019**

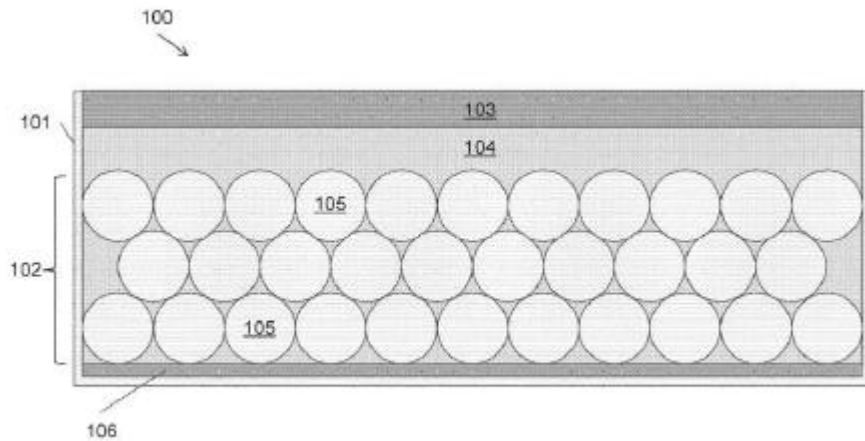
(72) Винахідник(и):
Чакраборті Рупак (US), Мілштейн Джаррод Девід (US), Вебер Ерік (US), Вудфорд Уільям Генрі (US), Чіан Йєт-Мін (US), МакКей Ян Селмон (US), Су Лян (US), Уїтакр Джей (US), Уайлі Теодор Алан (US), Карлайл Крістен (US), Вествуд Мітчелл Терранс (US), Мамма Рейчел Елізабет (US), Чу Макс Рей (US), Харі Емілі Ніна (US), Халтмен Бенджамін Томас (US), Феррара Марко (US), Джарамілло Матео Крістіан (US), Карузо Ізабелла (US), Ньюхаус Джоселін (US)
(73) Володілець (володільці):
ФОРМ ЕНЕРДЖІ, ІНК., 444 Somerville Ave., Somerville, Massachusetts 02143, United States of America (US)
(74) Представник:
Кістерський Тимофій Арсенійович, реєстр. №457
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
**WO 2017006666 A1, 12.01.2017
EP 2973803 A1, 20.01.2016
US 5397532 A, 14.03.1995
US 2018010228 A1, 11.01.2018
US 2004221426 A1, 11.11.2004
US 2014162129 A1, 12.06.2014
WO 2017223219 A1, 28.12.2017
UA 6836 C1, 31.03.1995**

UA 130941 C2

(54) БАТАРЕЯ

(57) Реферат:

Різні варіанти реалізації винаходу належать до батареї, об'ємної системи накопичення енергії, що включає батарею, і/або способів роботи об'ємної системи накопичення енергії, що включає батарею. У різних варіантах реалізації винаходу батарея містить перший електрод, електроліт і другий електрод, причому один або обидва з першого та другого електродів містять залізо прямого відновлення ("DRI"). У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення має форму окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять щонайменше приблизно 60 мас. % заліза за елементарною масою від загальної маси окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу один або обидва з першого та другого електродів містять від приблизно 60 до приблизно 90 % заліза та від приблизно 1 до приблизно 40 % компонента, який містить один або більше матеріалів, що вибрані з групи SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO і TiO_2 .

**Fig. 1**

Споріднені заявки

Дана заявка спрощує пріоритет згідно з попередньою заявкою на патент США № 62/711,253, яка має назву "Негативні електроди для метал-повітряних батарей", що подана 27 липня 2018 р., згідно з попередньою заявкою на патент США № 62/790,688, яка має назву "Негативні електроди для метал-повітряних батарей", що подана 10 січня 2019 р., і згідно з попередньою заявкою на патент США № 62/868,511, яка має назву "Негативні електроди для метал-повітряних батарей", що подана 28 червня 2019 р. Зміст усіх трьох споріднених заявок повністю включений у дану заявку за допомогою посилання для будь-яких цілей.

Рівень техніки

Технології накопичення, або зберігання, енергії відіграють надзвичайно важливу роль в електромережах; на самому базовому рівні дані накопичувачі енергії забезпечують згладжування для кращої відповідності виробленню та вимозі до мережі. Послуги, що надаються пристроями накопичення енергії, є вигідними для електромереж у різних часових масштабах, від мілісекунд до років. У даний час існують технології накопичення енергії, які можуть підтримувати у масштабі часу від мілісекунд до годин, але існує потреба у системах тривалого та надтривалого накопичення енергії (у сукупності ≥ 8 годин).

Даний розділ "Рівень техніки" призначений для ознайомлення з різними аспектами даної галузі техніки, які пов'язані з варіантами реалізації даних винаходів. Таким чином, попереднє обговорення у даному розділі призначене для кращого розуміння даних винаходів і не повинно розглядатися як визнання відомого рівня техніки.

Розкриття сутності винаходу

Розкрито матеріали, конструкції та способи одержання металевих електродів для електрохімічних комірок. У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод містить металеві окатиші, що розташовані в одній або більше конфігураціях, включаючи множину шарів.

У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять одну або більше форм заліза, від сильно відновленого (більш металевого) заліза до сильно окисненого (більш іонного) заліза. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять різні сполуки заліза, такі як оксиди, гідроксиди, сульфідні заліза або їх комбінації. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять одну або більше вторинних фаз, таких як діоксид кремнію (SiO_2) або силікати, оксид кальцію (CaO), оксид магнію (MgO) і т.д.

У різних варіантах реалізації винаходу окатиші являють собою агломерати спеченого заліза різної форми. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші агломерату спеченого заліза одержують у печі, такої як піч для випалення з безперервною подачею, піч для випалення з періодичною подачею, шахтна піч, обертова піч для випалення, піч з обертовим подом і т.д. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять форми відновлених і/або спечених залізистих попередників, що відомі фахівцям у даній галузі техніки як залізо прямого відновлення (DRI, direct reduced iron) і/або його побічні продукти. Різні варіанти реалізації винаходу включають обробку окатишів, включаючи окатиші заліза прямого відновлення, з використанням механічних, хімічних і/або термічних способів перед введенням окатишів в електрохімічну комірку.

У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод являє собою композитний металевий електрод, що складається з суміші сферичних або по суті сферичних металевих окатишів і порошкової металевої сировини. У різних варіантах реалізації винаходу порошкова металева сировина змочується електролітом. У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод складається з суміші залізистих окатишів (наприклад, окатишів таконіту і т.д.) і провідних дрібнодисперсних частинок заліза прямого відновлення, губчастого заліза і/або розпорошеного заліза. Під "дрібнодисперсними частинками заліза прямого відновлення" розуміють частинки меншого розміру, ніж окатиші заліза прямого відновлення, але які одержують одночасно з окатишами заліза прямого відновлення, або частинки, що одержані з окатишів заліза прямого відновлення за допомогою подрібнення, обробки або за допомогою використання термічних або хімічних засобів.

У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод містить окатиші, які згруповані в упорядкований масив. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші розташовані в ущільненому шарі, так що між двома або більше окатишами, що контактують один з одним, утворюються макропори. У різних варіантах реалізації винаходу кожен окатиш містить мікропори. У різних варіантах реалізації винаходу електроліт заповнює мікропори або макропори або протікає крізь простір пор, що оточує окатиші, які складають електрод.

У різних варіантах реалізації винаходу шар порошкового заліза утворює міжфазну межу між окатишами негативного електрода та струмознімачем, при цьому негативний електрод

додатково містить шар порошкового заліза, що сконфігурований для утворення міжфазної межі між окатишами та струмознімачем електрохімічної комірки.

Різні варіанти реалізації винаходу включають системи та способи для моніторингу стану заряду негативного електрода, що містить металеві окатиші, які розташовані в одному або більше шарах.

У різних варіантах реалізації винаходу окатиші синтезують на першій стадії роботи установки накопичення енергії подвійного призначення та застосовують у негативному електроді на другій стадії роботи установки накопичення енергії подвійного призначення.

Різні варіанти реалізації винаходу відносяться до батареї, що містить перший електрод; електроліт; і другий електрод, в якій один з першого та другого електродів або обидва електроди містять залізо прямого відновлення (direct reduced iron, DRI). У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення присутнє у вигляді окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять щонайменше приблизно 60 мас. % металевого заліза за елементарною масою від загальної маси окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять щонайменше приблизно 60 мас. % металевого заліза від загальної маси окатишів, окатиші мають середній розмір частинок від 4 до 20 мм, і окатиші становлять не менше 60 % від загальної маси щонайменше одного з першого та другого електродів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять щонайменше приблизно 80 мас. % металевого заліза від загальної маси окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять від приблизно 90 мас. % до приблизно 98 мас. % металевого заліза від загальної маси окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші мають сферичну, стрижневу, дископодібну, пластинчасту, брикетовану форму або їх комбінацію. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші мають брикетовану форму та містять гарячебрикетоване залізо. У різних варіантах реалізації винаходу гарячебрикетоване залізо одержують з дрібнодисперсного порошкового заліза або залізних окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші мають середню довжину від приблизно 10 мм до приблизно 500 мм, середню ширину від приблизно 5 мм до приблизно 250 мм і середню висоту від приблизно 5 мм до приблизно 200 мм. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення містить залізну руду, залізну руду прямого відновлення, відновлений таконіт, вюстит, магнетит, гематит, цементит, оксид заліза або будь-яку їх комбінацію. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення містить дрібнодисперсні частинки заліза прямого відновлення або порошок заліза прямого відновлення. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші мають середню внутрішню пористість у діапазоні від приблизно 10 % до приблизно 90 % за об'ємом. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші мають середню питому площу поверхні у діапазоні від приблизно 0,19 м²/г до приблизно 18 м²/г. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші мають середньозважений розмір пор від 1 до 10 мікронів. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів має товщину більше 0,1 см. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші мають сферичну форму та середній діаметр у діапазоні від приблизно 0,5 мм до приблизно 10 см. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять більше 0,5 мас. % кремнеземвмісних сполук від загальної маси окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % кремнеземвмісних сполук за елементарною масою від загальної маси окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять від приблизно 1 до приблизно 25 мас. % кремнеземвмісних сполук за елементарною масою від загальної маси окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу пакувальний коефіцієнт окатишів щонайменше в одному з першого та другого електродів становить від 30 % до 74 %. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять: первинну фазу, що містить залізо; та вторинну фазу, що містить кремній або інший метал. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять: первинну фазу, що містить залізо; та вторинну фазу, що містить цементит. У різних варіантах реалізації винаходу вторинна фаза містить діоксид кремнію або силікат. У різних варіантах реалізації винаходу вторинна фаза містить титан, ванадій, марганець, магній, кальцій, фосфор, вуглець, алюміній, цирконій або будь-які їх комбінації. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів містить один шар окатишів або множину шарів окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу між окатишами просочується електроліт. У різних варіантах реалізації винаходу батарея додатково містить струмознімач, що електрично з'єднаний з окатишами. У різних варіантах реалізації винаходу струмознімач контактує з нижньою поверхнею щонайменше одного з першого та другого електродів, бічними поверхнями щонайменше одного з першого та другого електродів і проходить щонайменше через один з першого та другого електродів або будь-яку їх комбінацію. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші являють собою окатиші агломерату спеченого заліза. У різних варіантах

реалізації винаходу окатиші агломерату спеченого заліза одержують з використанням печі для випалення з безперервною подачею, печі для випалення з періодичною подачею, шахтної печі або печі будь-якого іншого типу. У різних варіантах реалізації винаходу другий електрод містить суспензію або гель. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та

5 другого електродів являє собою композитний металевий електрод, що містить суміш окатишів і композиції з більш дрібними металевими частинками. У різних варіантах реалізації винаходу композиція з більш дрібними металевими частинками являє собою порошкову металеву сировину. У різних варіантах реалізації винаходу порошкова металева сировина змочується електролітом. У різних варіантах реалізації винаходу композиція з більш дрібними металевими

10 частинками містить дрібнодисперсні частинки заліза прямого відновлення, губчасте залізо, розпорошене залізо або будь-яку їх комбінацію. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять таконіт прямого відновлення (DR). У різних варіантах реалізації винаходу окатиші синтезують на першій стадії роботи установки накопичення енергії подвійного призначення, що містить батарею, та завантажують щонайменше в один з першого та другого електродів на

15 другій стадії роботи установки накопичення енергії подвійного призначення. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші ущільнюються у шар, так що між двома або більше окатишами, що контактують один з одним, утворюються макропори; та кожний окатиш містить мікропори щонайменше на відповідних зовнішніх поверхнях. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші сплавляють разом. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші попередньо хімічно,

20 механічно, термічно, електрично і/або електрохімічно обробляють для сплавлення щонайменше частини окатишів в ущільнений шар. У різних варіантах реалізації винаходу батарея додатково містить насос, що виконаний для забезпечення протікання рідкого електроліту крізь окатиші в ущільненому шарі. У різних варіантах реалізації винаходу кожний окатиш містить мікропори на своїх відповідних зовнішніх поверхнях. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші містять

25 пори, що одержані замочуванням окатишів у травильній ванні перед введенням щонайменше в один з першого та другого електродів. У різних варіантах реалізації винаходу травильна ванна являє собою кислотну ванну. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів додатково містить додаткові окатиші, що містять Bi_2O_3 або сульфід металу. У різних варіантах реалізації винаходу додаткові окатиші містять FeS , FeS_2 ,

30 Na_2S або їх комбінацію. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші являють собою окатиші спеченого заліза, що складаються з роздроблених попередників заліза прямого відновлення ("DRI") і/або дрібнодисперсних частинок заліза прямого відновлення. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші перед введенням щонайменше в один з першого та другого електродів попередньо механічно, хімічно, електрично, електрохімічно і/або термічно

35 обробляють. У різних варіантах реалізації винаходу попередня обробка включає попередній заряд окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу перед роботою батареї окатиші спочатку складаються щонайменше з частини цементиту (Fe_3C). У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів додатково містить шар порошкового заліза, що сконфігурований для утворення міжфазної межі між окатишами та струмознімачем батареї.

40 У різних варіантах реалізації винаходу батарея додатково містить систему моніторингу, що сконфігурована для моніторингу стану заряду (SOC) і/або справності щонайменше одного з першого та другого електродів. У різних варіантах реалізації винаходу система моніторингу містить один або більше датчиків, що підключені до контролера. У різних варіантах реалізації винаходу один або більше датчиків вибрані з групи, що складається з тензорезистора,

45 мессбауерівського спектрометра, ПЗЗ-детектора, ультразвукового перетворювача, іон-чутливого електрода, термопари та датчика газу. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів являє собою композитний металевий електрод, що містить суміш окатишів і провідного матеріалу, який розподілений між окремими окатишами. У різних варіантах реалізації винаходу провідний матеріал містить одне або більше

50 провідних волокон, один або більше дротів, одну або більше сіток і/або один або більше листів. У різних варіантах реалізації винаходу перший електрод являє собою негативний електрод і містить залізо прямого відновлення. У різних варіантах реалізації винаходу батарея додатково містить систему подачі добавок, що сконфігурована для введення однієї або більше добавок в електроліт. У різних варіантах реалізації винаходу система подачі добавок подає рідкі добавки

55 або тверді добавки. У різних варіантах реалізації винаходу одна або більше добавок включають сіль. У різних варіантах реалізації винаходу сіль являє собою карбонатну сіль або полісульфідну сіль. У різних варіантах реалізації винаходу одна або більше добавок включають добавку на основі сірки. У різних варіантах реалізації винаходу одна або більше добавок включають поверхнево-активну добавку. У різних варіантах реалізації винаходу одна або

60 більше добавок сконфігуровані для зменшення саморозряду і/або придушення реакції

виділення водню (HER). У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів знаходиться під дією стискаючої сили. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів містить додатковий провідний матеріал. У різних варіантах реалізації винаходу додатковий провідний матеріал оточує залізовмісні окатиші. У різних варіантах реалізації винаходу додатковий провідний матеріал являє собою фольгу, лист, екран або дріт.

Різні варіанти реалізації винаходу відносяться до способу роботи установки накопичення енергії, що включає роботу установки накопичення енергії для одержання активних матеріалів; і застосування активних матеріалів в установці накопичення енергії для тривалого накопичення енергії. У різних варіантах при одержанні активних матеріалів використовують поновлювану енергію.

Різні варіанти реалізації винаходу відносяться до об'ємної системи накопичення енергії, що містить одну або більше батарей, причому щонайменше одна із зазначених однієї або більше містить перший електрод, електроліт і другий електрод, в якій один з першого та другого електродів або обидва електроди містять залізо прямого відновлення ("DRI"). У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів, що містять залізо прямого відновлення, являє собою негативний електрод, що містить окатиші заліза прямого відновлення ("DRI"). У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше один з першого та другого електродів додатково містить додаткові окатиші. У різних варіантах реалізації винаходу додаткові окатиші містять FeS , FeS_2 , Bi_2O_3 або сульфід металу. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення містить окатиші спеченого заліза, що складаються з роздроблених попередників заліза прямого відновлення ("DRI") і/або дрібнодисперсних частинок заліза прямого відновлення. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення складається з окатишів заліза прямого відновлення ("DRI"), які перед введенням щонайменше в один з першого та другого електродів попередньо механічно, хімічно і/або термічно обробляють. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення містить щонайменше приблизно 60 мас. % металевого заліза від загальної маси окатишів, залізо прямого відновлення містить окатиші заліза прямого відновлення із середнім розміром від 4 мм до 20 мм, і окатиші заліза прямого відновлення становлять щонайменше 60 відсотків від загальної маси щонайменше одного з першого та другого електродів. У різних варіантах реалізації винаходу об'ємна система накопичення енергії являє собою систему тривалого накопичення енергії (LODES).

Різні варіанти реалізації винаходу відносяться до системи тривалого накопичення енергії, що сконфігурована для утримання електричного заряду протягом щонайменше 24 годин, причому система містить корпус; перший електрод, який містить: від приблизно 60 % до приблизно 90 % заліза; та від приблизно 1 % до приблизно 40 % компонента, що містить один або більше матеріалів, які вибрані з групи, що складається з SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO і TiO_2 ; другий електрод; і електроліт. У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від приблизно 1,5 % до приблизно 7,5 % SiO_2 . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від приблизно 0,3 % до приблизно 3 % Al_2O_3 . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від приблизно 0,25 % до приблизно 2 % MgO . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від приблизно 0,75 % до приблизно 2,5 % CaO . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від приблизно 0,25 % до приблизно 1,5 % TiO_2 . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від 1 % до 10 % SiO_2 . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від 0,2 % до 5 % Al_2O_3 . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від 0,1 % до 10 % MgO . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від 0,9 % до 10 % CaO . У різних варіантах реалізації винаходу компонент містить від 0,05 % до 5 % TiO_2 . У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше 50 % заліза складає FeO . У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше 50 % заліза складає металеве залізо. У різних варіантах реалізації винаходу залізо містить Fe^0 , Fe^{2+} і Fe^{3+} . У різних варіантах реалізації винаходу система накопичення має номінальну потужність щонайменше приблизно 100 МВт, час роботи у номінальному режимі щонайменше приблизно 100 годин і номінальне енергоспоживання щонайменше приблизно 2000 МВт-г. У різних варіантах реалізації винаходу система накопичення має номінальну потужність від приблизно 50 МВт до приблизно 500 МВт, час роботи у номінальному режимі від приблизно 25 годин до приблизно 500 годин і номінальне енергоспоживання від приблизно 3000 МВт-г до приблизно 90 000 МВт-г.

Короткий опис креслень

Фіг. 1 являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 2А являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 2В являє собою схему електрохімічної відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

5 Фіг. 3А являє собою схему прикладу печі для випалення з безперервною подачею, що сконфігурована для одержання окатишів спечених агломератів відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 3В являє собою технологічну блок-схему варіанта реалізації способу одержання спечених пористих металевих електродів.

10 Фіг. 3С являє собою технологічну блок-схему варіанта реалізації системи для одержання спечених пористих металевих електродів.

Фіг. 3D являє собою технологічну блок-схему варіанта реалізації системи для одержання спечених пористих металевих електродів.

15 Фіг. 4 являє собою схему електрохімічної комірки, що містить композитний металевий електрод зі сферичними окатишами та металевою сировиною відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 5 являє собою технологічну блок-схему процесу, що ілюструє варіант реалізації способу синтезу активних матеріалів "на місці" для об'ємних систем накопичення енергії з використанням перевиробництва поновлюваних джерел енергії.

20 Фіг. 6 являє собою схему електрохімічної комірки за Фіг. 1, що демонструє розгорнуті вигляди макропор і мікропор відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 7 являє собою схему одного окатиша електрохімічної комірки за Фіг. 1 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

25 Фіг. 8А являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 8В являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 8С являє собою схему ряду електрохімічних комірок, що з'єднані за текучим середовищем, відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

30 Фіг. 9 являє собою схему електрохімічної комірки, що містить суміш окатишів активного матеріалу й окатишів додаткового матеріалу відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 10 являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

35 Фіг. 11 являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 12А-12F являють собою схеми електрохімічних комірок відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

40 Фіг. 13А являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 13В являє собою схему електрохімічної комірки відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

Фіг. 14 являє собою схему пристрою для фільтрації відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу.

45 Фіг. 15-23 ілюструють різні приклади систем, в яких один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємних систем накопичення енергії.

Фіг. 24А-24D являють собою графічні матеріали, що ілюструють питому ємність розряду першого циклу електрода із заліза прямого відновлення ($\text{mAg}/\text{год}_{\text{DRI}}$), розряд у залежності від номера циклу, кулонівську ефективність і питому ємність розряду наступного циклу ($\text{mAg}/\text{год}_{\text{DRI}}$) відповідно.

50 Здійснення винаходу

Різні варіанти реалізації винаходу докладно описані з посиланням на графічні матеріали, що додаються. Скрізь, де це можливо, у графічних матеріалах для позначення однакових або подібних частин використані одні й ті ж посилальні позиції. Посилання на конкретні приклади та реалізації винаходу призначені для ілюстративних цілей і не призначені для обмеження обсягу формули винаходу. Опис варіантів реалізації винаходу, що слідує нижче, не призначений для обмеження винаходу даними варіантами реалізації даного винаходу, а скоріше для того, щоб дати можливість фахівцю у даній галузі техніки створювати та застосовувати даний винахід. Якщо не зазначено інше, графічні матеріали, що додаються, не виконані у масштабі.

У даному описі, якщо не зазначено інше, кімнатна температура становить 25 °С, а стандартні температура та тиск становлять 25 °С і 1 атмосферу. Якщо явно не зазначено інше, усі вимірювання, результати вимірювань, фізичні властивості та значення, які залежать від температури, тиску або і того, й іншого, наведені за стандартною температурою та тиском навколишнього середовища.

Як правило, якщо не зазначено інше, термін "приблизно" та символ «~», що використовуються у даному описі, призначені для охоплення відхилення або діапазону $\pm 10\%$, експериментальної або інструментальної помилки, що пов'язана з одержанням заявленого значення, та переважно більшої з них.

У даному описі, якщо не зазначено інше, перерахування діапазонів значень у даному описі призначено винятково для використання як скорочений метод індивідуального посилення на кожне окреме значення, що потрапляє у діапазон. У даному описі, якщо не зазначено інше, кожне окреме значення у межах діапазону включено у специфікацію, як якщо б воно було зазначено у даному описі окремо.

У даному описі, якщо не зазначено інше, терміни %, ваг. % і мас. % взаємозамінні та відносяться до маси першого компонента у відсотках від загальної маси, наприклад, складу, суміші, частинки, окатиша, матеріалу, структури або продукту. У даному описі, якщо не зазначено інше, "об'ємні %" і "% об'єму" та подібні терміни відносяться до об'єму першого компонента у відсотках від загального об'єму, наприклад, складу, суміші, частинки, окатиша, матеріалу, структури або продукту.

Приклади, що слідують нижче, наведені як ілюстрація різних варіантів реалізації даних систем і способів даного винаходу. Дані приклади є ілюстративними, можливо передбачуваними, та не повинні розглядатися як обмежуючі, й не обмежують іншим чином обсяг даного винаходу.

Слід відзначити, немає необхідності надавати або розглядати теорію, що лежить в основі нових та інноваційних процесів, матеріалів, робочих параметрів або інших корисних характеристик і властивостей, які є предметом або пов'язані з варіантами реалізації даного винаходу. Тим не менш, для подальшого розвитку даної галузі техніки у даному описі представлені різні теорії. Теорії, що висунуті у даному описі, та якщо явно не зазначено інше, жодним чином не обмежують, скорочують або звужують обсяг домагань, що передбачені заявленими винаходами. У багатьох теоріях немає необхідності, та дані теорії не використовують на практиці для застосування даного винаходу. Крім того, слід розуміти, що дані винаходи можуть призвести до нових і раніше невідомих теорій, які пояснюють функціональні особливості варіантів реалізації способів, виробів, матеріалів, пристроїв і систем згідно з даним винаходом; і такі теорії, які пізніше розроблені, не повинні обмежувати обсяг домагань, що передбачені даними винаходами.

Різні варіанти реалізації систем, обладнання, технологій, способів, дій і робіт, що викладені у даному описі, застосовні для різних інших дій і в інших галузях на додаток до тих, які викладені у даному описі. Крім того, дані варіанти реалізації винаходу, наприклад, застосовані: іншим обладнанням або видами діяльності, які можна розробити у майбутньому; та з існуючим обладнанням або діями, які можна частково змінити на підставі положень даного опису. Крім того, різні варіанти реалізації винаходу та приклади, що викладені у даному описі, застосовні один з одним, повністю або частково, та у різних і різноманітних комбінаціях. Таким чином, конфігурації, що представлені у різних варіантах реалізації винаходу у даному описі, застосовні одна з однією. Наприклад, компоненти варіанта реалізації винаходу, що має А, А' та В, і компоненти варіанта реалізації винаходу, що має А", С і D, застосовні один з одним у різних комбінаціях, наприклад, А, С, D і А, А", С і D і т.д. відповідно до положень даного опису. Таким чином, обсяг домагань, що передбачені даними винаходами, не повинен обмежуватися конкретним варіантом реалізації винаходу, конфігурацією або компоновкою, які викладені у конкретному варіанті реалізації винаходу, прикладі або у варіанті реалізації винаходу на конкретній фігурі.

У даному описі, якщо не зазначено інше, термін "питома вага", який також називають "удаваною густиною", необхідно наділити найширшим можливим значенням і, як правило, даний термін означає вагу на одиницю об'єму структури, наприклад, об'ємну форму матеріалу. Дана властивість включає внутрішню пористість частинки як частину її об'єму. Крім інших технологій, питому вагу вимірюють за допомогою рідини з низькою в'язкістю, яка змочує поверхню частинки.

У даному описі, якщо не зазначено інше, термін "фактична густина", який також називають "дійсною густиною", необхідно наділити найширшим можливим значенням, і, як правило, даний термін означає вагу на одиницю об'єму матеріалу, коли у даному матеріалі відсутні порожнини.

Даний вимір і властивість по суті виключають будь-яку внутрішню пористість матеріалу, наприклад, матеріал не містить порожнин.

Таким чином, для ілюстрації взаємозв'язку між трьома характеристиками густини використовують набір кульок з пористої піни (наприклад, кульок Nerf®). Вага кульок, що заповнюють контейнер, являє собою насипну густину для кульок:

$$\text{Насипна густина} = \frac{\text{вага кульок}}{\text{об'єм заповненого контейнера}}$$

Відношення ваги однієї кульки та сферичного об'єму кульки являє собою удавану густину:

$$\text{Удавана густина} = \frac{\text{вага кульки}}{\text{об'єм даної кульки}}$$

Відношення ваги матеріалу, що складає каркас кульки, тобто кульки з видаленим об'ємом порожнин, і об'єму даного матеріалу, який залишився, являє собою фактичну густину:

$$\text{Фактична густина} = \frac{\text{вага матеріалу}}{\text{об'єм матеріалу без порожнин}}$$

Варіанти реалізації даного винаходу включають пристрої, системи та способи для тривалого і надтривалого, низьковитратного накопичення енергії. У даному описі терміни "тривалий", "надтривалий" і подібні терміни, якщо явно не зазначено інше, необхідно наділити найширшим можливим значенням, і дані терміни включають періоди накопичення енергії протягом 8 годин або більше, наприклад, періоди накопичення енергії протягом 8 годин, періоди накопичення енергії від 8 до 20 годин, періоди накопичення енергії протягом 20 годин, періоди накопичення енергії від 20 годин до 24 годин, періоди накопичення енергії протягом 24 годин, періоди накопичення енергії від 24 годин до тижня, періоди накопичення енергії від тижня до року (наприклад, від декількох днів до декількох тижнів до декількох місяців) і т.д., а також ці терміни включають системи тривалого накопичення енергії. Крім того, терміни "тривалий" і "надтривалий", "комірки накопичення енергії", що включають "електрохімічні комірки", та подібні терміни, якщо явно не зазначено інше, необхідно наділити найширшим можливим тлумаченням; і дані терміни включають електрохімічні комірки, які можна сконфігурувати для накопичення енергії протягом декількох днів, тижнів або сезонів.

Як правило, у варіанті реалізації винаходу комірка тривалого накопичення енергії являє собою електрохімічну комірку тривалого накопичення. Загалом, дана електрохімічна комірка тривалого накопичення накопичує електроенергію, що виробляється електрогенеруючою системою, коли: (i) для даного вироблення джерело енергії або паливо, а також їх комбінації та варіанти, є доступними, поширеними, недорогими; (ii) коли необхідні потужності або потреби в електроенергії з боку електромережі, споживача або іншого користувача менше, ніж кількість електроенергії, що виробляється електрогенеруючою системою, ціна, що сплачена за надання такої потужності для мережі, споживача або іншого користувача, знаходиться нижче економічно ефективної точки для виробництва такої енергії (наприклад, вартість виробництва перевищує ринкову ціну на електроенергію), а також їх комбінації та варіанти; та (iii) коли реалізуються комбінації та варіанти (i) та (ii), а також інші причини. Дану електроенергію, яка накопичується в електрохімічній комірці тривалого накопичення, потім розподіляють за мережею, споживачу або іншому користувачу, коли це економічно вигідно або необхідно. Наприклад, електрохімічні комірки можна сконфігурувати для накопичення енергії, що виробляється сонячними елементами у літні місяці, коли багато сонячного світла, а вироблення сонячної енергії перевищує потреби електромережі, та виділення накопиченої енергії у зимові місяці, коли сонячного світла недостатньо для задоволення вимог електромережі.

Обговорюються різні варіанти реалізації винаходу у відношенні застосування заліза прямого відновлення (DRI) як матеріал для батареї (або комірки), як компонент батареї (або комірки), а також їх комбінацій і варіантів. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення одержують з матеріалу або залізо прямого відновлення являє собою матеріал, який одержують при відновленні природних або перероблених залізних руд, причому таке відновлення проводять без досягнення температури плавлення заліза. У різних варіантах реалізації винаходу залізна руда є таконітом або магнетитом, гематитом або гетитом і т.д. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення присутнє у вигляді окатишів, які є сферичними або по суті сферичними. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення є пористим, має відкриту і/або закриту внутрішню пористість. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення містить матеріали, які додатково оброблені за допомогою гарячого або холодного брикетування. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення одержують за допомогою відновлення залізорудних окатишів з утворенням більш металевого (більш відновленого, менш сильно окисненого)

матеріалу, такого як металеве залізо (Fe^0), вюстит (FeO) або композитні окатиші, що містять металеве залізо та залишкові оксидні фази. У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення являє собою відновлений залізорудний таконіт, таконіт прямого відновлення ("DR"), відновлені окатиші рівня "доменної печі (BF)", відновлені окатиші рівня "електродугової печі (EAF)", окатиші "холодного заліза прямого відновлення (CDRI)", окатиші заліза прямого відновлення ("DRI"), гарячебрикетоване залізо (ГБЗ) або будь-яку їх комбінацію. У чорній металургії залізо прямого відновлення іноді називають "губчастим залізом"; така практика особливо поширена в Індії. Варіанти реалізації залізних матеріалів, включаючи, наприклад, варіанти реалізації матеріалів із заліза прямого відновлення, для застосування у різних варіантах реалізації, що зазначені у даному описі, у тому числі як електродні матеріали електрода, мають одну, більше ніж одну, або усі властивості матеріалу, як описано нижче у Таблиці 1. У даному описі, включаючи Таблицю 1, наступні терміни мають наступне значення, якщо явно не зазначено інше: "Питома площа поверхні" означає загальну площу поверхні матеріалу на одиницю маси, яка включає площу поверхні пор у пористій структурі; "вміст Вуглецю" або "Вуглець (мас. %)" означає загальну масу вуглецю у відсотках від загальної маси заліза прямого відновлення; "вміст Цементиту" або "Цементит (мас. %)" означає масу Fe_3C у відсотках від загальної маси заліза прямого відновлення; "Загальне Fe (мас. %)" означає загальну масу заліза у відсотках від загальної маси заліза прямого відновлення; "Металеве Fe (мас. %)" означає масу заліза у стані Fe^0 у відсотках від загальної маси заліза прямого відновлення; та "Металізація" означає масу заліза у стані Fe^0 у відсотках від загальної маси заліза. У даному описі мається на увазі, що вагові та об'ємні відсотки й удавана густина виключають будь-який електроліт, який має вбираючу пористість або летючі добавки у межах пористості, якщо не зазначено інше.

Таблиця 1

Властивість матеріалу	Діапазон варіантів реалізації
Питома площа поверхні *	0,01-25 м ² /г
Фактична густина**	4,6-7,1 г/см ³
Удавана густина***	2,3-6,5 г/см ³
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму}}^{****}$	10 нм-50 мкм
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні}}^{*****}$	1 нм-15 мкм
Загальне Fe (мас. %) #	65-95 %
Металеве Fe (мас. %) ##	46-90 %
Металізація (%) ###	59-96 %
Вуглець (мас. %) ####	0-5 %
Fe^{2+} (мас. %) #####	1-9 %
Fe^{3+} (мас. %) \$	0,9-25 %
SiO_2 (мас. %) \$\$	1-15 %
Ферит (мас. %, PCA) \$\$\$	22-97 %
Вюстит (FeO , мас. %, PCA) \$\$\$\$	0-13 %
Гетит (FeOOH , мас. %, PCA) \$\$\$\$\$	0-23 %
Цементит (Fe_3C , мас. %, PCA) +	≤ 80 %

*Питома площу поверхні переважно визначають за допомогою адсорбційного методу Брунауера-Еммета-Теллера ("БЕТ"), і більш переважно, як викладено у документі ISO 9277 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи той факт, що для одержання результатів, які корелюють з результатами БЕТ методу, можна використовувати інші виміри, такі як забарвлення метиленовим синім (MB), адсорбція монометилового ефіру етиленгліколю (EGME), електрокінетичний аналіз адсорбції комплексних іонів і метод утримання білка (PR).

**Фактичну густину переважно визначають за допомогою гелієвої (He) пікнометрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 12154 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами He-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання. У даній галузі техніки фактичну густину також називають "дійсною густиною" або "скелетною густиною".

***Удавану густину переважно визначають за допомогою занурення у воду, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15968 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з

результатами Не-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання. Пористість визначають як відношення удаваної густини до фактичної густини:

$$\text{Пористість} = \frac{\text{удавана густина}}{\text{фактична густина}}$$

5 **** $d_{\text{пор, 90 \% об'єму}}$ переважно визначають за допомогою ртутної (Hg) порозіметрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15901-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами Hg порозіметрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як адсорбція газу. $d_{\text{пор, 90 \% об'єму}}$ являє собою діаметр пор, вище якого існує 90 % від загального об'єму пор.

10 ***** $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні}}$ переважно визначають за допомогою ртутної (Hg) порозіметрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15901-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами Hg порозіметрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як адсорбція газу. $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні}}$ являє собою діаметр пор, вище якого існує 50 % від площі вільної поверхні.

15 #Загальне Fe (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного біхроматичного методу, та більш переважно, як викладено у документі ASTM E246-10 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного біхроматичного методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як титриметричний метод з використанням хлориду олова (II) як відновлювач, титриметричний метод з використанням хлориду титану (III) як відновлювач, спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP).

20 ##Металеве Fe (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного методу за хлоридом заліза (III) та більш переважно, як викладено у документі ISO 16878 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного методу за хлоридом заліза (III), можна використовувати інші вимірювання, такі як титриметричний бром-метанольний метод.

25 ###Металізацію (%) переважно визначають відношенням Металевого Fe до Загального Fe, кожне з яких переважно визначають за допомогою способів, що описані раніше.

30 ####Вуглець (мас. %) переважно визначають за допомогою інфрачервоної абсорбції після спалювання в індукційній печі, та більш переважно, як викладено у документі ISO 9556 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами інфрачервоної абсорбції після спалювання в індукційній печі, можна використовувати інші вимірювання, такі як різні методи спалювання та плавлення в інертному газі, наприклад, що описані у документі ASTM E1019-18.

35 ##### Fe^{2+} (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного методу, та більш переважно, як викладено у документі ASTM D3872-05 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як мессбауерівська спектроскопія, рентгенівська абсорбційна спектроскопія і т.д.

40 Fe^{3+} (мас. %) переважно визначають за допомогою співвідношення балансу маси між Загальним Fe (мас. %), Металевим Fe (мас. %), Fe^{2+} (мас. %) і Fe^{3+} (мас. %). Зокрема, рівність Загальне Fe (мас. %) = Металеве Fe (мас. %) + Fe^{2+} (мас. %) + Fe^{3+} (мас. %) має виконуватися при збереженні маси, тому Fe^{3+} (мас. %) можна розрахувати як Fe^{3+} (мас. %) = Загальне Fe (мас. %) – Металеве Fe (мас. %) – Fe^{2+} (мас. %).

45 \$\$\$ SiO_2 (мас. %) переважно визначають за допомогою гравіметричних методів, та більш переважно, як викладено у документі ISO 2598-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами гравіметричних методів, можна використовувати інші вимірювання, такі як спектрофотометричні методи з використанням відновленого молібдосилікату, рентгеноструктурний аналіз (PCA). У деяких методах мас. % SiO_2 не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Si (включаючи нейтральні та іонні частинки), та розраховують мас. % SiO_2 виходячи зі стехіометрії SiO_2 ; тобто припускають, що молярне співвідношення Si:O дорівнює 1:2.

55 \$\$\$Ферит (мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

55 \$\$\$\$Вюстит (FeO , мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

55 \$\$\$\$\$Гетит (FeOOH , мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

*Цементит (Fe_3C , мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

Крім того, варіанти реалізації залізних матеріалів, включаючи, наприклад, варіанти реалізації матеріалів із заліза прямого відновлення, для використання у різних варіантах реалізації винаходу, що описані у даному описі, у тому числі як електродні матеріали, мають одне або більше з наступних властивостей, особливостей або характеристик (з урахуванням того, що значення з одного рядка або одного стовпчика можуть бути присутніми із значеннями у різних рядках або стовпчиках), як зазначено у Таблиці 1А.

Таблиця 1А

Загальне Fe (мас. %) [†]	> 60 %	> 70 %	> 80 %	~83-94 %
SiO_2 (мас. %) ^{††}	< 12 %	< 7,5 %	1-10 %	1,5-7,5 %
Al_2O_3 (мас. %) ^{†††}	< 10 %	< 5 %	0,2-5 %	0,3-3 %
MgO (мас. %) ^{††††}	< 10 %	< 5 %	0,1-10 %	0,25-2 %
CaO (мас. %) ^{†††††}	< 10 %	< 5 %	0,9-10 %	0,75-2,5 %
TiO_2 (мас. %) ^{&}	< 10 %	< 2,5 %	0,05-5 %	0,25-1,5 %
Розмір (найбільша відстань у поперечному перерізі, наприклад, для кульки діаметром)	< 200 мм	від ~ 50 до ~ 150 мм	від ~2 до ~30 мм	від ~4 до ~20 мм
Фактична густина (г/см^3) ^{&&}	~ 5	від ~5,8 до ~6,2	від ~4,0 до ~6,5	< 7,8
Удавана густина (г/см^3) ^{&&&}	< 7,8	> 5	> 4	3,4 ~ 3,6
Насипна густина (кг/м^3) ^{&&&&}	< 7	> 1,5	від ~2,4 до ~3,4	від ~1,5 до ~2,0
Пористість (%) ^{&&&&&}	>15 %	>50 %	від ~ 20 % до ~90 %	від ~ 50 % до ~70 %

[†]Загальне Fe (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного біхроматичного методу, та більш переважно, як викладено у документі ASTM E246-10 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного біхроматичного методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як титриметричний метод з використанням хлориду олова (II) як відновлювача, титриметричний метод з використанням хлориду титану (III) як відновлювача, спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP).

^{††} SiO_2 (мас. %) переважно визначають за допомогою гравіметричних методів, та більш переважно, як викладено у документі ISO 2598-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами гравіметричних методів, можна використовувати інші вимірювання, такі як спектрофотометричні методи з використанням відновленого молібдосилікату, рентгеноструктурний аналіз (PCA). У деяких методах мас. % SiO_2 не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Si (включаючи нейтральні та іонні частинки), і розраховують мас. % SiO_2 виходячи із стехіометрії SiO_2 ; тобто припускають, що молярне співвідношення Si:O дорівнює 1:2.

^{†††} Al_2O_3 (мас. %) переважно визначають за допомогою методу полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 4688-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами методу полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як рентгеноструктурний аналіз (PCA). У деяких методах мас. % Al_2O_3 не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Al (включаючи нейтральні та іонні частинки), і розраховують мас. % Al_2O_3 виходячи із стехіометрії Al_2O_3 ; тобто припускають, що молярне співвідношення Al:O дорівнює 2:3.

^{††††} MgO (мас. %) переважно визначають за допомогою методу полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 10204 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами методу полум'яної атомно-абсорбційної спектрометрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як рентгеноструктурний аналіз

(PCA). У деяких методах мас. % MgO не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Mg (включаючи нейтральні та іонні частинки), і розраховують мас. % MgO виходячи із стехіометрії MgO; тобто припускають, що молярне співвідношення Mg:O дорівнює 1:1.

!!!!CaO (мас. %) переважно визначають за допомогою методу полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 10203 (повний опис якого включений у даний документ за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами методу полум'яної атомно-абсорбційної спектроскопії, можна використовувати інші вимірювання, такі як рентгеноструктурний аналіз (PCA). У деяких методах мас. % CaO не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Ca (включаючи нейтральні та іонні частинки), і розраховують мас. % CaO виходячи із стехіометрії CaO; тобто припускають, що молярне співвідношення Ca:O дорівнює 1:1.

*TiO₂ (мас. %) переважно визначають за допомогою спектрофотометричного методу з використанням діантипірилметану, та більш переважно, як викладено у документі ISO 4691 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами спектрофотометричного методу з використанням діантипірилметану, можна використовувати інші вимірювання, такі як рентгеноструктурний аналіз (PCA). У деяких методах мас. % TiO₂ не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Ti (включаючи нейтральні та іонні частинки), і розраховують мас. % TiO₂ виходячи із стехіометрії TiO₂; тобто припускають, що молярне співвідношення Ti:O дорівнює 1:2.

&&Фактичну густину переважно визначають за допомогою гелієвої (He) пікнометрії, і більш переважно, як викладено у документі ISO 12154 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами He-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання. У даній галузі техніки фактичну густину також називають "дійсною густиною" або "скелетною густиною".

&&&Удавану густину переважно визначають за допомогою занурення у воду, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15968 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами He-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання.

&&&&Насипну густину (кг/м³) переважно визначають за допомогою вимірювання маси випробуваної проби, що введена у контейнер відомого об'єму до тих пір, поки його поверхня не стане рівною, та більш переважно, як викладено у Спосібі 2 документа ISO 3852 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами методу масування, можна використовувати інші вимірювання.

&&&&&Пористість переважно визначають як відношення удаваної густини до фактичної густини:

$$\text{Пористість} = \frac{\text{удавана густина}}{\text{фактична густина}}$$

Властивості, що викладені у Таблиці 1, також можуть бути присутні у варіантах реалізації винаходу на додаток до властивостей у Таблиці 1А або замість них. У різних варіантах реалізації винаходу також можуть бути присутніми більші та менші значення даних властивостей.

У варіантах реалізації винаходу питома площа поверхні окатишів становить від приблизно 0,05 м²/г до приблизно 35 м²/г, від приблизно 0,1 м²/г до приблизно 5 м²/г, від приблизно 0,5 м²/г до приблизно 10 м²/г, від приблизно 0,2 м²/г до приблизно 5 м²/г, від приблизно 1 м²/г до приблизно 5 м²/г, від приблизно 1 м²/г до приблизно 20 м²/г, більш приблизно 1 м²/г, більш приблизно 2 м²/г, менш приблизно 5 м²/г, менш приблизно 15 м²/г, менш приблизно 20 м²/г і їх комбінації та варіанти, а також більші та менші значення.

Як правило, залізорудні окатиші одержують за допомогою дроблення, подрібнення або перетирання залізної руди до дрібнодисперсної порошкової форми, яку потім концентрують за допомогою видалення домішкових фаз (так званої "порожньої породи"), які вивільняються у процесах подрібнення. Як правило, у міру подрібнення руди до більш дрібнодисперсних (більш дрібних) частинок чистота концентрату, що одержується, підвищується. Потім концентрат формують в окатиші за допомогою процесу обкатування або грудкування (з використанням, наприклад, барабанного або тарілчастого комкувача). Як правило, для одержання рудних окатишів з більш високим ступенем чистоти потрібно більше енергії. Залізорудні окатиші, як правило, виставляють на продаж або продають за двома основними категоріями: відновлені окатиші рівня доменної печі (BF) й окатиші прямого відновлення (рівень DR) (також іноді згадуються як окатиші рівня електродугової печі (EAF)) з основною відмінністю, що полягає у

вмісті SiO_2 та інших домішкових фаз, який вище в окатишах рівня доменної печі у порівнянні з окатишами прямого відновлення. Типовими ключовими характеристиками окатишів або сировини прямого відновлення є загальний вміст Fe у масових відсотках у діапазоні 63-69 мас. %, наприклад 67 мас. %, і вміст SiO_2 у масових відсотках менше 3 мас. %, наприклад 1 мас. %. Типовими ключовими характеристиками окатишів або сировини рівня доменної печі є загальний вміст Fe у масових відсотках у діапазоні 60-67 мас. %, наприклад 63 мас. %, і вміст SiO_2 у масових відсотках у діапазоні 2-8 мас. %, наприклад 4 мас. %.

У деяких варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення одержують за допомогою відновлення окатишів "доменної печі", та у цьому випадку одержане залізо прямого відновлення має властивості матеріалу, як описано нижче у Таблиці 2. Застосування заліза прямого відновлення рівня доменної печі є більш вигідним через меншу кількість енергії, що споживається, яка необхідна для одержання окатишів, що призводить до більш низької вартості готового матеріалу.

Таблиця 2

Властивість матеріалу	Діапазон варіантів реалізації
Питома площа поверхні *	0,21-25 м ² /г
Фактична густина**	5,5-6,7 г/см ³
Удавана густина***	3,1-4,8 г/см ³
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму}}$ ****	50 нм-50 мкм
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні}}$ *****	1 нм-10 мкм
Загальне Fe (мас. %) #	81,8-89,2 %
Металеве Fe (мас. %) ##	68,7-83,2 %
Металізація (%) ###	84-95 %
Вуглець (мас. %) ####	0,03-0,35 %
Fe^{2+} (мас. %) #####	2-8,7 %
Fe^{3+} (мас. %) \$	0,9-5,2 %
SiO_2 (мас. %) \$\$	3-7 %
Ферит (мас. %, PCA) \$\$\$	80-96 %
Вюстит (FeO , мас. %, PCA) \$\$\$\$	2-13 %
Гетит (FeOOH , мас. %, PCA) \$\$\$\$\$	0-11 %
Цементит (Fe_3C , мас. %, PCA) +	0-80 %

*Питому площу поверхні переважно визначають за допомогою адсорбційного методу Брунауера-Еммета-Теллера ("БЕТ"), і більш переважно, як викладено у документі ISO 9277 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи той факт, що для одержання результатів, які корелюють з результатами БЕТ методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як забарвлення метиленовим синім (MB), адсорбція монометилового ефіру етиленгліколю (EGME), електрокінетичний аналіз адсорбції комплексних іонів і метод утримання білка (PR).

**Фактичну густину переважно визначають за допомогою гелієвої (He) пікнометрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 12154 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами He-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання. У даній галузі техніки фактичну густину також називають "дійсною густиною" або "скелетною густиною".

***Удавану густину переважно визначають за допомогою занурення у воду, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15968 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами He-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання. Пористість визначають як відношення удаваної густини до фактичної густини:

$$\text{Пористість} = \frac{\text{удавана густина}}{\text{фактична густина}}$$

**** $d_{\text{пор, 90 \% об'єму}}$ переважно визначають за допомогою ртутної (Hg) порозіметрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15901-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами Hg порозіметрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як адсорбція газу. $d_{\text{пор, 90 \% об'єму}}$ являє собою діаметр пор, вище якого існує 90 % від загального об'єму пор.

***** $d_{\text{пор}}$, 50 % площі поверхні переважно визначають за допомогою ртутної (Hg) порозіметрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15901-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами Hg порозіметрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як адсорбція газу.

5 $d_{\text{пор}}$, 50 % площі поверхні являє собою діаметр пор, вище якого існує 50 % від площі вільної поверхні.

#Загальне Fe (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного біхроматичного методу, та більш переважно, як викладено у документі ASTM E246-10 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного біхроматичного методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як титриметричний метод з використанням хлориду олова (II) як відновлювач, титриметричний метод з використанням хлориду титану (III) як відновлювач, спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP).

##Металеве Fe (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного методу за хлоридом заліза (III) та більш переважно, як викладено у документі ISO 16878 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного методу за хлоридом заліза (III), можна використовувати інші вимірювання, такі як титриметричний бром-метанольний метод.

###Металізацію (%) переважно визначають відношенням Металевого Fe до Загального Fe, кожне з яких переважно визначають за допомогою способів, що описані раніше.

20 ####Вуглець (мас. %) переважно визначають за допомогою інфрачервоної абсорбції після спалювання в індукційній печі, та більш переважно, як викладено у документі ISO 9556 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами інфрачервоної абсорбції після спалювання в індукційній печі, можна використовувати інші вимірювання, такі як різні методи спалювання та плавлення в інертному газі, наприклад, що описані у документі ASTM E1019-18.

25 ##### Fe^{2+} (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного методу, та більш переважно, як викладено у документі ASTM D3872-05 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як мессбауерівська спектроскопія, рентгенівська абсорбційна спектроскопія і т.д.

30 Fe^{3+} (мас. %) переважно визначають за допомогою співвідношення балансу маси між Загальним Fe (мас. %), Металевим Fe (мас. %), Fe^{2+} (мас. %) і Fe^{3+} (мас. %). Зокрема, рівність Загальне Fe (мас. %) = Металеве Fe (мас. %) + Fe^{2+} (мас. %) + Fe^{3+} (мас. %) має виконуватися при збереженні маси, тому Fe^{3+} (мас. %) можна розрахувати як Fe^{3+} (мас. %) = Загальне Fe (мас. %) – Металеве Fe (мас. %) – Fe^{2+} (мас. %).

35 \$\$\$ SiO_2 (мас. %) переважно визначають за допомогою гравіметричних методів, та більш переважно, як викладено у документі ISO 2598-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами гравіметричних методів, можна використовувати інші вимірювання, такі як спектрофотометричні методи з використанням відновленого молібдосилікату, рентгеноструктурний аналіз (PCA). У деяких методах мас. % SiO_2 не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Si (включаючи нейтральні та іонні частинки), і розраховують мас. % SiO_2 виходячи із стехіометрії SiO_2 ; тобто припускають, що молярне співвідношення Si:O дорівнює 1:2.

45 \$\$\$Ферит (мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

\$\$\$\$Вюстит (FeO , мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

50 \$\$\$\$Гетит (FeOOH , мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

+Цементит (Fe_3C , мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

Властивості, що викладені у Таблиці 2, також можуть бути присутні у варіантах реалізації винаходу на додаток до властивостей у Таблиці 1 і/або 1A або замість них. У різних варіантах реалізації винаходу також можуть бути присутніми більші та менші значення даних властивостей.

У деяких варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення одержують за допомогою відновлення окатишів прямого відновлення, та у цьому випадку одержане залізо прямого відновлення має властивості матеріалу, як описано нижче у Таблиці 3. Застосування

заліза прямого відновлення рівня прямого відновлення є більш вигідним через більш високий вміст Fe в окатиші, що збільшує питому енергію батареї.

Таблиця 3

Властивість матеріалу	Діапазон варіантів реалізації
Питома площа поверхні *	0,1-0,7 м ² /г у стані поставки або 0,19-25 м ² /г після виконання стадії утворення попереднього заряду
Фактична густина**	4,6-7,1 г/см ³
Удавана густина***	2,3-5,7 г/см ³
Мінімальний d _{пор, 90 % об'єму} ****	50 нм-50 мкм
Мінімальний d _{пор, 50 % площі поверхні} *****	1 нм-10 мкм
Загальне Fe (мас. %) #	80-94 %
Металеве Fe (мас. %) ##	64-94 %
Металізація (%) ###	80-100 %
Вуглець (мас. %) ####	0-5 %
Fe ²⁺ (мас. %) #####	0-8 %
Fe ³⁺ (мас. %) \$	0-10 %
SiO ₂ (мас. %) \$\$	1-4 %
Ферит (мас. %, PCA) \$\$\$	22-80 %
Вюстит (FeO, мас. %, PCA) \$\$\$\$	0-13 %
Гетит (FeOOH, мас. %, PCA) \$\$\$\$\$	0-23 %
Цементит (Fe ₃ C, мас. %, PCA) +	≤ 80 %

5 *Питому площу поверхні переважно визначають за допомогою адсорбційного методу Брунауера-Еммета-Теллера ("БЕТ"), і більш переважно, як викладено у документі ISO 9277 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи той факт, що для одержання результатів, які корелюють з результатами БЕТ методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як забарвлення метиленовим синім (MB), адсорбція монометилового ефіру етиленгліколю (EGME), електрокінетичний аналіз адсорбції комплексних іонів і метод утримання білка (PR).

10 **Фактичну густину переважно визначають за допомогою гелієвої (He) пікнометрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 12154 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами He-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання. У даній галузі техніки фактичну густину також називають "дійсною густиною" або "скелетною густиною".

15 ***Удавану густину переважно визначають за допомогою занурення у воду, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15968 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами He-пікнометрії, можна використовувати інші вимірювання. Пористість визначають як відношення удаваної густини до фактичної густини:

$$\text{Пористість} = \frac{\text{удавана густина}}{\text{фактична густина}}$$

25 ****d_{пор, 90 % об'єму} переважно визначають за допомогою ртутної (Hg) порозіметрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15901-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами Hg порозіметрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як адсорбція газу. d_{пор, 90 % об'єму} являє собою діаметр пор, вище якого існує 90 % від загального об'єму пор.

30 *****d_{пор, 50 % площі поверхні} переважно визначають за допомогою ртутної (Hg) порозіметрії, та більш переважно, як викладено у документі ISO 15901-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами Hg порозіметрії, можна використовувати інші вимірювання, такі як адсорбція газу. d_{пор, 50 % площі поверхні} являє собою діаметр пор, вище якого існує 50 % від площі вільної поверхні.

35 #Загальне Fe (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного біхроматичного методу, та більш переважно, як викладено у документі ASTM E246-10 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного біхроматичного методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як титриметричний метод з використанням хлориду

олова (II) як відновлювач, титриметричний метод з використанням хлориду титану (III) як відновлювач, спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP).

##Металеве Fe (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного методу за хлоридом заліза (III) та більш переважно, як викладено у документі ISO 16878 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного методу за хлоридом заліза (III), можна використовувати інші вимірювання, такі як титриметричний бром-метанольний метод.

###Металізацію (%) переважно визначають відношенням Металевого Fe до Загального Fe, кожне з яких переважно визначають за допомогою способів, що описані раніше.

####Вуглець (мас. %) переважно визначають за допомогою інфрачервоної абсорбції після спалювання в індукційній печі, та більш переважно, як викладено у документі ISO 9556 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами інфрачервоної абсорбції після спалювання в індукційній печі, можна використовувати інші вимірювання, такі як різні методи спалювання та плавлення в інертному газі, наприклад, що описані у документі ASTM E1019-18.

#####Fe²⁺ (мас. %) переважно визначають за допомогою титриметричного методу, та більш переважно, як викладено у документі ASTM D3872-05 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами титриметричного методу, можна використовувати інші вимірювання, такі як мессбауерівська спектроскопія, рентгенівська абсорбційна спектроскопія і т.д.

\$Fe³⁺ (мас. %) переважно визначають за допомогою співвідношення балансу маси між Загальним Fe (мас. %), Металевим Fe (мас. %), Fe²⁺ (мас. %) і Fe³⁺ (мас. %). Зокрема, рівність Загальне Fe (мас. %) = Металеве Fe (мас. %) + Fe²⁺ (мас. %) + Fe³⁺ (мас. %) має виконуватися при збереженні маси, тому Fe³⁺ (мас. %) можна розрахувати як Fe³⁺ (мас. %) = Загальне Fe (мас. %) – Металеве Fe (мас. %) – Fe²⁺ (мас. %).

\$\$SiO₂ (мас. %) переважно визначають за допомогою гравіметричних методів, та більш переважно, як викладено у документі ISO 2598-1 (повний опис якого включений у дану заявку за допомогою посилання); визнаючи, що для одержання результатів, які корелюють з результатами гравіметричних методів, можна використовувати інші вимірювання, такі як спектрофотометричні методи з використанням відновленого молібдосилікату, рентгеноструктурний аналіз (PCA). У деяких методах мас. % SiO₂ не визначають напряму, а вимірюють концентрацію Si (включаючи нейтральні та іонні частинки), і розраховують мас. % SiO₂ виходячи із стехіометрії SiO₂; тобто припускають, що молярне співвідношення Si:O дорівнює 1:2.

\$\$\$Ферит (мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

\$\$\$\$Вюстит (FeO, мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

\$\$\$\$\$Гетит (FeOOH, мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

+Цементит (Fe₃C, мас. %, PCA) переважно визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу (PCA).

Властивості, що викладені у Таблиці 3, також можуть бути присутні у варіантах реалізації винаходу на додаток до властивостей у Таблиці 1, 1A і/або 2 або замість них. У різних варіантах реалізації винаходу також можуть бути присутніми більші та менші значення даних властивостей.

У різних варіантах реалізації винаходу шар провідних окатишів містить (наприклад, передбачає, є компонентом, становить і т.д.) електрод у системі накопичення енергії. У варіантах реалізації даного електрода окатиші містять залізовмісний матеріал, відновлений залізний матеріал, залізо у неокисненому стані, залізо у сильно окисненому стані, залізо у валентному стані від 0 до 3+, а також їх комбінації та варіації. У варіантах реалізації даного електрода окатиші містять залізо, яке має одну або більше характеристик, що зазначені у Таблицях 1, 1A, 2 і 3. У варіантах реалізації винаходу окатиші мають пористість, наприклад структури з відкритими порами, розмір пор яких становить, наприклад, від декількох нанометрів до декількох мікронів. Наприклад, варіанти реалізації винаходу мають розмір пор від приблизно 5 нм (нанометрів) до приблизно 100 мкм (мікронів), від приблизно 50 нм до приблизно 10 мкм, від приблизно 100 нм до приблизно 1 мкм, більше 100 нм, більше 500 нм, менше 1 мкм, менше 10 мкм, менше 100 мкм, а також комбінації та варіанти даних розмірів пор, а також пори більшого та меншого розміру. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші містять окатиші заліза прямого відновлення (DRI). Варіанти реалізації даних електродів у системі накопичення

енергії та, зокрема, у системах тривалого накопичення енергії, мають одну або більше з цих вищезгаданих характеристик.

Ущільнення окатишів створює макропори, наприклад отвори, проміжки, канали або порожнини між окремими окатишами. Макропори полегшують іонний перенос через електроди, які у деяких варіантах реалізації винаходу мають найменший геометричний розмір, який все ще дуже великий у порівнянні з деякими іншими типами електродів батареї, будучи розміром у декілька сантиметрів. Мікропори всередині окатишів дозволяють активному матеріалу окатишів з великою площею поверхні знаходитися у контакті з електролітом, що забезпечує ефективне використання активного матеріалу. Дана структура електродів, зокрема, призначена для підвищення продуктивності особливо товстих електродів для стаціонарного тривалого накопичення енергії, де для досягнення надзвичайно високої поверхневої ємності необхідні товсті електроди.

Окатиші для даних варіантів реалізації винаходу та, зокрема, для застосування у варіантах реалізації електродів для систем тривалого накопичення енергії, мають будь-яку об'ємну форму, наприклад форму сфер, дисків, шайб, бусин, таблеток, пігулок, кілець, лінз, кіл, панелей, конусів, усічених конусів, квадратних блоків, прямокутних блоків, ферм, куточків, каналів, порожнистих герметичних камер, порожнистих сфер, блоків, листів, плівок, частинок, балок, стрижнів, куточків, плит, колон, волокон, штапельних волокон, трубок, чашок, труб, а також комбінаціями та варіантами з даних й інших більш складних форм. Окатиші в електроді мають однакову або різну форму. Окатиші в електроді, який є одним з декількох електродів у системі тривалого накопичення енергії, є такими ж, як окатиші в інших електродах у даній системі накопичення енергії, або відрізняються від них.

Розмір окатишів, якщо явно не зазначено інше, відноситься до найбільшій відстані поперечного перерізу окатиша, наприклад до діаметру сфери. Окатиші мають однакові або різні розміри. Відзначається, що форма, розмір і одночасно форма та розмір окатишів, а також, як правило, у меншому ступені форма та розмір контейнера або корпусу, що містить окатиші, визначають природу та розмір макропор в електроді. Розмір окатишів становить від приблизно 0,1 мм до приблизно 10 см, від приблизно 5 мм до приблизно 100 мм, від 10 мм до приблизно 50 мм, приблизно 20 мм, приблизно 25 мм, приблизно 30 мм, більше 0,1 мм, більше 1 мм, більше 5 мм, більше 10 мм і більше 25 мм, а також їх комбінації та варіанти.

У варіантах реалізації винаходу окатиші у конфігурації електрода забезпечують електрод, що має насипну густину від приблизно 3 г/см³ до приблизно 6,5 г/см³, від приблизно 0,1 г/см³ до приблизно 5,5 г/см³, від приблизно 2,3 г/см³ до приблизно 3,5 г/см³, від 3,2 г/см³ до приблизно 4,9 г/см³, більш приблизно 0,5 г/см³, більш приблизно 1 г/см³, більш приблизно 2 г/см³, більш приблизно 3 г/см³, їх комбінації та варіанти, а також більші та менші значення.

У деяких варіантах реалізації винаходу суміш відновлених окатишів рівня прямого відновлення та рівня доменної печі застосовують разом. У деяких інших варіантах реалізації винаходу відновлений матеріал (DRI) і необпалену руду (рівень прямого відновлення або рівень доменної печі) застосовують у комбінації.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення одержують з використанням "штучної руди", такої як відходи або форми побічних продуктів оксиду заліза. Як один необмежувачий приклад прокатна окалина являє собою змішаний оксид заліза, що одержаний на поверхні гарячекатаної сталі, який у різних варіантах реалізації винаходу збирають і подрібнюють з утворенням порошку оксиду заліза, який потім агломерують з утворенням окатишів і згодом відновлюють до форми заліза прямого відновлення. Інші потоки відходів аналогічним чином застосовують для одержання заліза прямого відновлення. Як інший необмежувачий приклад травильний розчин являє собою кислий розчин, який багатий на розчинені іони Fe. У різних варіантах реалізації винаходу травильний розчин, що містить Fe, нейтралізують основою (такою як гідроокис калію або гідроксид натрію) для осідання порошку оксиду заліза, який потім агломерують з утворенням окатишів і згодом відновлюють з утворенням заліза прямого відновлення.

У різних варіантах реалізації винаходу попередники у вигляді оксидів заліза спочатку відновлюють, а потім формують в окатиші або інший агломерат. У деяких необмежувачих варіантах реалізації винаходу порошок оксиду заліза з природної або штучної руди відновлюють до порошку металевого заліза за допомогою термічної обробки за 900 °C у середовищі відновлюваного газу, наприклад за допомогою печі з лінійним подом в атмосфері водню, у діапазоні від 1 % до 100 % H₂. У варіантах реалізації винаходу, в яких як відновлюваний газ використовують водень, вміст цементиту (Fe₃C) у залізі прямого відновлення становить 0 мас. %.

У різних варіантах реалізації винаходу окатиші або агломерати заліза прямого відновлення одержують у результаті єдиного процесу з порошків оксиду заліза з використанням обертової печі для випалення. Обертальний рух печі сприяє агломерації порошку в окатиш або агломерат, у той час як високотемпературне середовище з газом-відновлювачем забезпечує одночасне відновлення оксиду заліза. У різних інших варіантах реалізації винаходу використовують багатоступеневу обертову піч для випалення, в якій стадії агломерації та відновлення незалежно налаштовують і оптимізують.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення має форму, яка відрізняється від сферичної. У деяких варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення має форму, яка є по суті прямолінійною або подібною цеглі. У певних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення має форму, яка є по суті циліндричною, стрижневою або дископодібною. У деяких варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення має форму, яка є по суті плоскою або листовою. У деяких варіантах реалізації винаходу порошок оксиду заліза одержують у сухому вигляді за допомогою пресування у штампі до циліндричної форми або будь-якої іншої форми, яка піддається пресуванню у штампі. У деяких варіантах реалізації винаходу порошок оксиду заліза формують у сухому вигляді у листову форму за допомогою валкового пресування через каландровий валок. У деяких варіантах реалізації винаходу порошок оксиду заліза змішують з речовиною, такою як глина або полімер, і піддають сухій переробці у стрижневу форму за допомогою видавлювання. У деяких варіантах реалізації винаходу порошок оксиду заліза змішують зі сполучною речовиною, такою як глина або полімер, і переробляють у сухому вигляді у листову форму за допомогою валкового пресування через каландровий валок. Сполучні речовини містять глину, таку як бентоніт, або полімер, такий як кукурудзяний крохмаль, поліакриламід або поліакрилат. Сполучні речовини містять бентоніт, карбонат натрію, хлорид кальцію, гідроксид кальцію, силікат натрію, карбоксиметилцелюлозу (КМЦ), Alcotac, Peridur, кукурудзяний крохмаль, Fupa, пшеничне борошно, лігносульфонат натрію, патоку або поліакрилат і т.д. Сполучні речовини складаються з комбінації однієї або більше глини і одного або більше полімерів. У деяких варіантах реалізації винаходу порошок оксиду заліза диспергують у рідині з утворенням суспензії, яку потім використовують для змочування форми для надання різних форм. У деяких варіантах реалізації винаходу суспензію оксиду заліза відливають у ливарну форму майже довільної форми. У деяких варіантах реалізації винаходу суспензію оксиду заліза наносять на лист за допомогою ракельного ножа або інших аналогічних способів нанесення покриття.

У різних варіантах реалізації винаходу у системі накопичення енергії у склад електрода входить шар провідних мікропористих окатишів. У деяких варіантах реалізації винаходу зазначені окатиші містять окатиші заліза прямого відновлення (DRI). Ущільнення окатишів створює макропори між окремими окатишами. Макропори сприяють іонному переносу через електроди, які у деяких варіантах реалізації винаходу мають найменший геометричний розмір, який все ще дуже великий у порівнянні з деякими іншими типами електродів батареї, будучи розміром у декілька сантиметрів. Макропори утворюють простір пор з низькою звивистістю у порівнянні з мікропорами всередині окатишів. Мікропори всередині окатишів дозволяють активному матеріалу окатишів з великою площею поверхні знаходитися у контакті з електролітом, що забезпечує ефективне використання активного матеріалу. Дана структура електродів, зокрема, призначена для підвищення продуктивності особливо товстих електродів для стаціонарного тривалого накопичення енергії, де для досягнення надзвичайно високої поверхневої ємності необхідні товсті електроди.

У різних варіантах реалізації винаходу під час виробництва заліза прямого відновлення для збільшення пористості одержуваного заліза прямого відновлення вводять летючий пороутворювач. В одному варіанті реалізації винаходу пористість окатишів заліза прямого відновлення модифікують за допомогою включення у процес грудкування витратного пороутворювача, такого як лід (тверда H_2O), який згодом тане або сублімується при термічній обробці. У деяких інших варіантах реалізації винаходу летючий пороутворювач містить нафталін, який згодом сублімується, залишаючи пористість. В інших варіантах реалізації винаходу летючий пороутворювач містить NH_4CO_3 (карбонат амонію), є летучим пороутворювачем, і його вводять у вигляді твердої речовини у різні моменти одержання заліза прямого відновлення та він розкладається під дією тепла та повністю виводиться у вигляді газоподібних або рідких сполук ($NH_3 + CO_2 + H_2O$). У різних інших варіантах реалізації винаходу летюча добавка виконує у комірці додаткову функцію (наприклад, є компонентом електроліту). У деяких варіантах реалізації винаходу летюча добавка являє собою лужну сіль, таку як KOH, або NaOH, або LiOH. У деяких варіантах реалізації винаходу летюча добавка являє собою розчинну добавку до електроліту, яка знаходиться у твердій формі у сухих умовах навколишнього

середовища, таку як сульфат свинцю, ацетат свинцю, сульфат сурми, ацетат сурми, молібдат натрію, молібдат калію, тіосечовина, станат натрію, тіосульфат амонію. У різних інших варіантах реалізації винаходу летюча добавка являє собою сполучну речовину, що використовується при агломерації залізорудного порошку з утворенням окатишів або іншої форми, таку як сполучна речовина з альгінату натрію або карбоксиметилцелюлози.

У різних варіантах реалізації винаходу використовують витратні пороутворювачі, пороутворювачі, що трансформуються, летючі пороутворювачі, змінні пороутворювачі або способи. У даних варіантах реалізації винаходу проміжний матеріал з все ще присутнім пороутворювачем має мас. % загального Fe у діапазоні від 20 до 90 мас. %. Пороутворювачі видаляють частково перед застосуванням як електрод, повністю перед застосуванням як електрод або під час застосування як електрод, а також їх комбінацій та варіацій. В одному з варіантів реалізації винаходу проміжний продукт містить від 25 до 50 мас. % загальної Fe, і після видалення пороутворювача входить у склад електрода з вмістом загального Fe від 60 до 90 мас. %.

У деяких варіантах реалізації винаходу відновлюваний газ, що використовується для одержання заліза прямого відновлення, являє собою водень (H_2). У деяких варіантах реалізації винаходу водень, що використовується як відновлюваний газ, є побічним продуктом промислового, хімічного або виробничого процесу. У деяких варіантах реалізації винаходу водень одержують за допомогою електролізу води з поновлюваних джерел енергії, таких як енергія вітру або сонячна енергія. У деяких варіантах реалізації винаходу електролізер з'єднаний з системою накопичення енергії. У деяких варіантах реалізації винаходу електролізер являє собою електролізер з протонообмінною мембраною (PEM). У деяких варіантах реалізації винаходу електролізер являє собою лужний електролізер. У деяких варіантах реалізації винаходу водень є побічним продуктом хлор-лужного процесу або установок. У варіантах реалізації винаходу, в яких як відновлюваний газ використовують водень, вміст цементиту (Fe_3C) у залізі прямого відновлення становить 0 мас. %.

У деяких варіантах реалізації винаходу природний газ (метан, CH_4) використовують як відновлювач для одержання заліза прямого відновлення. У деяких варіантах реалізації винаходу природний газ, що використовується, одержують з природних підземних родовищ або у сільському господарстві. У деяких варіантах реалізації винаходу метан, що використовується як відновлюваний газ, є побічним продуктом промислового, хімічного або виробничого процесу. У деяких варіантах реалізації винаходу метан піддають риформінгу з водяною парою (за допомогою реакції з водою, H_2O) для одержання суміші монооксиду вуглецю (CO) і водню (H_2) за допомогою реакції $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$. У деяких варіантах реалізації винаходу дана реакція риформінгу відбувається у допоміжній риформінг-установці окремо від реактора, в якому відбувається відновлення заліза. У деяких варіантах реалізації винаходу риформінг відбувається *in situ* у реакторі відновлення. У деяких варіантах реалізації винаходу риформінг відбувається як у допоміжній риформінг-установці, так і у реакторі відновлення. У деяких варіантах реалізації винаходу вугілля використовують як відновлювач для одержання заліза прямого відновлення. У деяких варіантах реалізації винаходу кокс використовують як відновлювач для одержання заліза прямого відновлення. У варіантах реалізації винаходу, в яких використовують вуглецевмісний відновлюваний газ, вміст цементиту (Fe_3C) у залізі прямого відновлення вище, до 80 мас. %.

У деяких варіантах реалізації винаходу суміш заліза прямого відновлення, що одержано з використанням різних відновлювальних газів, застосовують для досягнення вигідного поєднання складу та властивостей. В одному необмежуючому варіанті реалізації винаходу суміш з співвідношенням 50/50 за масою заліза прямого відновлення, що одержане з окатишів рівня доменної печі, які відновлені у природному газі, та заліза прямого відновлення, що одержане з окатишів прямого відновлення, які відновлені у водні, застосовують як негативний електрод батареї. Інші комбінації масових співвідношень, типу сировини (прямого відновлення, рівня доменної печі, інших штучних руд і т.д.) і відновлюваного середовища (водню, природного газу, вугілля і т.д.) об'єднані в інших варіантах реалізації винаходу.

У різних варіантах реалізації винаходу окатиші заліза прямого відновлення роздрібнюють, і роздрібнені окатиші входять у склад шару (з додаванням порошку або без нього).

У різних варіантах реалізації винаходу добавки, корисні для електрохімічного циклу, наприклад супресори реакції виділення водню (HER), вводять у шар у твердій формі, наприклад, у вигляді порошку або у вигляді твердих окатишів.

У деяких варіантах реалізації винаходу металеві електроди мають низьку початкову питому площу поверхні (наприклад, менше приблизно $5 \text{ м}^2/\text{г}$ і переважно менше приблизно $1 \text{ м}^2/\text{г}$). Такі електроди, як правило, мають низьку швидкість саморозряду у низькошвидкісних системах

тривалого накопичення енергії. Одним з прикладів металевого електрода з низькою питомою площею поверхні є шар окатишів заліза прямого відновлення. У багатьох типових сучасних електрохімічних комірках, таких як літій-іонні батареї або нікель-металогідридні батареї, бажана висока питома площа поверхні, щоб забезпечити високу продуктивність (тобто велику потужність). У системах тривалої дії вимоги до допустимій продуктивності значно знижені, тому електроди з низькою питомою площею поверхні відповідають вимогам до заданої продуктивності при мінімальній швидкості саморозряду.

У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші заліза прямого відновлення обробляють механічними, хімічними, електричними, електрохімічними і/або термічними способами перед застосуванням окатишів заліза прямого відновлення в електрохімічній комірці. Така попередня обробка дозволяє досягти чудових хімічних і фізичних властивостей і, наприклад, збільшує доступну ємність під час реакції розряду. Фізичні та хімічні властивості придбаного (що також іноді називається як "у стані поставки") заліза прямого відновлення є неоптимальними для застосування як негативний електрод електрохімічної комірки. Покращені хімічні та фізичні властивості включають введення більш високого вмісту бажаних домішок, таких як супресори реакції виділення водню, досягнення більш низького вмісту небажаних домішок (таких як каталізatori реакції виділення водню), досягнення більш високої питомої площі поверхні, досягнення більш високої загальної пористості, досягнення розподілу пор за різними розмірами відносно вихідного заліза прямого відновлення (такого як мультимодальний розподіл пор за розмірами для зниження опору масопереносу), досягнення розподілу окатишів за необхідними розмірами (наприклад, мультимодальний розподіл окатишів за розмірами, що дозволяє упаковувати окатиші до необхідної густини), зміна або вибір окатишів з необхідним співвідношенням сторін (для досягнення необхідної густини упаковки шару). Механічна обробка включає галтування, перетирання, дроблення, пульверизацію та подрібнення у порошок. Хімічна обробка включає кислотне травлення. Хімічна обробка включає замочування шару окатишів у лужному розчині для створення звуження між окатишами, укрупнення мікропор всередині окатишів або розчинення домішок або вторинних фаз для збільшення відсоткового вмісту пор або зміни розподілу пор за розмірами. Термічна обробка включає обробку заліза прямого відновлення за підвищеної температури в інертній, відновлюваній, окислювальній і/або науглецеваній атмосфері. У різних варіантах реалізації винаходу механічні, хімічні, електричні, електрохімічні й/або термічні способи попередньої обробки матеріалів, що утворюють електрод, таких як окатиші заліза прямого відновлення і т.д., сплавляють матеріал, що утворює електрод, у шар, такий як шар сплавлених разом окатишів заліза прямого відновлення і т.д.

У варіантах реалізації винаходу, як викладено у даному описі, залізний матеріал обробляють, хімічно модифікують, механічно модифікують або іншим чином конфігурують, щоб змінити одну або більше його властивостей. У даному описі дані способи, як правило, описують як такі, що виконуються на матеріалі із заліза прямого відновлення. Встановлено, що дані способи можна застосовувати для інших залізовмісних матеріалів, таких як відновлений залізний матеріал, залізо у неокисненому стані, залізо у сильно окисненому стані, залізо у валентному стані від 0 до 3+, а також їх комбінації та варіації. Таким чином, запропоновані залізовмісні окатиші для застосування у конфігурації електродів для електричної комірки тривалого накопичення, яка має заздалегідь визначені характеристики, наприклад, характеристики, що викладені у даному описі.

У деяких варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення піддають механічним обробкам для шліфування, зачистки або поліровки поверхні й/або видалення дрібнодисперсних частинок. В одному варіанті реалізації винаходу окатиші заліза прямого відновлення прокочують на сортувальному барабані для шліфування поверхні та видалення з поверхні дрібнодисперсного порошку/пилу. Дана дія має позитивний ефект зниження реакційної здатності окатишів прямого відновлення (DRI), полегшуючи та роблячи транспортування більш безпечнішим, не вдаючись до брикетування або іншого процесу ущільнення. В іншому варіанті реалізації винаходу блоки або листи заліза прямого відновлення пропускають під щіткою, що обертається, для видалення дрібнодисперсних порошоків з поверхні, надаючи аналогічний позитивний ефект.

В одному варіанті реалізації винаходу пористість збільшують за допомогою попередньої обробки заліза прямого відновлення за допомогою замочування у кислотній ванні (наприклад, концентрованій HCl), яка травить залізо та створює більш великі пори, збільшуючи загальну пористість. Час травлення оптимізують для збільшення загальної ємності окатишів заліза прямого відновлення без втрати занадто великої кількості активного матеріалу у розчині для кислотного травлення.

В іншому варіанті реалізації винаходу у залізо прямого відновлення вводять бажані домішки або добавки. Коли дані домішки є твердими частинками, їх вводять за допомогою подрібнення порошкової добавки з окатишами заліза прямого відновлення у кульовому млині (наприклад, за допомогою планетарного кульового млина або аналогічної установки), причому окатиші служать власними подрібнюючими середовищами. Таким чином, порошкову добавку механічно вводять у пори або на поверхню окатишів заліза прямого відновлення. Залізо прямого відновлення також покривають корисними добавками, наприклад, за допомогою прокатки або занурення у суспензію, що містить добавки. Дані бажані домішки включають сульфіді лужних металів. Було продемонстровано, що солі сульфідів лужних металів значно покращують застосування активного матеріалу у Fe анодах. Так само, як розчинні сульфіді лужних металів можна додати до електроліту, нерозчинні сульфіді лужних металів можна додати до заліза прямого відновлення, наприклад, зазначеним вище способом.

У різних варіантах реалізації винаходу питома площа поверхні заліза прямого відновлення збільшується у 3 або більше рази, переважно у 5 або більше разів, як виміряно за допомогою такого способу, як газоадсорбційний метод Брунауера-Еммета-Теллера. У деяких варіантах реалізації винаходу дане збільшення площі поверхні досягають за рахунок застосування заліза прямого відновлення як електрод в електрохімічній комірці та його електрохімічного відновлення за допомогою прикладеного струму.

У деяких варіантах реалізації винаходу площа поверхні матеріалів, що містять цементит або карбід заліза, таких як окатиші заліза прямого відновлення, що містять цементит або карбід заліза, збільшують за рахунок застосування матеріалу як анод електрохімічної комірки та його розряду. У деяких варіантах реалізації винаходу питома густина струму становлять 0,1-25 мА/г. Даний оксид заліза з великою площею поверхні можна також використовувати для різних застосувань, крім електрохімічних комірок.

У різних варіантах реалізації винаходу для збільшення електричної провідності окатиші змішують з більш електропровідним, але потенційно більш дорогим, порошком, щоб одержати шар композиту з більш високою провідністю. Даний порошок збільшує поверхневу ємність комірки за рахунок заповнення порожнин між окатишами. Це зменшує співвідношення об'єму електроліту до окатишів заліза прямого відновлення, що можна систематично змінювати й оптимізувати. В одному варіанті реалізації винаходу даний порошок використовують у місці прийому струму для збільшення площі контактної поверхні, зменшення міжфазного опору між струмознімачем і невеликою контактною поверхнею сферичних окатишів, як більш детально описано у попередньому розділі. Це забезпечує можливість змінювати та контролювати ефективну густину струму в окатишах. Різний розмір частинок у композитному шарі призводить до контрольованих витрат і провідності. В іншому прикладі використання додаткового порошку, дроту, сітки, металевої сітки або вовняного провідного матеріалу дозволяє застосовувати окатиші з низькою провідністю, такі як окатиші таконіту прямого відновлення або окатиші прямого відновлення, які є частково металізованими (що іноді називаються у торгівлі "remet"), у композитному шарі за рахунок збільшення загальної провідності. В одному варіанті реалізації винаходу даний провідний компонент містить дрібнодисперсні частинки прямого відновлення або інші відходи процесу прямого відновлення.

Співвідношення електроліту та залізного матеріалу, наприклад залізного матеріалу прямого відновлення у комірці, становить від приблизно 0,5 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу до приблизно 5 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу, від приблизно 0,6 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу до приблизно 3 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу, приблизно 0,6 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу, приблизно 0,7 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу, приблизно 0,8 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу, приблизно 1 мл електроліту: 1 г залізного матеріалу, їх комбінації та варіації, а також більші та менші співвідношення.

В одному варіанті реалізації винаходу спечені пористі залізні електроди одержують із заліза прямого відновлення, розмір частинок якого зменшений, або частинки перетворені у порошок, наприклад, за допомогою дроблення або подрібнення. Дрібнодисперсні частинки заліза прямого відновлення або інші відходи також застосовують для одержання електрода із спеченого заліза. Під дією тепла і/або тиску одержують спечений електрод зі сполучною речовиною, потім сполучна речовина згоряє, а необпалену форму спікають за високої температури. Окатиші заліза прямого відновлення також напругу сплавляють один з одним за допомогою спікання без сполучної речовини, необов'язково під тиском у неокислювальній атмосфері, щоб створити електричний та фізичний зв'язок між окатишами.

У різних варіантах реалізації винаходу пористі негативні електроди одержують за допомогою дроблення, подрібнення або перемелювання гарячебрикетованого заліза (ГБЗ). У різних варіантах реалізації винаходу гарячебрикетоване залізо є переважним для відвантаження та транспортування через його більш низьку площу поверхні та реакційну

здатність, але пористість гарячебрикетованого заліза є занадто низькою для практичного застосування у товстому електроді через обмеження іонного переносу. Для досягнення оптимального поєднання транспортування та робочих характеристик залізо прямого відновлення транспортують у брикетованій формі на змонтований електролізер або виробничий об'єкт, де його піддають дробленню, подрібненню і/або перемелюванню для збільшення пористості кінцевого електрода.

Ущільнений шар окатишів заліза прямого відновлення є бажаною конфігурацією електрода на основі заліза, оскільки він забезпечує електронний провідний шлях просочування крізь ущільнений шар, залишаючи при цьому доступну пористість для заповнення електролітом, який полегшує іонний перенос. У деяких варіантах реалізації винаходу співвідношення об'єму електроліту та маси заліза прямого відновлення знаходиться у діапазоні від 0,5 мл/г до 5 мл/г, наприклад 0,6 мл/г або 1,0 мл/г. Окатиші заліза прямого відновлення, як правило, контактують з оточуючими окатишами через невелику контактну поверхню у порівнянні з площею поверхні окатишів, і у деяких випадках контакт можна розглядати як "точковий контакт". Контакти з малою площею поперечного перерізу є обмеженнями для проходження електричного струму, що призводить до відносно низької електричної провідності для шару окатишів у цілому, що, у свою чергу, призводить до високих перенапруг на електродах і низької гальванічної ефективності батареї.

У різних варіантах реалізації винаходу електричну провідність шару окатишів заліза прямого відновлення збільшують декількома способами. У деяких варіантах реалізації винаходу електричну провідність шару окатишів заліза прямого відновлення збільшують за рахунок використання додаткового провідного матеріалу, який оточує окремі окатиші, впроваджується в окремі окатиші, оточує весь шар окатишів або проникає крізь шар окатишів. Провідний матеріал є одним або більше матеріалами, такими як метал, оксид металу, карбід металу, нітрид металу, напівпровідник, вуглець, провідний полімер або композит, що містить щонайменше один з таких електропровідних матеріалів. Електропровідний матеріал знаходиться у вигляді порошку, дроту, сітки або листа. У деяких варіантах реалізації винаходу провідний матеріал сам бере участь в електрохімічній реакції у батареї, включаючи, але не обмежуючись цим, забезпечення зарядної ємності. У деяких інших варіантах реалізації винаходу електропровідний матеріал не є по суті електрохімічно активним. В одному варіанті реалізації винаходу провідний матеріал являє собою порошок, і порошок заповнює або частково заповнює простір між окатишами або між окатишами та струмознімачами для покращення електричної провідності між окатишами або окатишами з струмознімачем. Наприклад, провідний порошок може складатися з "дрібнодисперсних частинок" заліза прямого відновлення, які являють собою порошкові відходи процесу прямого відновлення, які за складом аналогічні залізу прямого відновлення. У цьому випадку дрібнодисперсні частинки служать як для збільшення електричної провідності шару, так і для збільшення зарядної ємності анода. В іншому варіанті реалізації винаходу провідний матеріал являє собою порошок, і даний порошок наносять на поверхні окатишів для створення покриття. Таке покриття забезпечує велику площу електричного контакту між окатишами.

У різних варіантах реалізації винаходу на окатиші з низькою провідністю наносять провідні покриття для забезпечення їх застосування в електроді. У деяких варіантах реалізації винаходу покриття наносять на окатиші з низькою провідністю, такі як окатиші таконіту або окатиші прямого відновлення, які є частково металізованими (що іноді звуться у торгівлі "remet"). На початковій стадії відновлення для зменшення електричного опору від струмознімача до окатиша таконіту покриття являє собою провідне покриття. Покриття видаляють на стадії або після стадії відновлення. В одному варіанті реалізації винаходу покриття являє собою тонкий конформний металевий шар, такий як нержавіюча сталь, який оточує кожний окатиш за колом. В іншому варіанті реалізації винаходу покриття являє собою тонкий шар свинцю, який покриває зовнішню сторону кожного окатиша з використанням методу спрямованого осідання, такого як розпорошення, випаровування або інші методи фізичного осідання з парової фази. У деяких варіантах реалізації винаходу покриття наносять за допомогою спільної прокатки заліза прямого відновлення та матеріалу покриття в обертовому резервуарі. У деяких варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення в обертовому резервуарі має по суті сферичну форму.

В іншому варіанті реалізації винаходу деякі або всі окремі окатиші у шарі окатишів обгорнуті струмоведучим дротом, фольгою або листом. У деяких варіантах реалізації винаходу використовують пристрій натягу, такий як екран, для прикладання натягу до дроту, фольги або листа. Необов'язково, такі струмознімачі, що оточують окремі окатиші, прикріплюють до зібраних дротів або підключають до більшого струмознімача. В іншому прикладі провідну сітку, металеву сітку або вовну вплітають у простір між окатишами заліза прямого відновлення для збільшення електричної пов'язаності. У різних варіантах реалізації винаходу провідний матеріал

являє собою сітку з отвором (розмір у просвіті), який вибирають меншого розміру, ніж окатиші, щоб окатиші не проходили крізь сітку. Провідним матеріалом у цьому випадку є нержавіюча сталь, нікель або інші метали та металеві сплави. В іншому прикладі окатиші заліза прямого відновлення напряму поєднані один з одним за допомогою струмоведучого дроту крізь окремі окатиші або навколо них. Наприклад, дріт протягують крізь отвори в окатишах заліза прямого відновлення, аналогічно формуванню нитки бус, що призводить до електричного контакту не тільки між окатишами, але й з внутрішньою частиною окатишів. Необов'язково, послідовність окатишів утримується у контакті за допомогою електричного затискача або "стопора", при якому до дроту обов'язково прикладають натяг. Електричні затискачі обов'язково електрично підключені до струмознімального пристрою більшого розміру, наприклад до пластины.

В іншому варіанті реалізації винаходу, електричну провідність шару окатишів покращують за допомогою прикладання стискаючого навантаження до анода з шару окатишів заліза прямого відновлення для збільшення сили між окатишами і/або контактної поверхні між окатишами або між окатишами та струмознімачами, що знижує опір контактів і покращує електрохімічні характеристики. Характерні окатиші заліза прямого відновлення мають приблизно сферичну форму, мають внутрішню пористість і пружно деформовані до лінійної деформації $> 5\%$ до переходу у стан плинності. Прикладання навантаження, яке стискає шар заліза прямого відновлення, збільшує ефективну контактну поверхню між окатишами та на міжфазній межі між окатишами та струмознімачем. Вигідно застосовувати окатиші з деформаціями на межі плинності, які допускають деформацію для досягнення необхідного збільшення провідності без руйнування. В одному варіанті реалізації винаходу окатиші з міцністю при стисканні від 700 до 2500 фунтів на квадратний дюйм застосовують в електроді з шару окатишів, до якого прикладають стискаюче навантаження. Крім того, механічна конструкція, яка забезпечує стискаюче навантаження на шар окатишів, може також служити як струмознімач. Електричний опір такого шару окатишів, що вимірюють у сухому стані перед будь-яким заповненням рідким електролітом, можна зменшити від двох до 100 або більше разів за допомогою прикладання стискаючого навантаження. У деяких варіантах реалізації винаходу навантаження, що прикладається, знаходиться у діапазоні від 0,1 до 1000 фунтів на квадратний дюйм, наприклад 50 або 100 фунтів на квадратний дюйм. У деяких варіантах реалізації винаходу навантаження, що прикладається, знаходиться у діапазоні від 0,1 до 10 фунтів на квадратний дюйм, наприклад від 1 до 5 фунтів на квадратний дюйм. В одному прикладі металеві пластины на протилежних сторонах шару окатишів служать для забезпечення як струмознімання, так і стискаючого навантаження на шар окатишів. Необов'язково, одну або більше пластин замінюють макропористим струмознімачем (наприклад, металевою сіткою) для полегшення іонного переносу через електрод. Протилежно спрямовані струмознімачі переважно з'єднують таким чином, щоб вони мали однаковий електричний потенціал, переважно роблячи швидкості електрохімічних реакцій більш рівномірними за всім електродом. В іншому прикладі контейнер, що містить шар окатишів, служить як струмознімач, так і спосіб застосування стискаючого навантаження. В іншому варіанті реалізації винаходу реалізують масив струмопровідних полюсних виводів (або стрижнів), які підключають до загальної нижньої поверхні струмознімача. Отже, за усім шаром окатишів можна розмістити множину ділянок прийому струму. Даний підхід зменшує ефективну довжину переносу всередині електрода від загальної товщини шару окатишів до відстані між полюсними виводами. Крім того, дані полюсні виводи використовують для закріплення механічного затискного механізму, такого як пластина або перфорована пластина у верхній частині шару окатишів, для прикладання притискної сили до шару окатишів, при цьому полюсні виводи одночасно служать елементом струмознімання.

У деяких варіантах реалізації винаходу стискаюче навантаження частково або повністю створюється магнітною силою. Наприклад, силу прикладають за допомогою постійного магніту, що розташований на одній або більше сторонах шару, змушуючи окатиші у шарі притягатися до магніту. Для шару окатишів заліза прямого відновлення, який складається переважно з металевих заліза, очікується, що шар окатишів буде переважно феромагнітним, і шар окатишів буде притягатися до магніту. Магніт також вбудовують в інші пристосування, що оточують шар окатишів. Магніти та пристосування служать для утримання шару окатишів "на місці" та забезпечення стискаючої напруги, яка призводить до покращеного електричного контакту між окатишами та між окатишами та струмознімачами, як описано вище.

У деяких варіантах реалізації винаходу опір контактів між окатишами у шарі окатишів зменшують за допомогою попередньої обробки, що застосовується до шару окатишів перед збиранням і/або роботою батареї. Декілька таких процесів попередньої обробки описані у наступних абзацах.

У деяких варіантах реалізації винаходу цілі окатиші заліза прямого відновлення упаковують у шар і спікають в інертній або відновлювальній (тобто неокислювальній) атмосфері, необов'язково з прикладанням механічного тиску під час спікання, наприклад, використовуючи матеріал, який є стабільним за температури й атмосфери спікання. Температура спікання становить від 600 до 1100 °С. Неокислювальна атмосфера частково або повністю складається з інертних газів, таких як азот або аргон. Неокислювальна атмосфера може також включати суміші газів, які мають тенденцію відновлювати залізо, таких як CO і CO₂, а також H₂ і H₂O. Точний склад суміші оптимізують відповідно до діаграми Еллінгема, щоб гарантувати, що окиснення заліза є термодинамічно несприятливим. В одному варіанті реалізації винаходу формувальний газ (5 % H₂, 95 % N₂) використовують за температури спікання від приблизно 600 °С до приблизно 1100 °С, наприклад від 600 °С до приблизно 850 °С, 850 °С, від приблизно 850 °С до приблизно 1100 °С і т.д. для забезпечення неокислювальних умов. Комбінація високої температури та неокислювальної атмосфери сприяє дифузії атомів і укрупненню частинок на контактах окатишів, змушуючи окатиші зв'язуватися один з одним. У результаті одержують шар окатишів заліза прямого відновлення, які сплавлені разом з низьким опором контактів між окатишами. Окатиші також сплавляють із струмомознімачем за допомогою аналогічного процесу.

В іншому варіанті реалізації винаходу окатиші з'єднують за допомогою термічної обробки, при якій використовують флюс або спікаючу добавку для істотного зниження температури термічної обробки, необхідної для утворення спічених звужень між окатишами. Приклади флюсів або спікаючих добавок включають один або більше металів з більш низькою температурою плавлення, ніж залізо, таких як цинк, олово, мідь, алюміній, вісмут і свинець, або метали, які утворюють сплави із залізом, які мають більш низькі температури плавлення, ніж залізо, такі як ті, які мають евтектичну рідину з більш низькою температурою плавлення. Інші приклади спікаючих добавок включають одну або більше склоутворюючих композицій, включаючи силікати, борати та фосфати, але не обмежуючись ними.

В іншому варіанті реалізації винаходу окатиші електрично сплавляють разом за допомогою такого процесу, як зварювання. У деяких таких варіантах реалізації винаходу зварювання виконують за допомогою пропускання електричного струму крізь шар окатишів. У деяких таких варіантах реалізації винаходу такий струм подають за допомогою розряду конденсатора.

У різних варіантах реалізації винаходу анодний електрод являє собою упорядкований масив окатишів. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші розташовані у вигляді циліндрів. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші розміщені у вигляді пластин. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші розташовані у вигляді дисків. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші розташовані у вигляді прямокутних призм. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші розташовані у вигляді шестикутних призм. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші розташовані у вигляді довільних об'ємів.

У різних варіантах реалізації винаходу можна передбачити систему управління електролітом, в якій різні добавки або склади електроліту вводять у батарею при перемиканні між робочими станами. Оптимальний склад електроліту для роботи під час заряду, розряду та стану спокою батареї може сильно відрізнятися. Система управління електролітом у різних варіантах реалізації винаходу покращує використання ємності залізного електрода, саморозряд комірки та придушує реакцію виділення водню (HER). Одну або більше таких переваг можна реалізувати одночасно. В одному варіанті реалізації винаходу такої системи управління електролітом передбачена довільна кількість різних резервуарів для складу електроліту, кожний з яких підключений до електрохімічної комірки з окремими контролерами потоку. На різних стадіях роботи у комірку втікають різні відносні кількості кожного складу електроліту на основі оптимальних концентрацій складових компонентів для миттєвого режиму роботи (заряду, розряду, холостого ходу). Для регулювання складу електроліту можна сконфігурувати систему управління електролітом на основі миттєвого стану заряду батареї.

Різні варіанти реалізації винаходу забезпечують спосіб і пристрій для підтримання рівня рідкого електроліту у батареї. Резервуар, що містить воду, при контакті з повітрям випаровує її до тих пір, поки парціальний тиск водяної пари у повітрі не стане рівним тиску водяної пари за температури системи. Зокрема, електрохімічна система, в якій водний електроліт піддається дії навколишнього середовища, зазнає таке ж випаровування. Зневоднення електроліту може призвести до проблем, що пов'язані зі зменшенням об'єму електроліту, а зміни у концентрації електроліту призведуть до зміни електрохімічних характеристик. Щоб частково усунути дану проблему, у різних варіантах реалізації винаходу рівень електроліту підтримують за допомогою постійного або переривчастого потоку електроліту в об'єм комірки. Зокрема, рівень рідкого електроліту підтримують за допомогою введення електроліту у резервуар до тих пір, поки він не виллється за точку переливу. Оскільки рівень рідини не може підніматися вище даної точки

переливу, рівень підтримують відносно керованим чином. Зокрема, декілька об'ємів можуть мати каскадне розташування, так що перелив з однієї камери перетікає у наступну, встановлюючи "рідинне сполучення" між комірками. Послідовне з'єднання даних комірок дозволяє одному джерелу підводити рідкий електроліт у декілька комірок одночасно. Перелив з останнього резервуара повертається у перший. У системі, в якій використовують загальний електроліт, що каскадно протікає між комірками, характеристики електроліту контролюють і обробляють у центральному місці для багатьох комірок. Посередництво електроліту, таке як виконання коригувань складу або введення компонентів, для часткового усунення проблем, що пов'язані з карбонізацією електроліту, дегідратацією електроліту і т.п., доцільно проводити у такому джерелі прийому циркулюючого електроліту.

У різних варіантах реалізації винаходу запропоновані склади та способи введення корисних добавок до електроліту водної електрохімічної комірки. Під час заряду водної батареї вторинної комутації одержання водню за допомогою електролізу призводить до кулонівської неефективності, скупчення газу у корпусі комірки, проблем безпеки та витрат електроліту. Крім того, саморозряд металевих електродів відбувається у результаті спонтанної реакції металу з електролітом з утворенням гідроксиду металу, у результаті чого як продукт реакції утворюється водень. Деякі інгібітори твердофазного виділення водню (наприклад, Bi, Sb, As) зменшують дані шкідливі ефекти, але включення твердофазного інгібітору у пористий металевий електрод батареї є дорогим і створює виробничі проблеми. Відповідно, у різних варіантах реалізації винаходу у рідкий електроліт вводять розчинну сіль необхідного інгібітору виділення водню, яка розчиняється з утворенням у розчині іонів необхідної добавки (наприклад, Bi^{3+} , Sb^{3+} , As^{3+}). Добавку вибирають таким чином, щоб окислювально-відновний потенціал реакції іонно-металевого покриття інгібітору (наприклад, $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$) відповідав більш високому потенціалу напівкомірки (що виміряний відносно оборотного водневого електрода (RHE; але при більш низькому потенціалі комірки)), ніж потенціал реакції заряду активного матеріалу анода. Таким чином, під час заряду батареї (відновлення металевих електродів) іонна форма інгібітору реакції виділення водню осідається електролітичним шляхом на поверхні металевих електродів, забезпечуючи недорогу та просту стратегію введення інгібітору реакції виділення водню у хімічний склад електроліту батареї. Осаджений електролітичним шляхом інгібітор придушує реакцію виділення водню на поверхні електрода, який є електродом з відкритою пористістю. У режимі розряду осад може знову розчинитися в електроліті. Сольову добавку переважно вибирають таким чином, щоб вона не погіршувала роботу катода під час операцій заряду або розряду.

В іншому варіанті реалізації винаходу електрохімічна комірка містить електрод, на якому протікає реакція окиснення водню (HOR) для повторного уловлювання водню, який утворюється у побічній реакції виділення водню, що знижує виділення потенційно небезпечного газоподібного водню. Бульбашки газоподібного водню, що утворюються під час реакції виділення водню, захоплюються та піддаються дії електрода, на якому протікає реакція окиснення водню та який є робочим електродом комірки батареї або додатковим електродом, що введений у систему. В одному варіанті реалізації винаходу газоподібний водень вловлюють за допомогою розташування електродів комірки таким чином, що виштовхувальні сили переносять бульбашки газоподібного водню до електрода, на якому протікає реакція окиснення водню. Наприклад, система є похилою або містить лійку, призначену для просування даного потоку.

У різних варіантах реалізації винаходу рідкий електроліт пропускають крізь збір або шар окатишів заліза прямого відновлення. Для товстого (до декількох сантиметрів) електрода батареї, що складається з окатишів активного матеріалу, складно домогтися достатнього переносу реагентів, продуктів реакції і добавок крізь товстий шар у масштабі часу, що порівняний з масштабом часу роботи (заряд і розряд) батареї. Неадекватні швидкості переносу в електроліті мають декілька згубних наслідків, включаючи, окрім іншого, збільшення втрат від перенапруги в електроді на основі окатишів і зниження використання активних матеріалів. У батареї з металевими електродами та з лужним електролітом утворення бульбашок і градієнта pH під час як заряду, так і розряду призводить до небажаного погіршення характеристик або корозії одного або обох електродів. У різних варіантах реалізації винаходу рідкий електроліт пропускають крізь шар окатишів заліза прямого відновлення, щоб зменшити негативну дію обмеженого переносу. Потік електроліту викликає конвективний перенос окремих окатишів електроліту. Серед інших переваг, швидкості електрохімічних реакцій і рівномірність реакцій покращуються за рахунок зменшення концентрації електроліту у прикордонних шарах, які виникають за всією товщиною шару окатишів або всередині макропор шару окатишів. Потік електроліту, як правило, знижує втрати від перенапруги за рахунок гомогенізації складу

електроліту за всією макро- та мікроструктурою електрода. У деяких варіантах реалізації винаходу потік електроліту здійснюється за допомогою активних методів, таких як механічне нагнітання. Швидкість потоку електроліту є низькою, до 1 мл/хв/см² або менше. В інших варіантах реалізації винаходу потік електроліту здійснюється за допомогою пасивних засобів, таких як потік, що керується плавучістю у результаті температурного градієнта або градієнта складу. У конкретному прикладі компонент батареї, в якій відбувається резистивне розсіювання тепла, розташований у нижній частині шару електрода або поруч з ним, викликаючи нагрів і підйом електроліту крізь шар окатишів. В іншому конкретному прикладі електрод, на якому електрохімічна реакція змінює густину електроліту, наприклад, за допомогою екзотермічної або ендотермічної реакції або зміни складу електроліту у контакті з електродом, розташований всередині батареї так, щоб створювати потік, що керується плавучістю. У даному прикладі реакція на електроді, за якої утворюється електроліт з більш низькою густиною, протікає у нижній частині шару окатишів заліза прямого відновлення або поруч з ним, а реакція, яка збільшує густину електроліту, протікає у верхній частині шару окатишів.

У деяких варіантах реалізації винаходу добавку, що придушує побічну реакцію, таку як інгібітор корозії, який придушує реакцію виділення водню або придушує саморозряд, комбінують з добавкою, яка покращує використання ємності. Добавки до електроліту батареї, яка містить металевий електрод, включаючи залізні електроди, успішно виконують декілька функцій, включаючи збільшення використання ємності заліза, придушення небажаних побічних реакцій або і те, й інше. Різні добавки мають різні переваги, та дані переваги можна комбінувати, комбінуючи добавки у потрібній концентрації. Прикладом добавки, що покращує використання, є сірка або сульфід. У деяких варіантах реалізації винаходу використовують більше одного інгібітору корозії з одним або більше сульфідами. Наприклад, сірка сприяє депасивації залізних електродів, але споживається під час електрохімічного циклу батареї. Тому споживання сірки сприяє зниженню ємності протягом багатьох циклів. В одному варіанті реалізації винаходу використовують систему подачі для поповнення сірки з метою підтримання працездатності батареї. Одним з прикладів такої системи є насос, який подає сірковмісну рідину у комірку батареї. Інший приклад являє собою сухий бункер, який подає солі полісульфідів у закриту або відкриту комірку батареї.

В одному варіанті реалізації винаходу сульфід заліза (FeS) вводять у метал-повітряну батарею, в якій лужний електроліт використовують як важкорозчинну добавку, тим самим покращуючи електрохімічну стабільність електрода, на якому протікає реакція виділення кисню, та збільшуючи термін служби електрода. Даний варіант реалізації винаходу частково нівелює погіршення каталітичних властивостей каталізатора на електроді, на якому протікає реакція виділення кисню (OER), у лужних умовах, що обмежує термін служби електрода.

У деяких варіантах реалізації винаходу сірку додають до заліза прямого відновлення за допомогою додаткової технологічної операції. У деяких варіантах реалізації залізо прямого відновлення занурюють у ванну з розплавленою сіркою, використовуючи як перевагу низьку температуру плавлення сірки. У деяких інших варіантах реалізації винаходу газоподібний сірководень пропускають крізь гаряче або холодне залізо прямого відновлення для осідання шару сірки і/або сульфіду заліза на поверхні заліза прямого відновлення. У деяких інших варіантах реалізації винаходу сірку сублімують, і пара осідається на поверхні заліза прямого відновлення; залізо прямого відновлення є гарячим або холодним. У деяких варіантах реалізації винаходу сірка у розплавленому стані дифундує у пори заліза прямого відновлення за допомогою плавлення сірки та подальшого її затікання під дією капілярних сил у пори заліза прямого відновлення.

У деяких варіантах реалізації винаходу сірку додають до заліза прямого відновлення за допомогою процесу мокрого осідання з використанням технологічного розчинника. У деяких варіантах реалізації винаходу для осідання сірки або сульфідів (наприклад, FeS) на поверхні/всередині заліза прямого відновлення використовують колоїдні суміші. Наприклад, за допомогою обробки ультразвуком одержують дисперсію сірки у воді, до якої згодом додають залізо прямого відновлення. Воду випаровують, що призводить до осідання сірки або сульфідів на поверхні та всередині окатишів заліза прямого відновлення. У деяких інших варіантах сірку розчиняють в органічному розчиннику (наприклад, етанолі або ацетоні). Додавання заліза прямого відновлення до розчину та подальше випаровування розчинника дозволяє одержати покриття з сірки.

У деяких варіантах реалізації винаходу у лужній батареї, що містить залізний анод, використовують добавки, які містять молібдат-іон. Без обмеження будь-якою конкретною науковою інтерпретацією, такі добавки сприяють придушенню реакції виділення водню (HER) на залізному електроді та підвищенню ККД циклу батареї. Концентрацію добавки вибирають таким

чином, щоб мати можливість придушувати реакції виділення водню, при цьому забезпечуючи необхідний процес заряду/розряду заліза. Наприклад, молібдат-іон додають за допомогою сполуки молібдату, такої як KMoO_4 . В одному конкретному прикладі електроліт містить добавку у концентрації 10 мМ (мМ означає мілімолярний, концентрація 10^{-3} моль/л) молібдат-аніона. В інших варіантах реалізації винаходу електроліт містить добавки у концентраціях від 1 до 100 мМ молібдат-аніона.

У деяких варіантах реалізації винаходу під час роботи метал-повітряної батареї для контролю змочування та утворення бульбашок використовують поверхнево-активну речовину. Під час заряду протікають як мінімум дві реакції виділення газу, які призведуть до утворення бульбашок. Однією з них є виділення водню на металевому аноді, що є побічною реакцією, яка сприяє низькій кулонівській ефективності під час циклу батареї. Інша реакція являє собою реакцію виділення кисню, яка необхідна для функціонування метал-повітряної батареї. Поверхнево-активна добавка частково усуває небажані ефекти, що пов'язані з обома реакціями. У випадку реакції виділення водню гідрофобна поверхнево-активна добавка придушує реакцію виділення водню на металевому аноді, фізично блокуючи воду (реагент реакції виділення водню) від металевого анода під час заряду. У випадку реакції відновлення кисню поверхнево-активна добавка знижує поверхневий натяг і в'язкість електроліту на електроді, на якому відбувається виділення кисню, створюючи під час заряду однорідні за розміром бульбашки меншого розміру, що контролюються. В одному необмежуючому прикладі 1-октантіол додають до лужного електроліту у концентрації 10 мМ для часткового усунення обох даних проблем.

У деяких варіантах реалізації винаходу карбонатну сіль додають до електроліту метал-повітряної батареї, в якій використовують лужний електроліт, щоб знизити швидкість поглинання діоксиду вуглецю з повітря. На повітрі електроліти на основі гідроксиду калію або натрію втрачають катіони калію або натрію з розчину у результаті реакції з діоксидом вуглецю (CO_2), що присутній у повітрі, з утворенням карбонату калію або натрію. Це особливо створює проблему для батарей з повітряним електродом, оскільки навколишнє повітря підводить до електрода, на якому протікає реакція відновлення кисню (ORR), найбільш дешеву форму необхідного реагенту, кисню. Карбонізація електроліту призводить до декількох згубних наслідків для працездатності батареї, що пов'язані з небажаними побічними реакціями та зниженою провідністю електроліту, що у сукупності сприяє зниженню ефективності роботи батареї. Однак швидкість утворення карбонату різко сповільнюється зі збільшенням концентрації карбонату в електроліті. В одному варіанті реалізації винаходу карбонатну сіль навмисно додають до електроліту перед роботою, щоб знизити швидкість реакції карбонізації на повітрі під час роботи батареї. Навмисне додавання карбонату зменшує шкідливу дію карбонізації та підтримує прийнятні рівні карбонату в електроліті протягом тривалого терміну експлуатації.

В одному варіанті реалізації винаходу періодично або безперервно контролюють справність електроліту у метал-повітряній батареї. Встановлено, що зміна властивостей у результаті старіння та якості електроліту істотно впливають на електрохімічні характеристики залізо-повітряної батареї. У деяких випадках погіршення характеристик пов'язано з негативним електродом, наприклад залізним електродом. Як правило, у міру старіння електроліту ємність розряду негативного електрода зменшується. Це пов'язано зі зміною концентрації компонентів електроліту з плином часу через спонтанні реакції, які призводять до утворення небажаних продуктів, особливо через дію повітря. У деяких варіантах реалізації винаходу, щоб визначити підходящий час для поповнення, заміни або обробки електроліту, справність електроліту контролюють під час роботи батареї. Механізм зворотного зв'язку є ручним або автоматичним. В автоматизованій системі вимір якості електроліту є однією вхідною змінною у пропорційно-інтегрально-диференціальному (PID) контурі, який на постійній основі регулює концентрації компонентів електроліту. Вимірювання якості електроліту виконують ex-situ на невеликій аліквоті електроліту або виконують operando на активному електроліті під час роботи комірки. Одним необмежуючим способом оцінки справності електроліту є вимірювання електричної провідності електроліту. Одним з механізмів розкладання є карбонізація електроліту з плином часу через розчинення в електроліті CO_2 з повітря. У конкретному прикладі проводять експерименти, щоб показати, що провідність електроліту змінюється лінійно пропорційно концентрації карбонату в електроліті. Для оцінки концентрації карбонату в електроліті використовують датчик провідності. Для моніторингу справності електроліту використовують датчик провідності.

У деяких варіантах реалізації винаходу для покращення характеристик як компоненти у батареї із залізним негативним електродом використовують інгібітори корозії, що застосовуються у галузі чорної металургії для інгібування корозії у водних розчинах. У деяких

варіантах реалізації винаходу як негативний електрод застосовують залізо прямого відновлення (DRI), і за рахунок використання одного або більше інгібіторів корозії у підходящому діапазоні концентрацій домагаються сприятливих робочих характеристик. У даних варіантах реалізації винаходу для запобігання небажаних побічних реакцій (наприклад, виділення водню) в умовах заряду, для зниження швидкості мимовільного саморозряду під час електрохімічного утримання та для максимального використання активного матеріалу заліза при розряді використовують принципи науки про корозію. Як правило, існує два класи інгібіторів корозії: інгібітори міжфазної межі, які реагують з поверхнею металу на межі розділу метал-навколишнє середовище, щоб запобігти корозії, і акцептори навколишнього середовища, які видаляють корозійні елементи з навколишнього середовища, що оточує поверхню металу, для запобігання корозії. При широкому спектрі інгібіторів корозії в електрохімічну комірку вводять відповідні концентрації інгібіторів для досягнення сприятливих робочих характеристик у відношенні ефективності та ємності електрохімічної комірки. Для залізного електрода метал-повітряної батареї одним застосовним загальним класом інгібіторів є інгібітори рідкої та міжфазної межі. Цей клас включає три основних типи інгібіторів міжфазної межі: анодні, катодні та змішані інгібітори. Анодні інгібітори створюють пасивуючий шар, який перешкоджає реакції розчинення анодного металу. Катодні інгібітори знижують швидкість реакції відновлення (реакції виділення водню, у випадку залізного електрода) або осідатися на катодних активних центрах для блокування тієї ж реакції відновлення. Змішані інгібітори придушують корозію одним або обома способами та містять, але не обмежуються ними, молекули, які фізично або хімічно адсорбуються на поверхні металу з утворенням плівки, яка блокує активні центри для реакції відновлення. Інгібітори додають в основний електроліт у будь-якій концентрації.

У різних варіантах реалізації винаходу інгібітор, який утворює пасивуючий шар на поверхні металу, поєднують з добавкою, яка де-пасивує поверхню заліза. При правильних концентраціях домагаються оптимального балансу інгібування корозії та використання активного матеріалу. В одному конкретному варіанті реалізації винаходу при застосуванні заліза прямого відновлення як негативний електрод 10 mM молібдат-аніон використовують як пасиватор, тоді як 10 mM сульфід-аніон використовують як депасиватор у лужному електроліті, що складається з 5,5 M гідроксиду калію або натрію. Конкретні приклади складів електроліту включають: 5,5 M KOH + 0,5 M LiOH+10 mM Na₂S+10 mM 1-октантіола; 5,95 M NaOH+50 mM LiOH+50 mM Na₂S+10 mM 1-октантіола; 5,95 M NaOH+50 mM LiOH+50 mM Na₂S+10 mM 1-октантіола + 10 mM K₂MoO₄; і 5,95 M NaOH+50 mM LiOH+50 mM Na₂S+10 mM K₂MoO₄. Однак даний опис не обмежується будь-якою конкретною концентрацією вищезазначених добавок в електроліті. Наприклад, одну або більше з вищезазначених добавок включають в електроліт у концентраціях від приблизно 2 до приблизно 200 mM, наприклад від приблизно 5 до приблизно 50 mM, або від приблизно 5 до приблизно 25 mM.

У деяких варіантах реалізації винаходу в електроліт включають інші добавки до електроліту. Добавки до електроліту вибирають з необмежуючого набору, що складається з тіосульфату натрію, тіоціанату натрію, поліетиленгліколю (ПЕГ) 1000, йодиду триметилсульфоксонію, цинкату (за допомогою розчинення ZnO у NaOH), гексантіолу, декантіолу, хлориду натрію, перманганату натрію, оксиду свинцю(IV), оксиду свинцю(II), оксиду магнію, хлорату натрію, нітрату натрію, ацетату натрію, фосфату заліза, фосфорної кислоти, фосфату натрію, сульфату амонію, тіосульфату амонію, літопону, сульфату магнію, ацетилацетонату заліза(III), монометилового ефіру гідрохінону, метаванадату натрію, хромату натрію, глутарової кислоти, диметилфталату, метилметакрилату, метилпентинолу, адипінової кислоти, алілсечовини, лимонної кислоти, меркаптобурштинової кислоти, N-(2-аміноетил)-3-амінопропілтриметоксисилану, пропіленгліколю, триметоксисилілпропілдіетилену, амінопропілтриметоксисилану, діметилацетилендікарбоксилату (DMAD), 1,3-діетилтіосечовини, N, N'-діетилтіосечовини, амінометилпропанолу, метилбутанолу, модифікованого аміногрупою органосилану, бурштинової кислоти, ізопропаноламіну, феноксіетанолу, дипропіленгліколю, бензойної кислоти, N-(2-аміноетил)-3-амінопропілу, бегенаміду, 2-фосфонобутантрикарбонової кислоти, борату моноізопропаноламіну, 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану, 2-етилгексанової кислоти, ізобутилового спирту, трет-бутиламіноетилметакрилату, діізопропаноламіну, н-пропілового ефіру пропіленгліколю, бензотриазолату натрію, амінотриметиленфосфонату пентанатрію, саркозінату натрію та жирних кислот кокосової олії, хлориду лаурілпіридинію, хлориду стеартримонію, хлориду стеарилалконію, монтанату кальцію, хлориду кватернію-18, гексаметафосфату натрію, нітриту дициклогексиламіну, стеарату свинцю, дінонілнафталінсульфонату кальцію, сульфиду заліза(II), бісульфиду натрію, піриту, нітриту натрію, складного алкілфосфатефіру (наприклад, емульгатора RHODAFAC® RA 600), 4-меркаптобензойної кислоти, етилендіамінтетраоцтової кислоти, етилендіамінтетраацетату

(ЕДТА), 1,3-пропілендіамінтетраацетату (PDТА), нітрилотриацетату (NTA), солі етилендіаміндибурштинової кислоти (EDDS), діетилентриамінпентаацетату (DTPA) та інших амінополікарбоксилатів (APCs), діетилентриамінпентаоцтової кислоти, 2-метилбензилтіолу, 1-октантіолу, сульфіді вісмуту, оксиду вісмуту, сульфіді сурми(III), оксиду сурми(III), оксиду сурми(V), селеніду вісмуту, селеніду сурми, сульфіді селену, оксиду селену(IV), пропаргілового спирту, 5-гексин-1-ола, 1-гексин-3-ола, N-алілітіосечовини, тіосечовини, 4-метилкатехолу, транс-коричневого альдегіду, сульфіді заліза(III), нітрату кальцію, гідроксиламінів, бензотриазолу, фурфуріламіну, хіноліну, хлориду олова(II), аскорбінової кислоти, гідроксиду тетраетиламонію, карбонату кальцію, карбонату магнію, діалкілфосфородитіоату сурми, станату калію, станату натрію, дубильної кислоти, желатину, сапоніну, агар-агару, 8-гідроксихіноліну, станату вісмуту, глюконату калію, молібдату літію, молібрату калію, гідроочищеної легкої нафтової олії, важкої нафтової нефтяної олії (наприклад, що продається як Rustlick® 631), сульфату сурми, ацетату сурми, ацетату вісмуту, важкого лігроїну, що оброблений воднем (наприклад, що продається як WD-40®), гідроксиду тетраметиламонію, тартрату NaSb, сечовини, D-глюкози, $\text{C}_6\text{Na}_2\text{O}_6$, антимонілтартрату калію, гідразисульфату, силікагелю, триетиламіну, гексагідроксиантимонату калію, гідроксиду натрію, 1,3-ді-о-толіл-2-тіосечовини, 1,2-діетил-2-тіосечовини, 1,2-діізопропіл-2-тіосечовини, N-фенілтіосечовини, N, N'-дифенілтіосечовини, антимоніл-L-тартрату натрію, динатрієвої солі родізонової кислоти, селеніду натрію та їх комбінацій.

У деяких варіантах реалізації винаходу електроліт перетворюють у гель. У деяких варіантах реалізації діоксид кремнію (SiO_2) або інші каркасоутворюючі оксиди, такі як оксид бору (B_2O_3) або оксид алюмінію (Al_2O_3), розчиняють у лужній рідині з утворенням гелю. У деяких варіантах реалізації винаходу каркасоутворюючу органічну молекулу диспергують у рідкому електроліті з утворенням гелевого електроліту. У деяких варіантах реалізації винаходу органічна молекула містить полімер. У деяких варіантах реалізації винаходу рідкий електроліт додають до твердого полімеру, такого як поліетиленоксид (PEO), полівініловий спирт (PVA), поліакриламід (PAM) або поліакрилова кислота (PAA), з утворенням гелевого електроліту. Полімери біологічного походження, такі як маніока або желатин, також використовують як полімерну добавку. У деяких варіантах реалізації винаходу гелевий електроліт утворюється *in situ* із заліза прямого відновлення за допомогою розчинення діоксиду кремнію (або інших оксидів). У деяких інших варіантах реалізації винаходу додатковий гелеутворювач навмисно додають до рідкого електроліту з метою одержання гелю. У деяких варіантах реалізації винаходу гелевий електроліт утворюється *in situ* завдяки випаровуванню розчинника (наприклад, води) з електроліту, концентруванню розчинених солей і перетворенню електроліту з рідини у гель або перенасичений розчин.

У деяких варіантах реалізації винаходу електроліт являє собою напівтвердий або суспензійний електроліт. У деяких варіантах реалізації винаходу рідина перенасичена сіллю, а електроліт являє собою двофазну суміш твердої солі та насиченого розчину. У певних варіантах реалізації винаходу електроліт являє собою насичений розчин NaOH у воді з додатковою дисперсною твердою фазою NaOH, яка разом утворює суспензійний електроліт. Такий електроліт має механічні властивості, аналогічні властивостям гелю.

У деяких варіантах реалізації винаходу добавки до електроліту подають на електрод у вигляді сумішей твердих речовин. Добавки до електроліту мають різну розчинність, і деякі з них мають найбільш позитивний ефект при ретельному змішуванні з твердим електродом. В одному варіанті реалізації винаходу тверді окатиші в основному складаються з добавок, і ці додаткові окатиші додають або змішують з металевим електродом, який в одному варіанті реалізації винаходу містить множину типів окатишів заліза прямого відновлення. В іншому варіанті реалізації винаходу добавки до електроліту змішують з металом, який є металом, що складає окислювально-відновний електрод, і дану суміш, яка є грудкованою, змішують з металевим електродом, який в одному варіанті реалізації винаходу містить множину типів окатишів заліза прямого відновлення. Необмежуючі приклади добавок включають сульфід натрію (Na_2S), сульфід калію (K_2S), сульфід літію (Li_2S), сульфід заліза (FeS_x , де $x=1-2$), сульфід вісмуту (Bi_2S_3), сульфід свинцю (PbS), сульфід цинку (ZnS), сульфід сурми (Sb_2S_3), сульфід селену (SeS_2), сульфід олова (SnS , SnS_2 , Sn_2S_3), сульфід нікелю (NiS), сульфід молібдену (MoS_2) і сульфід ртуті (HgS), FeS, оксид вісмуту (Bi_2O_3), їх комбінації і т.п. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші готують з різними співвідношеннями окислювально-відновного активного металу до добавки, а окатиші, що розрізняються за складом, змішують для одержання змішаного електрода.

У деяких варіантах реалізації винаходу протокол циклу електрохімічного формування використовують для зміни властивостей вихідних окатишів заліза прямого відновлення та

покращення наступних робочих електрохімічних характеристик заліза прямого відновлення, яке виступає як анод. Окаатиші заліза прямого відновлення у вихідному стані можуть знаходитися у батареї не в оптимізованій для електрохімічного циклу формі. Наприклад, на вільній поверхні заліза прямого відновлення існує природний оксид, який блокує електрохімічний доступ до

5 активного матеріалу; питома площа поверхні є занадто низькою для досягнення необхідної питомої ємності; і/або пориста структура обмежує іонний перенос і обмежує питому ємність. В одному конкретному варіанті реалізації винаходу початковий цикл, що називається "формуванням", складається з одного або більше повторень однієї або більше наступних

10 стадій. Однією із стадій є стадія короточасного заряду ("попереднього заряду"), під час якої хімічно відновлюють будь-який шар природного оксиду, який негативно пасивує залізо прямого відновлення у стані поставки, або збільшують питому площу поверхні окаатишів заліза прямого відновлення, у деяких випадках більш ніж у 10 разів. Дані зміни збільшують доступну ємність заліза прямого відновлення при наступних розрядах. Інша стадія є стадією розряду, яка окиснює металеве залізо до тих пір, поки одна або більше реакцій від Fe до Fe²⁺ або від Fe²⁺ до Fe³⁺ не будуть повністю або частково завершені. Ємності заряду та розряду можуть відрізнитися між повтореннями циклу формування. У деяких варіантах реалізації винаходу формування

15 включає повторювані цикли попереднього заряду та розряду з ємністю, що систематично збільшується. В одному конкретному варіанті реалізації винаходу цикл формування складається з наступного: попереднього заряду до ємності 250 мАг/г, потім виконання n разів наступного контуру: розряду до $25+n \cdot 25$ мАг/г, потім заряду до $(25+n \cdot 25) \cdot 1,1$ мАг/г, де n являє собою номер циклу. Стадія попереднього заряду збільшує питому площу поверхні заліза прямого відновлення приблизно з 0,5 м²/г до 12 м²/г або більше, що підвищує доступну ємність для наступних розрядів. Іншу частину циклу формування проводять протягом n циклів з приростом ємності в 25 мАг/г (за 90 % кулонівською ефективністю), поступово наближаючись до

20 ємностей заряду та розряду, відповідним роботі у режимі глибокого розряду та безперервного заряду.

У деяких варіантах реалізації винаходу електричний потенціал, при якому заряджається негативний електрод, регулюють із застосуванням конкретних робочих стратегій. Очікується, що під час заряду залізо-повітряної батареї відновлення заліза та побічна реакція виділення водню

30 відбуваються одночасно у великому діапазоні потенціалів, але відносні швидкості кожної реакції залежать від потенціалу. У деяких потенційних режимах реакція виділення водню є термодинамічно і/або кінетично сприятливою, тоді як в інших переважною є реакція відновлення заліза. Стратегії, які включають налаштування робочого потенціалу негативного електрода під час заряду, включають, але не обмежуються ними, наступні стратегії. Наприклад, в одній стратегії негативний електрод заряджається з більш високою швидкістю струму, ніж швидкість, з якою він розряджається. На це впливають постійний струм, постійна потужність або інші більш складні умови циклу. За допомогою заряду з більшою швидкістю, ніж під час розряду, електрод можна довести до потенціалу, який термодинамічно і/або кінетично сприяє відновленню заліза, а не побічним реакціям, таким як виділення водню. Результат являє собою більш високу

40 кулонівську ефективність і більш високий коефіцієнт використання електродів протягом множини циклів. Як ще один приклад, в іншій стратегії негативний електрод заряджається при постійному потенціалі замість постійного струму або потужності. Для оптимізації електрохімічних характеристик вибирають потенціал заряду. Наприклад, потенціал заряду можна оптимізувати для максимізації кулонівської ефективності та більш високого коефіцієнта використання електрода. Як інший приклад, в іншій стратегії збільшують опір за змінним струмом інших компонентів комірки (тобто не твердого Fe-електрода або негативного струмозмінювача). Тим самим досягається велика загальна електрохімічна поляризація, що призводить до більшої поляризації негативного електрода. Якщо додаткова поляризація негативного електрода досить велика, абсолютний потенціал Fe-електрода є досить низьким, щоб сприяти відновленню заліза у порівнянні з реакцією виділення водню. Даний ефект досягають за рахунок збільшення опору за змінним струмом електроліту, катода або катодного струмозмінювача.

У деяких варіантах реалізації винаходу саморозряд негативного електрода обмежується за допомогою використання пасивуючого хімічного шару на металевому аноді, саморозряд

55 необов'язково використовують з одним або більше електричними імпульсами під час заряду. Металеві аноди (наприклад, Fe, Al, Zn) у лужних батареях, як правило, саморозряджаються у результаті корозійної реакції, що призводить до утворення газоподібного водню та гідроксиду металу як продукту корозійної реакції саморозряду. Як правило, для уповільнення саморозряду пасивуючі добавки до електроліту вважаються небажаними, оскільки пасивуючий шар також робить металевий анод нереактивним у необхідних реакціях розряду. Відповідно до даного

60

варіанта реалізації винаходу використовують добавку до електроліту (наприклад, Na_2MoO_4), яка утворює тонку пасивуючу плівку. Тому саморозряд анода обмежується тільки невеликим шаром на поверхні анода. Однак для відновлення реакційної здатності металевго анода використовують короткий і агресивний імпульс заряду для зменшення поверхневої плівки. Як тільки поверхнева плівка зменшується, продовжується реакція розряду.

У даному варіанті реалізації винаходу вимір *ex-situ* складу металевго електрода використовують для визначення його стану заряду та справності. В електрохімічній комірці, що містить залізний електрод, стан заряду та справність електрода корелюють з часткою металевго заліза. Таким чином, вимірювання частки металевго заліза використовують для визначення стану заряду або справності батареї. В одному конкретному варіанті реалізації винаходу для визначення стану заряду або справності виконують вимірювання магнітної сприйнятливості на одній або більше частинах залізного електрода. Для проведення таких вимірювань зразку надають форму диска або циліндра товщиною у діапазоні декількох міліметрів і діаметром від 0,25 см до 4 см. Виміряну магнітну сприйнятливості аналізують для витягання відносних кількостей металевго заліза, двовалентного та тривалентного заліза.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як окислювально-відновний електродний матеріал у батареї первинного або вторинного типу. В одному варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як активний анодний матеріал у первинній батареї. В одному варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як активний матеріал анода у первинній батареї, що первинно перезаряджається (або механічно перезаряджається), в якій анод можна механічно замінити на оголене залізо прямого відновлення. В одному варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як активний анодний матеріал у вторинній батареї. В іншому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як електродний матеріал з лужним електролітом ($\text{pH} > 9$). В одному конкретному варіанті реалізації винаходу у лужній вторинній батареї використовують нікелевий катод. У цьому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення служить вихідним матеріалом для анода Ni-Fe лужної вторинної батареї, і залізо прямого відновлення застосовують у стані поставки або обробляють перед застосуванням згідно з іншими варіантами реалізації винаходу, що зазначені у даному описі. Інші електрохімічні пари (комбінації катода й анода) для лужних батарей, що використовують анод із заліза прямого відновлення, включають залізо/нікель (Fe/Ni-комірку) або залізо/срібло (Fe/Ag-комірку). У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення служить як активний анодний матеріал у первинних або вторинних батареях, де pH електрода охоплює кислотний ($\text{pH} < 5,5$) або нейтральний ($5,5 < \text{pH} < 9$) режими. Наприклад, залізо прямого відновлення застосовують як активний анодний матеріал у батареї, в якій використовують електроліт, що містить соляну кислоту (HCl) у діапазоні концентрацій 1-5 М. На аноді залізо прямого відновлення вступає у наступну реакцію у напівкомірці при розряді: $\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{e}^-$.

Залізо прямого відновлення, зокрема, застосовують як анодний матеріал у батареї, що повністю складається з Fe, де Fe є хімічно активною речовиною як на аноді, так і на катоді. У такому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення служить твердим металевим Fe-анодом при 100 % стані заряду, а анод утворює розчинні частинки Fe^{2+} (тобто FeCl_2) при розряді. Активний катодний матеріал являє собою неорганічну сіль на основі Fe, таку як окислювально-відновна пара $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$. Активний катодний матеріал також являє собою координаційну сполуку на неорганічній або органічній основі, таку як $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. На катоді розчинні частинки Fe піддаються окислювально-відновним реакціям, що пов'язані з окислювально-відновною парою $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. В одному конкретному прикладі батареї, що повністю складається з Fe, в якій як активний матеріал застосовують залізо прямого відновлення, у батареї 1300 застосовують залізо прямого відновлення як анодний матеріал з електролітом, що містить HCl у концентрації (1-5 М). На аноді залізо прямого відновлення після розряду вступає у наступну реакцію у напівкомірці: $\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{e}^-$. На катоді розчинний FeCl_3 піддається наступній реакції у напівкомірці при розряді: $2\text{FeCl}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + 2\text{Cl}^-$. Повна реакція комірки при розряді являє собою реакцією $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow 3\text{FeCl}_2$. Залізо прямого відновлення застосовують як сировину для розчинного FeCl_2 , необхідного у розчині, щоб забезпечити протікання катодної реакції, дозволяючи залізу прямого відновлення вступати у реакцію з HCl у розчині, що сприяє протіканню наступної мимовільної хімічної реакції: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

У деяких варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як анод у проточній батареї, в якій окатиші заліза прямого відновлення переносяться з резервуара-накопичувача через електрохімічний реактор, де окатиші заліза прямого відновлення електрохімічно реагують. Окатиші заліза прямого відновлення залишаються в електричному

контакти один з одним при проходженні через електрохімічний реактор, забезпечуючи достатню електричну перколяцію для забезпечення високої електричної провідності за допомогою збирання окатишів. Електроліт є кислим ($\text{pH} < 5$), нейтральним ($5 < \text{pH} < 9$) або лужним ($\text{pH} > 9$). У конкретних варіантах реалізації винаходу реакції розряду протікають таким чином, що при розряді металевий Fe-анод утворює розчинний продукт (наприклад, FeCl_2) або погано розчинну (наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) плівку продукту розряду на поверхні окатишів заліза прямого відновлення, які переносяться. Конкретні варіанти реалізації винаходу, що стосуються способів переносу окатишів заліза прямого відновлення через батарею, включають будь-який із способів, відомих у даній галузі техніки для переносу твердих частинок, суспензій або зависей, включаючи, крім іншого, перенос потоком текучого середовища під тиском, з використанням псевдозрідженого шару, за допомогою механічного конвеєра, такого як конвеєрна стрічка, барабан, що обертається, або з використанням гвинта. У деяких варіантах реалізації винаходу механічний конвеєр або гвинт містить матеріал з електричною провідністю, такий як метал або вуглець, який також служить струмознімачем батареї.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як вихідну сировину для металевого Fe при синтезі FeCl_2 у відповідності з наступною мимовільною хімічною реакцією: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$. Залізо прямого відновлення застосовують як сировинний матеріал у вигляді окатишів, або окатиші роздрібнюють у порошок. Крім того, як сировинний матеріал застосовують дрібнодисперсні частинки заліза прямого відновлення (окатиші або частинки розміром $< 0,5$ см), які є відходами процесу прямого відновлення заліза. Йодид заліза (FeI_2) і бромід заліза (FeBr_2) синтезують аналогічним чином, де у синтезі солей HI і HBr кислоти заміщають HCl.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують для одержання ущільненого шару каталізатора для газофазних або рідкофазних реакцій. У деяких варіантах реалізації винаходу ущільнений шар каталізатора із заліза прямого відновлення застосовують як каталізатор у процесі Габера-Боша для одержання аміаку. Залізо прямого відновлення замінює або застосовується на додаток до залізного порошку, який, як правило, використовують у процесі Габера-Боша. Зокрема, покриття з вюстїту, яке існує на залізі прямого відновлення, що промислово виробляється, є бажаним для прискорення реакцій у процесі Габера-Боша. У деяких варіантах реалізації винаходу залізний компонент або компонент заліза прямого відновлення, що складається з солі заліза, який є оксидом, гідроксидом або карбідом заліза, реагує з іншим компонентом, таким як інший метал або сіль металу, з утворенням каталітично активної поверхні на залізі прямого відновлення. Залізо прямого відновлення застосовують як сировину для одержання фероціанідних солей лужних металів. По-перше, залізо прямого відновлення застосовують у синтезі FeCl_2 у відповідності з наступною мимовільною хімічною реакцією: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$. Згодом FeCl_2 , що одержаний із заліза прямого відновлення, застосовують для синтезу $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ у відповідності з наступними реакціями: Синтезом фероціаніду кальцію: $6\text{HCN} + \text{FeCl}_2 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$; Перетворенням у змішану сіль: $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \rightarrow \text{CaNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} (\text{тв}) + \text{CaCl}_2$ (водн.); і Перетворенням у сіль Na: $\text{CaNa}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$. У даному традиційному процесі синтезу $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ FeCl_2 (~0,2 дол. США/моль) становить ~ 54 % від загальної вартості сировини. Отже, заміна FeCl_2 на залізо прямого відновлення (~ 0,01 дол. США/моль) значно знижує вартість сировини для одержання $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ вдвічі.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як електрод, на якому протікає реакція виділення водню (HER), для одержання газоподібного водню (H_2) за допомогою електролізу. Залізо прямого відновлення застосовують як каталітичну поверхню для промотування реакції виділення водню або як провідної підкладки для одного або більше інших каталітичних матеріалів. У варіанті реалізації підкладки залізо прямого відновлення покривають безперервним шаром каталітичного матеріалу або декорують частинками каталізатора. Металева платина (Pt) є прикладом каталізатора, який використовують для покриття або декорування підкладки заліза прямого відновлення для реакції виділення водню. Залізо прямого відновлення застосовують для реакції виділення водню у кислих або лужних розчинах.

У різних варіантах реалізації винаходу пористі окатиші заліза прямого відновлення застосовують як електрод, на якому протікає реакція виділення кисню. Необмежуючі приклади того, в якому вигляді можна застосовувати залізо прямого відновлення для цієї мети, включають: у стані поставки, після гальванічного покриття поверхні перехідним металом, після нанесення покриття на поверхню методом хімічного відновлення з використанням перехідного металу, після модифікації поверхні за допомогою хімічного травлення, після модифікації

поверхні за допомогою термічної обробки або після того, як каталізатор реакції виділення кисню термічно нанесений на поверхню підкладки заліза прямого відновлення.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як електрод, на якому протікає реакція виділення кисню (OER), для одержання газоподібного кисню (O_2) за допомогою електролізу. Необмежуючі способи застосування заліза прямого відновлення включають каталітичну поверхню для промотування реакції виділення кисню або провідну підкладку для одного або більше інших каталітичних матеріалів. У варіанті реалізації винаходу, де залізо прямого відновлення є субстратом, залізо прямого відновлення покривають безперервним шаром каталітичного матеріалу або декорують частинками каталізатора. Металевий нікель (Ni) є прикладом каталізатора, який використовують для покриття або декорування підкладки заліза прямого відновлення для реакції виділення кисню. Залізо прямого відновлення застосовують для електрода, на якому протікає реакція виділення кисню, як у кислотних, так й у лужних розчинах. Залізо прямого відновлення застосовують як каталізатор або електродну підкладку у лужних електролізерах.

В іншому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують в електроді, на якому протікає реакція відновлення кисню (ORR). У деяких варіантах реалізації винаходу залізний компонент або компонент заліза прямого відновлення, що складається з солі заліза, який є оксидом, гідроксидом або карбідом заліза, реагує з іншим компонентом, таким як інший метал або сіль металу, з утворенням каталізатора реакції відновлення кисню. Даний каталізатор утворюється на поверхні окатишів заліза прямого відновлення або проникає всередину окатишів заліза прямого відновлення, та є частиною заліза прямого відновлення або по суті повністю трансформує залізо прямого відновлення. Як електрод, на якому протікає реакція відновлення кисню, застосовують дрібнодисперсні частинки заліза прямого відновлення, а також окатиші або роздроблені окатиші заліза прямого відновлення. У деяких варіантах реалізації винаходу каталізатор реакції відновлення кисню, що одержаний із заліза прямого відновлення, являє собою змішаний оксид металів, який містить залізо. В інших варіантах реалізації винаходу каталізатор реакції відновлення кисню являє собою оксид, що містить залізо й інший перехідний метал. У різних варіантах реалізації винаходу каталізатор реакції відновлення кисню являє собою оксид зі структурою шпінелі, який містить залізо та марганець.

У різних варіантах реалізації винаходу ущільнений шар заліза прямого відновлення застосовують у пристрої для фільтрації води. У такому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення розташовують у колоні, створюючи ущільнений шар окатишів заліза прямого відновлення. Тверді частинки затримуються у порах всередині окатишів заліза прямого відновлення та у порожнинах між окатишами заліза прямого відновлення. Застосування грудкованого заліза як фільтруючого середовища дає можливість регулювати перепад тиску та ефективність фільтрації.

У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як металеву залізну сировину для одержання, серед інших, промислових хімічних речовин, що містять Fe або спеціалізованих, таких як фероціаніди, трис-біпіридин заліза та фероцен.

Фіг. 1 являє собою схематичне зображення батареї (або комірки) 100 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Посилаючись на Фіг. 1, батарея 100 містить резервуар 101, в якому розташовані повітряний електрод 103, негативний електрод 102, рідкий електроліт 104 і струмознімач 106. Рідкий електроліт 104 відокремлює повітряний електрод 103 від негативного електрода 102.

Негативний електрод 102 включає металеві окатиші 105, які містять щонайменше 50 мас. % металу за елементарною масою, наприклад, щонайменше 60 мас. % металу. У деяких варіантах реалізації винаходу металеві окатиші 105 містять щонайменше 60 мас. % заліза за елементарною масою. Відповідно, окатиші 105 відносяться до залізовмісних окатишів. Окатиші 105 електрично з'єднані один з одним і розташовані в одному або більше шарах для утворення негативного електрода 102. У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод 102 являє собою суспензію. У різних варіантах реалізації винаходу суспензія містить один або більше металевих окатишів 105. У різних варіантах реалізації винаходу суспензія містить розчинені частинки, такі як частинки, що відповідають складам металевих окатишів 105, як зазначено у даному описі. Як конкретний приклад негативний електрод 102 являє собою суспензію, що містить залізо. У різних варіантах реалізації винаходу позитивний електрод 103 являє собою суспензію. У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод 102 має форму гелю. Текучий напівтвердий негативний електрод 102 (наприклад, текучий напівтвердий залізний електрод і т.д.) є цінним для великомасштабних систем накопичення енергії завдяки низьковитратному виробництву та простоті збирання всередині архітектури комірок. Наприклад,

залізо у відновленій формі має високу провідність. За допомогою суспендування залізних частинок у полімерному гелі утворюється просочуючий каркас із залізних частинок, таким чином одержують провідний і електроактивний гель, який утворює негативний електрод 102. Наприклад, полімерний гель одержують розчиненням органічних полімерів (наприклад, карбоксиметилцелюлози (КМЦ)) або розчиненням неорганічних каркасоутворюючих оксидів (наприклад, SiO_2 , що розчинений у концентрованому KOH). У деяких варіантах реалізації винаходу електроліт перетворюють у гель. У певних варіантах реалізації діоксид кремнію (SiO_2) або інші каркасоутворюючі оксиди, такі як оксид бору (B_2O_3) або оксид алюмінію (Al_2O_3), розчиняють у лужній рідині з утворенням гелю. У деяких варіантах реалізації винаходу каркасоутворюючу органічну молекулу диспергують у рідкому електроліті з утворенням гелевого електроліту. У деяких варіантах реалізації винаходу органічна молекула містить полімер. У деяких варіантах реалізації винаходу рідкий електроліт додають до твердого полімеру, такого як поліетиленоксид (PEO), полівініловий спирт (PVA), поліакриламід (PAM) або поліакрилова кислота (PAA), з утворенням гелевого електроліту. Полімери біологічного походження, такі як маніока або желатин, також використовують як полімерну добавку. У деяких варіантах реалізації винаходу гелевий електроліт утворюється *in situ* із заліза прямого відновлення за допомогою розчинення діоксиду кремнію (або інших оксидів). У деяких інших варіантах реалізації винаходу додатковий гелеутворювач навмисно додають до рідкого електроліту з метою одержання гелю. У деяких варіантах реалізації винаходу гелевий електроліт утворюється *in situ* завдяки випаровуванню розчинника (наприклад, води) з електроліту, концентруванню розчинених солей і перетворенню електроліту з рідини у гель або перенасичений розчин.

У різних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 містять одну первинну залізовмісну фазу та одну або більше вторинних фаз ("пусту породу"). У різних варіантах реалізації винаходу ступінь окиснення первинної фази варіюється від сильно відновленого (наприклад, металеве залізо) до сильно окисненого (наприклад, іонна сполука). Наприклад, окатиші 105 є по суті металевим залізом, тобто з валентним станом 0 (наприклад, Fe^0). Відповідно, у деяких варіантах реалізації винаходу окатиш містить за масою щонайменше 60 мас. % металевого заліза, переважно щонайменше 80 мас. % металевого заліза, а у деяких варіантах реалізації винаходу від 90 мас. % до 98 мас. % металевого заліза. У різних інших варіантах реалізації винаходу окатиші 105 складаються із заліза, яке повністю окиснене до валентного стану 3+ (наприклад, Fe_2O_3). У різних інших варіантах реалізації винаходу валентний стан заліза знаходиться у діапазоні від 0 до 3+. У різних варіантах реалізації винаходу первинна фаза являє собою оксид, гідроксид, сульфід, карбід або їх комбінації. Наприклад, первинна фаза має склад Fe , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$, Fe_3C , FeS_x , FeO_xS_y і/або $\text{FeO}_x\text{S}_y\text{H}_z$. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші 105 містять окатиші заліза прямого відновлення (DRI), а окатиші 105 складають щонайменше 60 відсотків від загальної маси негативного електрода 102. У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод 102 складається з окатишів заліза прямого відновлення (DRI).

У різних варіантах реалізації винаходу вторинна фаза містить кремній. Наприклад, вторинна фаза містить діоксид кремнію (SiO_2) і/або один або більше силікатів, таких як польовий шпат, слюда, амфібол, піроксен, олівін, турмалін і/або форстерит. У різних інших варіантах реалізації винаходу вторинна фаза містить титан, ванадій, марганець, магній, кальцій, фосфор, вуглець, алюміній, цирконій або будь-яку їх комбінацію.

Окатиші 105 є сферичними, як показано на Фіг. 1. Наприклад, у різних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 мають середній діаметр у діапазоні від приблизно 0,5 мм до приблизно 10 см, наприклад приблизно 10 мм. Як конкретний приклад, окатиші 105 мають середній діаметр від 4 мм до 20 мм. Термін "сферичний", що використовується у даному описі, використовують для опису будь-якої округлої форми, яка нагадує тривимірний об'єкт з усіма точками його поверхні, рівновіддаленими від його центру, але в якому усі точки поверхні можуть фактично не бути рівновіддаленими від центру. Іншими словами, "сферичний" включає форми, які є ідеальними сферами, та форми, які мають загальний вигляд сфери, але не є ідеальними сферами, наприклад, куля. Однак даний винахід не обмежується будь-якою конкретною формою окатишів. Наприклад, окатиші мають брикетовану форму, як зазначено нижче з посиланням на Фіг. 2А. Крім того, хоч окатиші 105 показані як цілі окатиші, вони можуть являти собою частини роздроблених окатишів. Наприклад, одержані окатиші є роздробленими, та частини даних роздроблених окатишів утворюють окатиші 105 у негативному електроді, такі як окатиші 105, що упаковані у шар. У різних варіантах реалізації винаходу роздроблені окатиші мають середній розмір частинок від 10 нм ($\text{нм} = 10^{-9} \text{ мкм}$) до 10 мм ($\text{мм} = 10^{-3} \text{ мкм}$), наприклад, між 10-100 нм, 1-100 мкм ($\text{мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), або 1-10 мм. У деяких варіантах реалізації винаходу роздроблені окатиші містять комбінацію окатишів, що мають різні середні розміри частинок.

У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 мають внутрішню пористість у діапазоні від приблизно 2 % до 80 %, наприклад від приблизно 50 % до приблизно 75 %. У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу негативний електрод 102 має густину упаковки окатишів у діапазоні від приблизно 40 % до приблизно 74 %. Відповідно, рідкий електроліт 104 просочується у проміжки між окатишами 115, просочуючи негативний електрод 102. Для забезпечення гарної провідності крізь окатиші 105 потрібний низький опір контактів. У різних варіантах реалізації винаходу стиснення окатишів 105 негативного електрода 102 забезпечує контакт окатишів 105. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 мають міцність на стиснення від приблизно 700 фунтів на квадратний дюйм до приблизно 2500 фунтів на квадратний дюйм. У деяких варіантах реалізації винаходу такі окатиші 105 з міцністю на стиснення розташовують у шарі, що становить негативний електрод 102, і до окатишів прикладають силу стиснення для покращення провідності.

Рідкий електроліт 104 містить електропозитивний елемент, такий як Li, K, Na або їх комбінації. У деяких варіантах реалізації винаходу рідкий електроліт 104 є основним, а саме з pH більше 7. У деяких варіантах реалізації винаходу pH електроліту 104 більше 10, а в інших варіантах реалізації винаходу більше 12. Наприклад, електроліт 104 містить гідроксид калію (KOH) з концентрацією 6 M (моль/літр). У деяких варіантах реалізації винаходу електроліт 104 містить комбінацію компонентів, таких як 5,5 M гідроксид калію (KOH) і 0,5 M гідроксид літію (LiOH). Для залізних матеріалів високий pH сприятливо сприяє механічній стабільності, так як залізо погано розчиняється у рідинах з високим pH. У різних варіантах реалізації винаходу pH більше 10, або більше 12, або більше 14, щоб гарантувати таку низьку розчинність заліза. Навпаки, при низькому pH, такому як pH менше 5, або pH менше 3, або pH менше 2, залізо розчинно, й окатиші будуть розчинятися.

У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу негативний електрод 102 має товщину у діапазоні від приблизно 0,5 см до приблизно 50 см, наприклад від приблизно 0,75 см до приблизно 25 см. Окатиші 105 розташовані у негативному електроді 102 з густиною упаковки у діапазоні від приблизно 30 % до приблизно 74 %. У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 розташовані один на одному (наприклад, за допомогою диспергування або розподілу, як у шарі гравію) або механічно прикріплені або з'єднані один з одним за допомогою такого процесу, як ущільнення або пресування. В інших варіантах реалізації винаходу окатиші 105 фізично з'єднані за допомогою такого процесу, як зварювання або паяння. В інших варіантах реалізації винаходу окатиші 105 з'єднані один з одним за допомогою дугового зварювання. В інших варіантах реалізації винаходу окатиші 105 з'єднані комбінацією таких способів з'єднання. В інших варіантах реалізації винаходу окатиші 105 прикріплені та з'єднані один з одним за допомогою струмоведучих дротів, що простягнуті крізь отвори в окатишах 105. Отвори в окатишах 105 вводять додаткові точки контакту не тільки у товщині шару окатишів 105, який є негативним електродом 102, але також й у товщині одного окатиша 105. Після нанизування для посилення контакту між окатишами 105 дроти сильно натягують, а потім механічно утримують "на місці" за допомогою струмопровідного механічного стопора, який, у свою чергу, підключають до пластини струмознімача більшого розміру, наприклад, до струмознімача 106. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші 105 упаковують у шар, необов'язково за допомогою механічного тиску, що прикладений до матеріалу, стійкого до високих температур, а потім спікають у неокислювальній атмосфері. У результаті одержують шар окатишів 105, які сплавлені разом з низьким контактним опором між окатишами 105. Спичений шар окатишів 105 утворює негативний електрод 102.

У різних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 одержують із залізрудних окатишів, таких як таконіт, магнетит або гематит. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 одержують за допомогою відновлення залізрудних окатишів з утворенням більш металевого (більш відновленого, менш сильно окисненого) матеріалу, такого як металеве залізо (Fe^0), вустіт (FeO) або їх суміш. У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 являють собою відновлений таконіт, таконіт прямого відновлення ("DR"), окатиші заліза прямого відновлення ("DRI") або будь-яку їх комбінацію.

У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу окатиші 105 містять цементитну форму заліза (Fe_3C). У той час як для залізних батарей потрібний залізовмісний вихідний матеріал, цементитна форма заліза (Fe_3C) простіша або дешевша у придбанні або транспортуванні. У різних варіантах реалізації винаходу цементит (Fe_3C) застосовують як вихідний електродний матеріал для залізовмісної батареї. Наприклад, окатиші 105 від самого початку складаються з цементиту (Fe_3C). Цементит (Fe_3C) спочатку перетворюють у магнетит до або під час початкової роботи батареї 100, і потім магнетит оборотно змінює ступені окиснення заліза для накопичення енергії. Перетворення у магнетит у будь-якому випадку

відбувається у батареї 100, але не виконується ззовні перед збиранням батареї 100. Вихідний окатиш 105 цементиту (Fe_3C) приймає форму рудного окатиша, що складається в основному з цементиту (Fe_3C), і/або являє собою окатиш з порошку, що складається в основному з цементиту (Fe_3C). У різних варіантах реалізації винаходу, за допомогою обробки окатишів 105 цементитного матеріалу з низькою питомою площею поверхні як анод батареї 100 і за допомогою розряду батареї 100 при густині струму приблизно 25 мА/г, одержують фазу оксиду заліза з високою питомою площею поверхні. Дану фазу оксиду заліза з високою питомою площею поверхні застосовують як негативний електрод 102.

Комерційно доступні окатиші заліза прямого відновлення не обов'язково мають оптимальні хімічні та фізичні властивості для максимізації електрохімічних характеристик. У різних варіантах реалізації винаходу перед збиранням негативного електрода 102 з окатишів заліза прямого відновлення виконують обробку ex-situ даних окатишів заліза прямого відновлення. Різні варіанти реалізації винаходу включають обробку окатишів заліза прямого відновлення за допомогою механічних, хімічних і/або термічних способів перед введенням окатишів заліза прямого відновлення в електрохімічну комірку (тобто обробку окатишів заліза прямого відновлення ex-situ) для досягнення кращих хімічних і фізичних властивостей. Кращі хімічні та фізичні властивості включають більш високий вміст бажаних домішок (наприклад, супресорів реакції виділення водню (HER)), більш низький вміст небажаних домішок (наприклад, каталізаторів реакції виділення водню), більш високу питому площу поверхні, більш високу загальну пористість, розподіл пор за різними розмірами (наприклад, мультимодальне для зниження опору масопереносу), розподіл окатишів за різними розмірами (наприклад, мультимодальне для покращення упаковки шару), різне співвідношення сторін (наприклад, для покращення упаковки шару) і т.д. Механічні способи, які застосовують ex-situ до окатишів заліза прямого відновлення, включають дроблення, подрібнення і/або перетирання. Термічні способи, які застосовують ex-situ до окатишів заліза прямого відновлення, включають обробку окатишів заліза прямого відновлення при підвищеній температурі у відновлювальній (наприклад, водневій), окислювальній і/або науглецевувальній (наприклад, монооксидом вуглецю і/або діоксидом вуглецю) атмосфері. Хімічні способи, які застосовують ex-situ до окатишів заліза прямого відновлення, включають кислотне травлення і т.д. У різних варіантах реалізації винаходу для збільшення доступної ємності окатишів заліза прямого відновлення під час реакції розряду окатиші заліза прямого відновлення попередньо обробляють за допомогою замочування у кислотній ванні (наприклад, у концентрованій HCl), яка травить залізо та розширює пори в окатишах заліза прямого відновлення, збільшуючи загальну пористість окатишів заліза прямого відновлення у порівнянні з окатишами заліза прямого відновлення, які не піддавали травленню у кислотній ванні. Після попередньої обробки збирають негативний електрод 102 з протравлених і тепер пористих окатишів заліза прямого відновлення. Час травлення оптимізують для збільшення корисної ємності окатиша заліза прямого відновлення без втрати занадто великої кількості активного матеріалу у розчині кислотного травлення. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як електрод в електрохімічній комірці та заряджають за допомогою струму. Даний процес збільшує площу поверхні заліза прямого відновлення.

Струмознімач 106 має форму провідної пластини, що електрично з'єднана з негативним електродом 102. Однак струмознімач 106 може мати інші конфігурації, як описано нижче у відношенні Фіг. 2A.

Напівреакція на позитивному електроді, що протікає при розряді на повітряному електроді 103 у лужному електроліті, являє собою $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$; відповідна напівреакція, що протікає на негативному електроді 102, починаючи з повністю металевого заліза (повністю зарядженого негативного електрода), являє собою $2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^-$, що дає сумарну реакцію розряду $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$. У різних варіантах реалізації винаходу кисень подають до повітряного електрода 103. Дану подачу кисню до повітряного електрода 103 здійснюють у формах, відмінних від газоподібного кисню, включаючи кисеньвмісні сполуки у газоподібному, рідкому або твердому стані.

Можливі різні конфігурації вихідних матеріалів з діапазоном валентних станів заліза (від 0 до 3 +) і протиіонами O^{2-} , OH^- , S^{2-} і т.д. Наприклад, інші можливі продукти розряду включають Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , FeOOH , FeS , FeS_2 і т.д. і їх комбінації.

У різних варіантах реалізації винаходу упаковка окатишів 105 у шар для одержання негативного електрода 102 створює макропори між окремими окатишами 105. Крім того, у різних варіантах реалізації винаходу окремі окатиші 105 мають пористу, наприклад, мікропористу поверхню. Мікропори на поверхні окатишів 105 забезпечують велику площу поверхні для кожного окремого окатиша 105, ніж якби окатиш 105 являв собою гладку сферу.

Розмір пор окатишів варіюється. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиш 105 має середньозважений розмір пор більше 1 мікрона, наприклад від 1 мікрона до 10 мікронів і т.д. Розподіл пор за розмірами всередині окатишів вимірюють за допомогою ртутної порозіметрії. Ртутна порозіметрія являє собою метод, за яким для проникнення ртуті під тиском у пори окатиша використовують камеру під тиском. Ртуть спочатку проникає під тиском у більш великі пори, а в міру збільшення тиску у камері, ртуть проникає у всі більш дрібні пори. Фізичне співвідношення, таке як рівняння Уошберна, використовують для зв'язку прикладеного тиску з розміром пор, що призводить до розподілу пор за середньозваженими за площею або об'ємом розмірами. Розподіл пор за розмірами перетворюють в інтегральні функції розподілу, з яких виводять значення $d_{\text{пор, 90 \% об'єму}}$ та $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні}}$, як зазначено у Таблицях 1, 2 і 3, що обговорюються вище.

Фіг. 6 являє собою схематичне зображення батареї 100, що демонструє розгорнуті види макропор 602 і мікропор 604 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Макропори 602 утворені зазорами між окремими окатишами 105, коли окатиші 105 упаковані у шар. Макропори 602 сприяють іонному переносу через дуже товстий (наприклад, багатосантиметровий) електрод 102. Мікропори 604 являють собою деформації на поверхні окатишів 105. Мікропори 604 дозволяють активному матеріалу з великою площею поверхні контактувати з електролітом 104, щоб забезпечити високе використання активного матеріалу за допомогою твердофазної електрохімічної реакції. Мікропори включають тріщини в окатиші. Такі тріщини утворюються під час одержання окатишів або виникають згодом, наприклад, при прикладанні механічного навантаження, що викликає розтріскування. Дана електродний структура з макропорами 602 і мікропорами 604 призначена спеціально для підвищення продуктивності дуже товстих електродів для стаціонарного тривалого накопичення енергії, де товсті електроди потрібні для досягнення надзвичайно високої поверхневої ємності.

Фіг. 7 ілюструє одиночний окатиш 105 батареї 100. Окатиш 105 включає мікропори 604 на твердофазній поверхні 702 окатишів 105. Електроліт 104 заповнює мікропори 604, тим самим створюючи площу зовнішньої поверхні сфери, яка являє собою окатиш 105, як областей рідкофазного електроліту, що пов'язані з мікропорами 604, так і ділянок твердофазної поверхні 702. Заповнення електролітом мікропор 604 зменшує твердофазні області, де поверхня 702 контактує з електролітом із зовнішньою поверхнею окатишів, надаючи окатишу 105 низьку ефективну питому площу поверхні (наприклад, менше $\text{м}^2/\text{г}$), що знижує концентрацію електроліту у прикордонних шарах на твердофазних поверхнях 702. Відомо, що багато металевих анодів (наприклад, Zn, Fe, Al) у водних батареях піддаються саморозряду через спонтанну реакцію з електролітом, утворюючи окиснений метал і газоподібний водень. Для систем тривалого накопичення енергії (наприклад, систем з тривалістю розряду 8 годин або більше, наприклад, 8-20 годин, 20-24 години, 24 години або більше і т.д.) саморозряд обмежує робочі характеристики, оскільки комірки саморозряджають значну частину накопиченої ємності до завершення повного циклу розряду. У деяких варіантах реалізації винаходу металеві електроди з низькою питомою площею поверхні (наприклад, низькими значеннями $\text{м}^2/\text{г}$) застосовують для придушення саморозряду у низькошвидкісних системах тривалого накопичення енергії. У багатьох типових сучасних електрохімічних комірках бажана висока питома площа поверхні для забезпечення високої продуктивності (тобто високої потужності) за рахунок введення множини поверхневих центрів для протікання реакцій. У системах тривалої дії вимоги до продуктивності значно знижені, тому електроди з низькою питомою площею поверхні задовольняють вимогам до заданої продуктивності при мінімальній швидкості саморозряду.

У різних варіантах реалізації винаходу добавку до електроліту 104, яка утворює тонку пасивуючу плівку (наприклад, Na_2MoO_4), додають до батареї 100. Таким чином, саморозряд анода обмежений тільки невеликим шаром на поверхні анода. Дана пасивуюча плівка обмежує ступінь реакції саморозряду. Для відновлення реакційної здатності металевго анода, використовують короткий і агресивний імпульс заряду для зменшення поверхневої плівки. Як тільки поверхнева плівка зменшується, продовжується реакція розряду.

У різних варіантах реалізації винаходу для забезпечення повільного заряду у батарею 100 навмисно вводять резистивні елементи. Збільшуючи опір за змінним струмом інших компонентів комірки (тобто не негативного електрода 102 або негативного струмознімача 106), досягається велика загальна електрохімічна поляризація. Це призводить до того, що негативний електрод 102 має більшу поляризацію. Якщо додаткова поляризація негативного електрода 102 досить велика, абсолютний потенціал електрода 102, коли він являє собою Fe-електрод, є досить низьким для активації реакції $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$ при більш низьких струмах рівня комірки. Даний ефект досягають за рахунок збільшення опору за змінним струмом електроліту 104, катода (наприклад, електрода 103) або катодного струмознімача.

Фіг. 2А являє собою схематичне зображення батареї 200 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Батарея 200 є аналогічною батареї 100, тому докладно буде розглянута тільки різниця між ними.

Посилаючись на Фіг. 2А, батарея 200 містить резервуар 101, в якому розташовані повітряний електрод 103, негативний електрод 102, рідкий електроліт 104 і струмознімач 106. Рідкий електроліт 104 відокремлює повітряний електрод 103 від негативного електрода 102. Рідкий електроліт 104 також просочує негативний електрод 102.

У різних варіантах реалізації винаходу негативний електрод 102 містить окатиші 115 у брикетованій формі. У даному описі "брикетована форма" відноситься до закругленої прямокутної призми. Наприклад, окатиші 115 мають довжину від 10 до 500 мм, ширину від 5 до 250 мм і товщину від 5 до 200 мм. У деяких варіантах реалізації винаходу окатиші 115 мають довжину приблизно 100 мм, ширину приблизно 50 мм і товщину приблизно 30 мм. У різних необмежуваних варіантах реалізації винаходу окатиші 115 мають внутрішню пористість у діапазоні від приблизно 50 % до приблизно 1 %.

У різних інших варіантах реалізації винаходу окатиші 115 одержують з горячебрикетованого заліза ("ГБЗ"), яке одержують за допомогою об'єднання й агрегування окатишів, або яке одержують за допомогою об'єднання й агрегування порошкового металу, такого як дрібнодисперсне порошкове залізо.

Струмознімач 106 утворений з провідного матеріалу, що електрично з'єднаний з негативним електродом 102. Струмознімач 106 напряду контактує з нижньою та бічними поверхнями негативного електрода 102. У деяких варіантах реалізації винаходу струмознімач 106 додатково містить виступи 109, які проходять через негативний електрод 102, щоб безпосередньо контактувати з його внутрішніми областями. Виступи 109 також зменшують ефективну довжину переносу всередині електрода 102 від загальної товщини шару окатишів до відстані між виступами 109. Крім того, дані виступи 109 використовують для закріплення механічного затискного механізму для прикладання притискної сили до шару окатишів, при цьому виступи служать елементом струмознімання. Наприклад, Фіг. 2В ілюструє приклад пластини 250 над шаром окатишів 115, яка стискає електрод 102. Пластину 250 прикріплюють до виступів 109 за допомогою затискачів 252, що прикріплюють пластину 250 до виступів 109 і змушують пластину 250 надавати стискаюче зусилля на шар окатишів 115, який є негативним електродом 102. Таким чином, пластина 250 і затискачі 252 є механічним затискним механізмом. Аналогічно у струмознімачі використовують магніти для стиснення матеріалу, що утворює негативний електрод 102. Наприклад, пластина 250 є магнітом, що притягнутий до нижньої частини корпусу 101, виступів 109 і/або струмознімача 106, який натягує пластину 250 на окатиші 115 для стиснення шару окатишів 115, який є негативним електродом 102. У деяких варіантах реалізації винаходу струмознімач 106, виступи 109 і/або інший елемент у батареї 200 є магнітними та тягнуть окатиші 115 вниз і/або стягують окатиші 115 разом для ущільнення шару окатишів 115. У деяких варіантах реалізації винаходу струмознімач 106 є струмознімачем, що складається з двох частин, перша частина якого прикріплена до передньої поверхні негативного електрода 102, а друга частина прикріплена до задньої поверхні негативного електрода 102. Передня поверхня електрода являє собою поверхню, що, як правило, звернена до електроліту, а задня поверхня електрода являє собою поверхню, що розташована, як правило, далеко від електроліту. У деяких варіантах реалізації винаходу перша частина, що прикріплена до передньої поверхні, є пористою структурою (наприклад, сіткою), а друга частина, що прикріплена до задньої поверхні, є твердою. Наявність струмознімача на передній поверхні електрода та задній поверхні електрода сприяє прикладанню сили затискання та забезпечує більш рівномірні швидкості реакції за всім електродом. Передня та задня частини струмознімачів закорочені разом, щоб впливати на розподіл швидкостей реакції. У деяких варіантах реалізації винаходу струмознімач 106 затискає негативний електрод 102.

У метал-повітряній батареї грудковані та брикетовані електродні матеріали мають різні переваги, включаючи велику площу поверхні, велику внутрішню пористість і високу електричну провідність. Додаткові переваги включають більш ефективні способи транспортування й обробки, які істотно спрощуються для грудкованих і брикетованих матеріалів у порівнянні з порошковими матеріалами. Додаткові переваги включають простоту виготовлення негативного електрода. У деяких варіантах реалізації винаходу електрод одержують за допомогою диспергування або виливання окатишів у резервуар або контейнер. Комбінація високої електричної провідності матеріалів і ваги окатишів, яка є результатом високої густини багатих залізом матеріалів, забезпечує низький опір контактів між окатишами.

Електричну провідність матеріалів, з яких складаються окатиші, як правило, ранжують від високих значень до низьких у порядку: металеве Fe > FeO > Fe₃O₄ > Fe₂O₃. Однак більш

відновлені матеріали, що мають більш високу провідність, також вимагають великих витрат енергії на обробку, й, отже, вони є більш дорогими та важкими в одержанні. Таким чином, як правило, переважні такі матеріали, як вустіт, і змішані фази, що містять деяку кількість металевого заліза, наприклад, Fe/FeO, або Fe/Fe₃O₄, або Fe/Fe₂O₃. Наприклад, вустіт (FeO) забезпечує необхідний баланс між енергією, що споживається, та вартістю обробки у порівнянні з електричною провідністю. Як конкретний, але не обмежуючий приклад, окатиші одержують у вигляді окатишів відновленого таконіту зі складом, близьким до FeO.

Як один конкретний приклад окатиші є у значному ступені сферичними окатишами металевого заліза з пористістю 50 % (за об'ємом) з типовим діаметром 10 міліметрів (мм). Негативний електрод має товщину 2 сантиметри (см) і його одержують з ущільненого шару окатишів. У випадку щільно упакованих сфер відомо, що густина упаковки випадково щільно упакованих сфер становить приблизно 64 %, і щільно упаковані сфери досягають густини упаковки 74 %. Таким чином, загальна густина твердої фази негативного електрода становить приблизно від 32 % (50 % x 64 %) до 39 % (50 % x 74 %). Негативний електрод просочений рідким електролітом, що складається з гідроксиду калію (KOH) з концентрацією 6 М (моль/літр).

Додаткові переваги запропонованих структур негативного електрода включають наявність шляхів для електроліту з низькою звивистістю у міжвузлових просторах між окатишами, що забезпечує швидкий іонний перенос у рідкій фазі та дозволяє застосовувати товсті металеві негативні електроди з високою поверхневою ємністю (> 0,1 Аг/см²). Названі концепції також допускають незалежне налаштування площі поверхні електрода (тобто площі поверхні поділу тверде тіло-рідина) та пористості електрода, оскільки пористість окатишів і густина упаковки можуть змінюватися незалежно.

Як додаткова перевага даного винаходу окатиші можна скласти за допомогою розподілу й упаковки у сухому стані. В інших варіантах реалізації винаходу окатиші спочатку диспергують у рідкому електроліті, а потім виливають і розподіляють за резервуаром батареї. У різних варіантах реалізації винаходу резервуар, що підтримує окатиші, має різні форми. Як показано на Фіг. 1 і 2 негативний електрод 102 у вигляді шару окатишів має різні форми, такі як конус, трубка і т.д.

Фіг. 12A-12F являють собою вигляди у розрізі наведених як приклад батарей 1200A-1200F, які мають альтернативні конфігурації електродів, що містять упорядковані масиви окатишів 105. Батареї 1200A-1200F є аналогічними батареї 100, тому докладно будуть розглянуті тільки відмінності між ними.

Посилаючись на Фіг. 12A, батарея 1200A містить один або більше конічних контейнерів 1202, що підтримують окатиші 105. Конічний контейнер 1202 забезпечує можливість самовирівнювання окатишів 105. Конічний контейнер 1202 забезпечує модульну конструкцію негативного електрода 102 за рахунок наявності великого реактора типу "плавальний басейн" з множиною конічних контейнерів 1202, що встановлені у нижній частині плавального басейну з електролітом 104. Конічний контейнер 1202 являє собою економічно ефективну конструкцію для накопичення струму за допомогою шару.

Посилаючись на Фіг. 12B, батарея 1200B містить контейнер 101, що підтримує масив окатишів 105 негативного електрода, які утворюють негативний електрод 102. Один або більше позитивних електродів 103 встановлюють у негативний електрод 102. Окатиші 105 електрично з'єднані один з одним і/або зі струмознімачем 106. Сепаратор 107 оточує позитивні електроди 103 й електрично ізолює їх від негативного електрода 102.

Як показано на Фіг. 12C, батарея 1200C має позитивні електроди 103, які повністю проходять через масив окатишів негативних електродів. У батареї 1200C окатиші 105 розташовані у стопках, що чергуються з електродами 103. Як показано на Фіг. 12D, батарея 1200D є аналогічною батареї 1200C за винятком відсутності сепаратора. У батареї 1200D окатиші 105 розташовані у шарах, що підтримуються, які суспендовані в електроліті 104 разом з електродами 103.

Фіг. 12E ілюструє інший приклад батареї 1200E відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. У батареї 1200E окатиші 105 розташовані у гексагональній матриці, що оточує електрод 103, який має круглу форму. Фіг. 12F ілюструє інший приклад батареї 1200F відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. У батареї 1200F окатиші 105 розташовані у гексагональній матриці, що оточує електрод 103, який має гексагональну форму.

Як зазначено вище, окатиші за даним винаходом не обмежуються будь-якою конкретною формою окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші є агломератами заліза різної форми, такими як окатиші 305 агломерату спеченого заліза, що показані на Фіг. 3A. Окатиші агломерату спеченого заліза мають симетричну і/або несиметричну форму. Як приклад окатиші агломерату спеченого заліза мають симетричну форму, таку як сфера, еліпсоїд, циліндр або

пластина, або неправильну форму, таку як окатиші. У різних варіантах реалізації винаходу агрегат 305 спеченого заліза одержують у печі, такий як піч для випалення з безперервною подачею, піч для випалення з періодичною подачею, шахтна піч або піч будь-якого іншого типу. Як конкретний приклад, коли піч являє собою піч для випалення з безперервною подачею, піч 307 конфігурують з обертовою трубкою. У ході роботи частинки 302 залізного порошку подають у піч 307. Піч 307 обертає та нагріває частинки 302 залізного порошку для спікання частинок 302 залізного порошку разом, тим самим одержуючи окатиші агрегату спеченого заліза, такі як окатиші 305 агрегату спеченого заліза. Окатиші агрегату спеченого заліза, такі як окатиші 305 агрегату спеченого заліза, забезпечують аналогічний хімічний склад і морфологію спечених окатишів, що обговорюються у даному описі, таких як окатиші 105, 115 і т.д., і їх можна замінити у різних варіантах реалізації винаходу на окатиші іншої форми. Окатиші агрегату спеченого заліза, такі як окатиші 305 агрегату спеченого заліза, містять звуження 309 на спеченому стикі частинок 302 порошкового заліза, що з'єднані разом з утворенням окатишів агрегату спеченого заліза, таких як окатиші 305 агрегату спеченого заліза.

Перевага застосування окатишів, що одержані у вигляді агрегатів заліза, полягає у тому, що виробництво таких окатишів агрегату заліза, таких як окатиші 305 спеченого агрегату заліза, є менш дорогими, ніж виробництво сферичних окатишів і/або окатишів брикетованої форми, таких як окатиші 105, 115 та ін.

У різних варіантах реалізації винаходу спечений залізний електрод, такий як весь електрод і/або окремі окатиші, такі як окатиші 105, 115, 305 і т.д., одержують з роздроблених вихідних матеріалів і/або матеріалів побічних продуктів (наприклад, дрібнодисперсних частинок) від процесів виробництва сталі (наприклад, заліза прямого відновлення). Наприклад, попередники заліза прямого відновлення та дрібнодисперсні частинки заліза прямого відновлення роздрібнюють, формують зі сполучною речовиною під дією тепла та тиску, а потім спікають з утворенням пористого залізного електрода у вигляді окатишів 105, 115, 305 і т.д. і/або електродів іншої форми, включаючи, крім іншого, листи, пластини, стрижні, циліндри та інші форми.

Різні варіанти реалізації винаходу, що обговорюються нижче з посиланням на Фіг. 3В-3Д, забезпечують одержання спечених пористих металевих електродів для батарей, таких як батареї 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100 і 1200, що зазначені у даному описі.

Фіг. 3В ілюструє один варіант реалізації способу 350 одержання спечених пористих металевих електродів. Спосіб 350 включає змішування металу й однієї або більше добавок у блоці 351 для одержання необпалених окатишів і спікання необпалених окатишів у блоці 352 з утворенням пористого металевого електрода.

Змішування металу й однієї або більше добавок у блоці 351 для одержання необпалених окатишів включає гаряче пресування суміші металу й однієї або більше добавок для одержання необпалених окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу метал містить залізо. У різних варіантах реалізації винаходу добавки включають комбінацію пороутворювача та сполучну добавку. Як конкретний приклад суміш заліза, поліетилену та порошку сульфиду вісмуту піддають гарячому пресуванню у необпалений окатиш. У різних варіантах реалізації винаходу поліетилен діє як сполучна речовина, що утворює сировину, й як пороутворювач, який випаровується під час стадії спікання. Поліетилен возгоняється за температури нижче температури спікання. У різних варіантах реалізації винаходу використовують інші пороутворювачі, які не обов'язково служать сполучною речовиною, такі як будь-який неорганічний або органічний матеріал, який є твердофазним за кімнатної температури та рідкофазним або газофазним за температур між кімнатною температурою та температурою спікання в атмосфері азоту (наприклад, N_2) або атмосфері аргону/водню (наприклад, $Ar(95\%)/H_2(5\%)$ або іншої відносної концентрації аргону та водню). У різних варіантах реалізації винаходу множини типів сполучних речовин змішують разом як добавки до металу. Змішування множини типів сполучних речовин використовують для націлювання на конкретні морфології мікроструктури та стабілізації порошкового шару під час вигорання сполучної речовини.

Спікання необпалених окатишів у блоці 352 для одержання пористого металевого електрода включає спікання необпалених окатишів у газовій атмосфері у часово-температурному профілі. Газова атмосфера є атмосферою азоту (наприклад, N_2) або атмосферою аргону/водню (наприклад, $Ar(95\%)/H_2(5\%)$ або іншою відотною концентрацією аргону та водню). У різних варіантах реалізації винаходу часово-температурний профіль є лінійним часово-температурним профілем або нелінійним часово-температурним профілем. Наприклад, лінійний часово-температурний профіль включає період лінійного підвищення температури, за яким слідує період витримки з постійною температурою, за яким слідує період

лінійного зниження температури. Як конкретний приклад спікання необпалених окатишів у газовій атмосфері у часово-температурному профілі включає спікання необпалених окатишів в атмосфері азоту (наприклад, N_2) або аргону/водню (наприклад, $Ar(95\%)/H_2(5\%)$) або іншою відносною концентрацією аргону та водню) з лінійною зміною температури до $850\text{ }^\circ\text{C}$, витримкою за $850\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 15 хвилин і лінійною зміною температури зворотно до кімнатної температури. Як інший приклад нелінійний часово-температурний профіль має декілька змін і витримок для кращого контролю швидкості випаровування пороутворювача, такого як поліетиленовий пороутворювач. Наприклад, нелінійний часово-температурний профіль має період нелінійного наростання температури, два або більше періоди витримки температури з періодами поступового зниження та підвищення між ними, а також період нелінійного зниження температури.

Фіг. 3C ілюструє варіант реалізації системи 360 для одержання спечених пористих металевих електродів 362. Система 360 включає піч безперервної дії з роликівим подом, яка має ряд нагрівальних елементів 364 і стрічку 366 з роликів, що сконфігуровані для переміщення предметів на стрічці 366 крізь піч від одного кінця до іншого при нагріванні за допомогою нагрівальних елементів 364. Область під нагрівальними елементами 364 сконфігурована таким чином, щоб мати атмосферні умови, що контролюються, такі як атмосфера чистого водню (H_2), який подається водневим резервуаром 369. Система 360 включає джерело порошку 370, таке як бункер, контейнер, барабан і т.д., яке підтримує металевий порошок 371, такий як порошок оксиду заліза і т.д., що застосовується для одержання спеченого пористого металевого електрода 362. Коли металевий порошок 371 являє собою порошок оксиду заліза, порошок оксиду заліза окиснюється або не окиснюється на повітрі за високої температури, що призводить до повністю окисненої порошкової сировини (Fe_2O_3). Металевий порошок 371 наносять з джерела порошку на стрічку 366 і стискають перед подачею у піч (тобто під нагрівальними елементами 364). Як приклад металевий порошок 371 стискають за допомогою щільної екструзійної головки, притискного ролика 372, преса або іншого пристрою стискаючого типу у передній частині печі. Стиснутий металевий порошок подають за допомогою стрічки 366 уздовж довжини печі під нагрівальними елементами 364. Оскільки металевий порошок 371 нагрівають за допомогою нагрівальних елементів 364 в атмосфері водню при переміщенні за допомогою стрічки 366, пари H_2O вивільняються з металевого порошку 371. Водень відновлює оксид заліза за підвищеної температури з утворенням води та металевого заліза (тобто $FeO_x + H_2 \rightarrow H_2O + Fe$). Одержаний металевий порошок (наприклад, залізний порошок) котиться за стрічкою 366 безперервно крізь піч, дозволяючи частинкам спікатися разом, утворюючи безперервним чином спечений пористий металевий електрод 362 (наприклад, спечений пористий Fe-електрод). У деяких варіантах реалізації винаходу спечений пористий металевий електрод 362 можна розколоти на шматки відразу після його виходу з печі, наприклад, ножем 378, ножем для розщеплення, ріжучим струменем або пристроєм будь-якого іншого типу, що сконфігурований для розрізання спеченого пористого металевого електрода 362 на шматки. У деяких варіантах реалізації винаходу вага спеченого пористого металевого електрода 362 розбиває його на шматки.

Фіг. 3D ілюструє систему 380 для одержання спечених пористих металевих електродів 362. Система 380 є аналогічною системі 360, що описана вище, за винятком того, що металевий лист 382 розташовують під металевим порошком 371 до того, як металевий порошок 371 завантажують у піч. Таким чином, металевий порошок 371 спікають безпосередньо на металевому листі 382, тим самим безперервно одержуючи спечені пористі металеві електроди 362 з вбудованими струмознімачами. Металевий лист 382 являє собою рулон металу, який подають у піч під металевим порошком 371 і який підтримує металевий порошок 371 на стрічці 366. Наприклад, металевий лист 382 подають за допомогою котушкової системи на стрічку 366 перед нанесенням і стисненням металевого порошку 371. У різних варіантах реалізації винаходу металевий лист 382 являє собою металеву фольгу. У різних варіантах реалізації винаходу металевий лист 382 одержують з будь-якого металу, що вибраний для роботи як струмознімач, наприклад з нікелю, заліза, сталі і т.д.

Фіг. 4 являє собою схематичне зображення батареї 400 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Батарея 400 є аналогічною батареї 100, тому докладно будуть розглянуті тільки відмінності між батареями 100 і 400. Батарея 400 містить сферичні окатиші 105, що розташовані у композиції з більш дрібними частинками, наприклад композиції, що одержана з порошкової металеві сировини, металевих дрібнодисперсних частинок, металевих зерен і т.д.

Тривале електрохімічне накопичення енергії виграє за рахунок дуже низьких матеріальних витрат. Хоча сферичні окатиші 105 батареї 100 забезпечують надзвичайно дешевий матеріал,

електрична та іонна провідність крізь сферичні окатиші 105 є не ідеальною через обмежені точки контакту, що властиві зіткненню з сферичними окатишами 105. Одне з можливих рішень для забезпечення кращої електричної та іонної провідності полягає у застосуванні порошкової металевої сировини як електрода, такого як негативний електрод 102. Хоча порошкова металева сировина, що застосовується як електрод, забезпечує задану електричну та іонну провідність, порошкова металева сировина є дорогою в одержанні, особливо у порівнянні з сферичними окатишами 105.

У різних варіантах реалізації винаходу запропонована архітектура композитного металевого електрода, яка забезпечує більш низьку вартість, ніж електроди з виключно порошкової металевої сировини, і/або більш високу електричну провідність, ніж електроди виключно з сферичних окатишів. У даному описі середня ширина або діаметр окатишів щонайменше у 10 разів більше, ніж середня ширина або діаметр порошкових частинок у порошковій металевій сировині. У різних варіантах реалізації винаходу архітектура композитного металевого електрода включає суміш сферичних окатишів і композицію з більш дрібними металевими частинками, таку як порошкова металева сировина. Наприклад, як показано на Фіг. 4, негативний електрод 102 містить сферичні окатиші 105, що розташовані у композиції 402 з більш дрібними металевими частинками, такий як порошкова металева сировина. Сферичні окатиші 105 і порошкова металева сировина як негативний електрод 102 забезпечують суміш більш великих і більш дрібних частинок, схожих на маленькі скляні кульки у піску, або інші комбінації відносного розміру частинок. У деяких варіантах реалізації винаходу макропори між більш великими окатишами містять більш дрібні окатиші. Композитний металевий електрод, що одержаний з сферичних окатишів 105 і порошкової металевої сировини, забезпечує архітектуру електрода з вартістю, електричною провідністю і/або іонною провідністю, які можна легко налаштовувати. У деяких варіантах реалізації винаходу композитний металевий електрод змочується рідким електролітом 104. Оскільки порошкова металева сировина, яка входить у склад композитного металевого електрода, змочується, композитний металевий електрод, що одержаний з сферичних окатишів 105 і порошкової металевої сировини, має менше співвідношення заліза до електроліту, ніж у електрода, що одержаний виключно з сферичних окатишів 105. Порошкова металева сировина 402 покращує електричну провідність між окатишами 105 в електроді 102, а також загальну густину упаковки електрода.

У різних варіантах реалізації винаходу архітектура композитного металевого електрода включає суміш сферичних окатишів і композицію з більш дрібними металевими частинками, таку як дрібнодисперсні металеві частинки або стружка. Наприклад, як показано на Фіг. 4, негативний електрод 102 містить сферичні окатиші 105, що складаються з таконіту, та композицію 402 з більш дрібними металевими частинками, що складається з провідних дрібнодисперсних частинок заліза прямого відновлення. Комбінуючи недорогі окатиші таконіту, що використовуються як основна залізна сировина для окатишів 105 і відходів, які проводять дрібнодисперсні частинки заліза прямого відновлення як композицію 402 з більш дрібними металевими частинками, можна знизити витрати на одержання провідного електрода при збиранні батареї 400. Як інші приклади архітектура композитного металевого електрода включає суміш залізорудних частинок різного розміру, таких як більш великі залізорудні окатиші (наприклад, таконіт, залізо прямого відновлення, губчасте залізо, розпорошене залізо і т.д.) і більш дрібні металеві частинки, такі як дрібнодисперсні частинки або стружки (наприклад, дрібнодисперсні частинки або стружки заліза прямого відновлення, таконіту, губчастого заліза, розпорошеного заліза і т.д.).

У деяких варіантах реалізації винаходу електрична провідність металевого електрода збільшується за допомогою додавання до окатишів провідних волокон, дротів, сітки або листів, так що провідний матеріал розподіляється між окремими окатишами.

У різних варіантах реалізації винаходу запропонований синтез активних матеріалів "на місці" для об'ємних систем накопичення енергії з використанням перевиробництва поновлюваної енергії. У різних варіантах реалізації винаходу вартість хімічних речовин можна зменшити за допомогою конфігурування установки накопичення енергії подвійного призначення, що містить варіант реалізації батареї, такий як варіант реалізації метал-повітряної електрохімічної комірки, що обговорюється у даному описі. Первісне застосування установки накопичення енергії полягає у синтезі критично важливих активних матеріалів, таких як металеві окатиші, такі як окатиші 105, 115, 305 і т.д., "на місці" з використанням набагато більш дешевших вихідних хімічних речовин і дуже дешевої або безкоштовної поновлюваної енергії. Наступне застосування установки накопичення енергії полягає у використанні як фактичної установки накопичення енергії, де хімічні речовини, які синтезували, є активними матеріалами, такими як металеві окатиші, такі як окатиші 105, 115, 305 і т.д. Наприклад, металевий порошок, який у

кінцевому підсумку застосовують у дуже великій батареї, синтезують "на місці" на установці накопичення енергії подвійного призначення до вводу батареї в експлуатацію, наприклад, за допомогою прямого відновлення з використанням водню, який електрохімічно генерують "на місці" за допомогою лужного електролізу або електролізу з протоннообмінною мембраною з використанням поновлюваних джерел (наприклад, вітру, сонця і т.д.). Одержання активних матеріалів "на місці" на першій стадії знижує не тільки вартість виробництва, але й потенційно дозволяє уникнути витрат на транспортування. У варіантах реалізації винаходу, в яких джерелом активного матеріалу є залізна руда, поновлювану енергію використовують для забезпечення теплової енергії для відновлення руди на установці накопичення енергії подвійного призначення. Крім того, поновлювану енергію необов'язково використовують для одержання водню як відновного газу для відновлення руди. Руда або відновлена руда необов'язково має форму залізозмісних окатишів.

У різних варіантах реалізації винаходу металеві окатиші, такі як окатиші 105, 115, 305 і т.д., синтезують на першій стадії роботи установки накопичення енергії подвійного призначення та застосовують у негативному електроді на другій стадії роботи установки накопичення енергії подвійного призначення. Фіг. 5 ілюструє варіант реалізації способу 500 для синтезу активних матеріалів "на місці", таких як металеві окатиші, такі як окатиші 105, 115, 305 і т.д., для об'ємних систем накопичення енергії, що використовують перевиробництво поновлюваних джерел енергії. У блоці 501 під час першої стадії роботи установка накопичення енергії подвійного призначення працює для одержання активних матеріалів, таких як металеві окатиші, такі як окатиші 105, 115, 305 і т.д. Наприклад, коли залізна руда є джерелом активного матеріалу, руду відновлюють "на місці" на установці накопичення енергії подвійного призначення для синтезу металевих окатишів, таких як окатиші 105, 115, 305 і т.д. У блоці 502 під час другої стадії роботи на установці накопичення енергії подвійного призначення використовують активні матеріали для тривалого накопичення енергії. Наприклад, синтезовані металеві окатиші, такі як окатиші 105, 115, 305 і т.д., завантажують (або іншим чином наносять, додають, формують і т.д.) у негативні електроди, такі як електроди 102 і т.д., батареї для підтримання тривалого накопичення енергії за допомогою установки накопичення енергії подвійного призначення. У різних варіантах реалізації винаходу робота блоків 501 і/або 502 виконується з використанням поновлюваної енергії.

Фіг. 8А являє собою схематичне зображення батареї 800 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Батарея 800 є аналогічною батареї 100, тому докладно будуть розглянуті тільки відмінності між ними. Батарею 800 конфігурують для протікання електролізу 104 крізь негативний електрод 102. Наприклад, батарея 800 включає циркуляційний насос 802 і трубопровід, що сконфігурований для забезпечення перекачування електролізу 104 над окатишами 105, що складають електрод 102, з вибраною швидкістю, такою як постійна швидкість потоку, змінна швидкість потоку і т.д. Перенос електролізу 104 крізь дуже товстий (декілька сантиметрів) електрод 102 батареї, який складається з окатишів 105 активного матеріалу, є утрудненим. Низькі швидкості переносу електролізу 104 збільшують втрати від перенапруги в електроді 102 на основі окатишів 105. За допомогою протікання електролізу 104 крізь товстий електрод 102 вводять конвективний перенос, яке сприяє потоку електролізу до окремих окатишів 105. Як зазначено вище, окатиші 105 є мікропористими, а умови реакції покращуються за рахунок зменшення концентрації електролізу 104 у прикордонних шарах, які виникають за всією товщиною шару окатишів 105 електрода 102 і всередині макропор, таких як макропори 602, у шарі окатишів 105. Потік електролізу 104, як правило, знижує втрати від перенапруги за рахунок гомогенізації складу електролізу 104 за всією макро- та мікроструктурою електрода 102. Швидкості потоку електролізу 104 переважно вибирають досить низькими, щоб будь-яка енергія, яка споживається при перекачуванні, не споживала небажаної кількості енергії. У різних варіантах реалізації винаходу швидкість потоку електролізу 104 являє собою постійну або змінну швидкість потоку.

У різних варіантах реалізації винаходу за допомогою протікання електролізу 104 з низькою, але постійною швидкістю потоку крізь електрод 102 батареї (наприклад, електрод 102 батареї, який складається з окатишів 105 активного матеріалу) вводять конвективний перенос, яке сприяє потоку електролізу 104 до окремих окатишів 105. Окатиші 105 є мікропористими, а умови реакції покращуються за рахунок зменшення концентрації електролізу 104 у прикордонних шарах, які виникають за всією товщиною шару окатишів 105 (наприклад, у всьому електроді 102) і всередині макропор у шарі окатишів 105 (наприклад, в електроді 102). Потік електролізу 104 у цілому знижує втрати від перенапруги за рахунок гомогенізації електролізу 104 за всією макро- та мікроструктурою електрода 102.

У різних варіантах реалізації винаходу склад електроліту 104 відрізняється для станів заряду, розряду та холостого ходу батареї 800. Подача різних складів електроліту 104 у батарею 800 при перемиканні між станами одночасно покращує застосування, саморозряд і реакцію виділення водню. Наприклад, у випадку системи управління електролітом з безперервним потоком необов'язково присутня довільна кількість різних резервуарів для складу електроліту, кожний з яких підключений до електрохімічної комірки з окремими контролерами потоку (наприклад, комбінації 805, 806, 807 трьох резервуарів і контролера потоку). На різних стадіях роботи протікають різні відносні кількості кожного складу електроліту на основі оптимальних концентрацій складових компонентів для миттєвого режиму роботи (заряду, розряду, холостого ходу). У деяких варіантах реалізації винаходу склад електроліту регулюють на основі миттєвого стану заряду батареї 800. У різних варіантах реалізації винаходу використовують комбінації резервуара та контролера потоку (наприклад, 805, 806, 807) для введення додаткового електроліту 104 у батарею 800, наприклад, таким чином компенсуючи випаровування електроліту 104. У різних варіантах реалізації винаходу батарея 800 містить зливний канал 820 для переливу або зливний канал, який дозволяє електроліту 104 витікати з батареї 800. Наприклад, рівень електроліту 104 підтримується, тому що, коли рівень електроліту 104 досягає зливного каналу 820 для переливу, він виходить з батареї 800 для підтримання рівня електроліту 104 на рівні зливного каналу 820 для переливу.

Фіг. 8В являє собою блок-схему варіанта реалізації батареї 814, що включає систему 815 подачі добавок. Батарея 814 є аналогічною батареї 100, тому докладно буде розглянута тільки відмінність між ними. В одному варіанті реалізації винаходу система 815 подачі добавок являє собою насос, який подає рідину, що містить добавку, до батареї 814. В іншому варіанті реалізації винаходу система 815 подачі добавок являє собою сухий бункер, який подає тверді частинки, що містять добавку, до батареї 814. Як один приклад система 815 подачі добавок являє собою систему подачі сірки. Як конкретний приклад, коли система 815 подачі добавок являє собою систему подачі сірки, система подачі сірки являє собою насос, який подає сірковмісну рідину до батареї 814. В іншому конкретному прикладі, коли система 815 подачі добавок являє собою систему подачі сірки, система подачі сірки являє собою сухий бункер, який подає сірковмісні тверді речовини (наприклад, полісульфідні солі, сульфід заліза (FeS) і т.д.) до батареї 814. В іншому прикладі система 815 подачі добавок являє собою систему подачі солі. Зокрема, система 815 подачі добавок вводить певні твердофазні інгібітори реакції виділення водню (наприклад, Bi , Sb , As) у вигляді розчинної солі. Наприклад, за допомогою системи 815 подачі добавок до рідкого електроліту 104 додають розчинну сіль необхідного інгібітору реакції виділення водню, яка розчиняється з утворенням у розчині іонів необхідної добавки (наприклад, Bi^{3+} , Sb^{3+} , As^{3+}). Добавку вибирають таким чином, щоб окислювально-відновний потенціал реакції іонно-металевого покриття інгібітору (наприклад, $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$) відповідав більш високому потенціалу напівкомірки (що виміряний відносно оборотного водневого електрода (але при більш низькому потенціалі комірки)), ніж потенціал реакції заряду активного матеріалу анода. Таким чином, під час заряду батареї 800 іонна форма інгібітору реакції виділення водню осідається електролітичним шляхом на поверхні металевого електрода, забезпечуючи недорогу та просту стратегію введення інгібітору реакції виділення водню у хімічний склад електроліту 104 батареї 800. Осаджений електролітичним шляхом інгібітор придушує реакцію виділення водню на поверхні електрода, який є електродом з відкритою пористістю. У режимі розряду осад знову розчиняється в електроліті 104. Сольову добавку переважно вибирають таким чином, щоб вона не погіршувала роботу катода під час операцій заряду або розряду. Як інший приклад додана сіль являє собою карбонатну сіль. У деяких варіантах реалізації винаходу система 815 подачі добавок подає множину добавок у батарею 800. Наприклад, за допомогою системи 815 подачі добавок подають комбіновану композицію добавок, таку як інгібітор корозії, який придушує реакцію виділення водню або придушує саморозряд, у поєднанні з добавкою, яка покращує використання ємності. Як інший приклад, інгібітор, який утворює пасивуючий шар на поверхні металу, поєднують з добавкою, яка депасивує поверхню заліза, та інгібітор з добавкою подають за допомогою системи 815 подачі добавок. У деяких варіантах реалізації винаходу система 815 подачі добавок подає добавки, що містять іон молібдату. Наприклад, іон молібдату вводять за допомогою сполуки молібдату, такої як KMoO_4 . В одному конкретному прикладі електроліт 104 містить добавку у концентрації 10 мМ молібдат-аніона. В інших варіантах реалізації винаходу електроліт 104 містить добавки у діапазоні концентрацій від 1 до 100 мМ молібдат-аніона. У деяких варіантах реалізації винаходу поверхнево-активну добавку подають за допомогою системи 815 подачі добавок. Поверхнево-активна добавка знижує поверхневий натяг і в'язкість електроліту на електроді, на якому відбувається виділення кисню, створюючи під час заряду однорідні за

розміром бульбашки меншого розміру, що контролюються. В одному необмежуючому прикладі 1-октантіол додають до лужного електроліту 104 у концентрації 10 мМ. У деяких варіантах реалізації винаходу добавку-інгібітор корозії подають за допомогою системи 815 подачі добавок. У деяких варіантах реалізації винаходу система 815 подачі добавок подає інгібітори рідкої та міжфазної межі. У деяких варіантах реалізації винаходу система 815 подачі добавок подає добавки у вигляді сумішей твердих речовин. У деяких варіантах реалізації винаходу система 815 подачі добавок подає добавку до електроліту (наприклад, Na_2MoO_4), яка утворює тонку пасивуючу плівку. Тому саморозряд анода обмежується тільки невеликим шаром на поверхні анода. Однак для відновлення реакційної здатності металевго анода використовують короткий і агресивний імпульс заряду для зменшення поверхневої плівки. Як тільки поверхнева плівка зменшується, продовжується реакція розряду.

Фіг. 8С являє собою блок-схему системи 850 батареї, що включає ряд варіантів реалізації батарей 800, що з'єднані за текучим середовищем (або іншим чином за допомогою рідинного сполучення) відповідно до різних варіантів реалізації винаходу. Батареї 800 розташовані каскадом таким чином, що електроліт 104, що переливається з однієї батареї 800 через її зливний канал 820 для переливу, перетікає у наступну батарею 800, встановлюючи "рідинне сполучення" між батареями 800. Послідовне з'єднання даних батарей 800 дозволяє одному джерелу подавати рідкий електроліт 104 у декілька батарей 800 одночасно. Наприклад, одиночна трубка 851 для подачі електроліту, що поєднана з насосом 802, подає електроліт 104 у першу батарею 800. Перелив електроліту з першої батареї 800 перетікає у другу батарею 800 і у третю батарею 800. З третьої батареї 800 електроліт перетікає у поворотну трубку 852 і циркулює під дією насоса 802 назад у подаючу трубку 851. Таким чином, перелив з останньої батареї 800 повертається у першу батарею 800. У системі 850, в якій використовують загальний електроліт 104, що каскадно протікає між батареями 800, характеристики електроліту контролюють і обробляють у центральному місці для багатьох батарей, такому як станція 853 моніторингу. Посередництво електроліту 104, таке як виконання коригувань складу або додавання компонентів, для часткового усунення проблем, що пов'язані з карбонізацією електроліту, дегідратацією електроліту і т.п., доцільно проводити на станції 853 моніторингу. Станцію 853 моніторингу розміщують спільно зі збірною структурою для циркулюючого електроліту 104, такою як поворотна трубка 852. Як приклад станція 853 моніторингу управляє подачею електроліту 104 з різних комбінацій резервуара та контролера потоку (наприклад, 805, 806, 807), пристрою 860 для фільтрації і/або резервного резервуара 855 подачі електроліту. У різних варіантах реалізації винаходу станція 853 моніторингу сконфігурована для моніторингу справності електроліту. Справність електроліту контролюють під час роботи батареї, щоб визначити підходящий час для поповнення, заміни або обробки електроліту 104. Механізм зворотного зв'язку, що використовується станцією 853 моніторингу, є ручним або автоматичним. Коли станція 853 моніторингу є автоматизованою системою, вимірювання якості електроліту є однією входною змінною у контурі управління, такому як пропорційно-інтегрально-диференціальний (PID) контур, який на постійній основі регулює концентрації компонентів електроліту. Вимірювання якості електроліту виконують ex-situ на невеликій аліквоті електроліту 104 або виконують operando на активному електроліті 104 під час роботи батареї 800. Одним необмежуваним способом оцінки справності електроліту є вимірювання електричної провідності електроліту. Одним з механізмів розкладання є карбонізація електроліту з плином часу через розчинення в електроліті CO_2 з повітря. Наприклад, для оцінки концентрації карбонату в електроліті використовують датчик провідності. Для моніторингу справності електроліту використовують датчик провідності. Хоч це і проілюстровано як частина каскадної системи 850, станція 853 моніторингу аналогічним чином є частиною системи подачі електроліту для одиночної батареї, такої як система електроліту на Фіг. 8А. Станція 853 моніторингу контролює випуск електроліту 104 з резервного резервуара 852 подачі електроліту і/або у нього для збільшення і/або зменшення об'єму електроліту 104 у системі. Станція 853 моніторингу контролює потік рідини крізь пристрій 860 для фільтрації. Пристрій 860 для фільтрації конфігурують з можливістю фільтрації рідини, що протікає крізь нього, такої як вода, електроліт 104 і т.д., а також станція 853 моніторингу контролює потік рідини у пристрій 860 для фільтрації та з нього. Наприклад, пристрій 860 для фільтрації являє собою фільтр для води, такий як фільтр 1400 для води, що показаний на Фіг. 14. Фільтр 1400 для води являє собою ущільнений шар 1401 заліза прямого відновлення, який працює як пристрій для фільтрації води. У такому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення розташовують у колону, створюючи ущільнений шар 1401 окатишів 197 заліза прямого відновлення. Тверді частинки затримуються у порах всередині окатишів 197 заліза прямого відновлення та у порожнинах між окатишами 197 заліза прямого відновлення, коли вода протікає крізь шар 1401. Застосування грудкованого

заліза як механізму для фільтрації дає можливість регулювати перепад тиску і ефективність фільтрації.

Фіг. 9 являє собою схематичне зображення батареї 900 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Батарея 900 є аналогічною батареї 100, тому докладно буде розглянута тільки відмінність між ними. Лужні батареї із залізними електродами найкраще працюють з певними добавками в електроліті/комірці. Добавки мають різну розчинність, і деякі з них мають найбільш позитивний ефект при ретельному змішуванні з твердим електродом. Як показано на Фіг. 9, у різних варіантах реалізації винаходу окатиші 902, що містять добавки, змішують з окатишами 105, в яких переважає активний матеріал, так що негативний електрод 102 являє собою змішаний електрод. Додаткові окатиші 902 частково і/або повністю утворені з добавок, наприклад, сірковмісної сполуки заліза, такої як FeS , FeS_2 і т.д. У різних варіантах реалізації винаходу рідкий електроліт 104 містить добавки для придушення реакції виділення водню на аноді або катоді. Добавки є розчинними або нерозчинними та містять металоїдні інгібітори реакції виділення водню, такі як вісмут, сурма, олово, бор, індій, галій, селен. Добавки гальванізуються з розчину або змінюють фазу під час роботи, наприклад, починаючи з розчиненого стану у розчині, а потім осідаючи у вигляді твердих речовин.

Фіг. 10 являє собою схематичне зображення батареї 1000 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Батарея 1000 є аналогічною батареї 100, тому докладно будуть розглянуті тільки відмінності між ними. Міжфазний опір між струмознімачем 106 і негативним електродом 102, що складається з окатишів 105, є високим через сферичну структуру окатишів 105, які контактують зі струмознімачем 106 у батареї 100. Через це електрод 102 бачить підвищену ефективну густину струму на контактах окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу додавання шару 1002 з порошкового заліза (Fe) до міжфазної межі електрода 102 і струмознімача 106, як показано у батареї 1000 на Фіг.10, зменшує міжфазний опір. У батареї 1000 для зменшення міжфазного опору шар 1002 порошкового заліза додають у нижню частину шару окатишів 105. Для утворення міжфазної межі між окатишами 105 і струмознімачем 106 батареї 1000 одержують шар 1002 порошкового заліза. Середня ширина або діаметр окатишів 105 щонайменше у 10 разів більше, ніж середня ширина або діаметр порошкових частинок у шарі 1002.

Фіг. 11 являє собою схематичне зображення батареї 1100 відповідно до різних варіантів реалізації даного винаходу. Батарея 1100 є аналогічною батареї 100, тому докладно будуть розглянуті тільки відмінності між ними. Батарея 1100 містить систему моніторингу, яка містить один або більше датчиків, що підключені (наприклад, за бездротовою мережею або через дріт) до контролера 1110, який сконфігурований для моніторингу стану заряду (SOC) і/або справності (SOH) залізного електрода 102. Моніторинг стану заряду і/або справності є цінним для покращення контролю та моніторингу справності батареї 1100.

Різні варіанти реалізації винаходу включають один або більше різних способів моніторингу хімічних і/або фізичних властивостей негативного електрода 102, включаючи використання мессбауерівського спектрометра, використання детектора із зарядним зв'язком (CCD) (наприклад, апарату для кольорової зйомки і т.д.), використання тензорезистора, використання датчика температури, вимірювання концентрації іонів, вимірювання зсуву рівня електроліту, вимірювання висоти шару окатишів, вимірювання розміру окатишів, вимірювання маси комірок батареї 1100, вимірювання магнітної сприйнятливості та використання датчика газу. У різних варіантах реалізації винаходу електрод NiOH/NiOOH , що містить вуглецеву провідну добавку і/або сполучну речовину, використовують як квазі-електрод порівняння для моніторингу потенціалу. Дані електроди NiOH/NiOOH розташовують у різних локаціях за усім резервуаром з електролітом також для моніторингу розподілу потенціалу за усією системою.

Наприклад, за допомогою одного або більше тензорезисторів 1102, що підключені до резервуару 101 здійснюють *in situ* моніторинг стану заряду і/або справності. Один або більше тензорезисторів 1102 підключають до контролера 1110, і вони видають на контролер 1110 виміри навантаження на резервуар 101. Контролер 1110 конфігурують для перетворення вимірів деформації у виміри стану заряду і/або справності.

Як інший приклад, за допомогою мессбауерівського спектрометра, що складається з гамма-джерела 1103 і гамма-детектора 1104, здійснюють *in situ* моніторинг стану заряду і/або справності. Гамма-джерело 1103 випускає гамма-промені через батарею 1100, які фіксуються гамма-детектором 1104. Гамма-джерело 1103 підключають до контролера 1110, і контролер 1110 контролює джерело 1103 гамма-променів для випускання гамма-променів. Гамма-детектор 1104 підключають до контролера 1110, і він видає на контролер 1110 виміри гамма-променів. Контролер 1110 конфігурують для перетворення вимірів гамма-променів у виміри стану заряду і/або справності.

Як додатковий приклад, за допомогою одного або більше ПЗЗ-детекторів 1105 (наприклад, апарату для кольорової зйомки і т.д.), що підключені до контролера 1110, здійснюють in situ моніторинг стану заряду і/або справності. ПЗЗ-детектор 1105 захоплює та видає зображення негативного електрода 102 у контролер 1110. Контролер 1110 конфігурують для використання зображень для визначення виміру стану заряду і/або справності. Наприклад, контролер 1110 конфігурують для кореляції кольору окатишів 105 на зображеннях з вимірюванням стану заряду і/або справності. Як інший приклад, контролер 1110 конфігурують для вимірювання розміру окатишів 105 на основі даних зображення і/або конфігурують для вимірювання висоти шару окатишів 105 на основі даних зображення.

Як додатковий приклад, за допомогою одного або більше ультразвукових перетворювачів, що підключені до контролера 1110, здійснюють in situ моніторинг стану заряду і/або справності. Ультразвуковий перетворювач 1106 видає виміри звукової хвилі на контролер 1110. Контролер конфігурують для використання вимірів звукової хвилі для визначення стану виміру заряду і/або справності. Наприклад, на основі часу циклічного проходження звукової хвилі до поверхні шару окатишів 105 контролером 1110 визначаються зміни висоти у шарі окатишів 105 і корелюються з вимірами стану заряду і/або справності.

Як додатковий приклад, за допомогою одного або більше іон-чутливих електродів 1107, що підключені до контролера 1110, здійснюють in situ моніторинг стану заряду і/або справності. Іон-чутливий електрод 1107 видає іонні виміри іонів, такі як концентрація іонів, на контролер 1110. Контролер 1110 конфігурують для використання вимірів іонів для визначення виміру стану заряду і/або справності.

Як додатковий приклад, за допомогою однієї або більше термодатчиків 1108, що підключені до контролера 1110, здійснюють in situ моніторинг стану заряду і/або справності. Термодатчик 1108 видає виміри температури на контролер 1110. Контролер 1110 конфігурують для використання виміру температури для визначення виміру стану заряду і/або справності.

Як ще один приклад, за допомогою одного або більше датчиків 1109 газу, що підключені до контролера 1110, здійснюють in situ моніторинг стану заряду і/або справності. Датчик 1109 газу видає виміри газу, наприклад, виявлення конкретних частинок, концентрації і т.д., на контролер 1110. Контролер 1110 конфігурують для використання вимірів газу для визначення виміру стану заряду і/або справності.

У різних варіантах реалізації винаходу, фізичні й/або хімічні властивості батареї 1100, а точніше негативного електрода 102, що виміряні різними датчиками 1102-1109, використовуються контролером 1110 для визначення операцій управління, які слід враховувати у відношенні батареї 1100, таких як операції із забезпечення справності батареї 1100 на основі моніторингу стану заряду і/або справності негативного електрода 102.

Фіг. 13A ілюструє батарею 1300 відповідно до різних варіантів реалізації винаходу. Як приклад батарея 1300 є батареєю статичного типу, в якій застосовують залізо прямого відновлення. У деяких варіантах реалізації винаходу батарея 1300 являє собою батарею непроточного водного типу. У деяких варіантах реалізації винаходу батарея 1300 являє собою первинну батарею. У деяких варіантах реалізації винаходу батарея 1300 являє собою вторинну батарею. У деяких варіантах реалізації винаходу батарея 1300 містить окатиші 198 заліза прямого відновлення в одному електроді 1302 і/або містить окатиші 199 заліза прямого відновлення в іншому електроді 1306. Хоча і проілюстровано те, що обидва електроди містять окатиші 198, 199 заліза прямого відновлення, у деяких конфігураціях тільки один з електродів 1302 або 1306 містить окатиші 198, 199 заліза прямого відновлення відповідно, тоді як в інших конфігураціях обидва електроди 1302, 1306 містять окатиші 198, 199 заліза прямого відновлення відповідно. У різних варіантах реалізації винаходу електроди 1302 і 1306 розділені електролітом 1304. У різних варіантах реалізації винаходу батарея 1300 являє собою герметичну батарею. У деяких варіантах реалізації винаходу батарея 1300 являє собою відкриту батарею, таку як батарея відкритого типу. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші 198 заліза прямого відновлення є аналогічними різним окатишам заліза прямого відновлення (або іншим конфігураціям типу заліза прямого відновлення), що зазначені у даному описі, таким як окатиші 105, 115, 305 заліза прямого відновлення і т.д.

У різних варіантах реалізації винаходу електрод 1302 являє собою анод батареї 1300, а електрод 1306 являє собою катод батареї 1300. У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення застосовують як окислювально-відновний електродний матеріал, коли батарея 1300 являє собою батарею первинного або вторинного типу. В одному варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення (наприклад, окатиші 198 заліза прямого відновлення) застосовують як активний анодний матеріал, коли батарея 1300 являє собою вторинну батарею. В іншому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення

(наприклад, окатиші 198, 199 заліза прямого відновлення) застосовують як електродний матеріал з лужним електролітом ($\text{pH} > 9$). В одному конкретному варіанті реалізації винаходу, коли батарея 1300 являє собою лужну вторинну батарею, у батареї 1300 використовують нікелевий катод. У даному варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення служить вихідним матеріалом для анода Ni-Fe лужної батареї 1300, і залізо прямого відновлення застосовують у стані поставки або обробляють перед застосуванням згідно з іншими варіантами реалізації винаходу, що зазначені у даному описі. Для застосування, коли батарея 1300 являє собою лужну батарею, що використовує анод із заліза прямого відновлення, інші електрохімічні пари (комбінації катода і анода) включають залізо/нікель (Fe/Ni-комірка) або залізо/срібло (Fe/Ag-комірка). У різних варіантах реалізації винаходу залізо прямого відновлення служить як активний анодний матеріал, коли батарея 1300 являє собою первинну або вторинну батарею, де pH електрода охоплює кислотний ($\text{pH} < 5,5$) або нейтральний ($5,5 < \text{pH} < 9$) режими. Як приклад, залізо прямого відновлення застосовують як активний анодний матеріал у батареї 1300, в якій використовують електроліт, що містить соляну кислоту (HCl) у діапазоні концентрацій 1-5 M. На аноді залізо прямого відновлення вступає у наступну реакцію у напівкомірці при розряді: $\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{e}^-$.

Залізо прямого відновлення, зокрема, застосовують як анодний матеріал, коли батарея 1300 являє собою батарею, що повністю складається з Fe, де Fe є хімічно активною речовиною як на аноді, так і на катоді. У такому варіанті реалізації винаходу залізо прямого відновлення служить твердим металевим Fe-анодом при 100 % стані заряду, і анод утворює розчинні частинки Fe^{2+} (наприклад, FeCl_2) при розряді. Активний катодний матеріал являє собою неорганічну сіль на основі Fe, таку як окислювально-відновна пара $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$. Активний катодний матеріал також являє собою координаційну сполуку на неорганічній або органічній основі, таку як $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. На катоді розчинні частинки Fe піддаються окислювально-відновним реакціям, що пов'язані з окислювально-відновною парою $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Як один конкретний приклад, коли батарея 1300 являє собою батарею, що повністю складається з Fe, в якій як активний матеріал застосовують залізо прямого відновлення, у батареї 1300 застосовують залізо прямого відновлення як анодний матеріал з електролітом, що містить HCl у концентрації (1-5 M). На аноді залізо прямого відновлення після розряду вступає у наступну реакцію у напівкомірці: $\text{Fe} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{e}^-$. На катоді розчинний FeCl_3 при розряді піддається наступній реакції у напівкомірці: $2\text{FeCl}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + 2\text{Cl}^-$. Повна реакція комірки при розряді являє собою реакцією $\text{Fe} + 2\text{FeCl}_3 \rightarrow 3\text{FeCl}_2$. Залізо прямого відновлення застосовують як сировину для розчинного FeCl_2 , необхідного у розчині, щоб забезпечити протікання катодної реакції, дозволяючи залізу прямого відновлення вступати у реакцію з HCl у розчині, що сприяє протіканню наступної мимовільної хімічної реакції: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.

Фіг. 13В ілюструє батарею 1310 відповідно до різних варіантів реалізації винаходу. Батарея 1310 є аналогічною батареї 1300, яка зазначена вище, за винятком того, що батарея 1310 являє собою проточну батарею з залізом прямого відновлення. У різних варіантах реалізації винаходу окатиші 198, 199 заліза прямого відновлення переносяться з відповідних резервуарів-накопичувачів 1311, 1312 через електроди 1302, 1306 проточною батареї 1310 відповідно за допомогою однієї або більше відповідних систем 1314, 1316 переносу. Як приклад залізо прямого відновлення виступає як анод у проточній батареї 1310, в якій окатиші заліза прямого відновлення переносяться з резервуара-накопичувача через електрохімічний реактор, де окатиші заліза прямого відновлення піддаються електрохімічній реакції. Окатиші заліза прямого відновлення залишаються в електричному контакті один з одним при проходженні через електрохімічний реактор, забезпечуючи достатню електричну перколяцію для забезпечення високої електричної провідності за допомогою збирання окатишів. Електроліт 1304 є кислим ($\text{pH} < 5$), нейтральним ($5 < \text{pH} < 9$) або лужним ($\text{pH} > 9$). У конкретних варіантах реалізації винаходу реакції розряду протікають таким чином, що металевий Fe-анод утворює розчинний продукт (наприклад, FeCl_2) при розряді або погано розчинну (наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_2$) плівку продукту розряду на поверхні окатишів заліза прямого відновлення, що переносяться. Конкретні варіанти реалізації винаходу, що стосуються способів переносу окатишів заліза прямого відновлення через батарею 1310 за допомогою однієї або обох систем 1314, 1316 переносу, включають будь-який із способів, що відомі у даній галузі техніки для переносу твердих частинок, суспензій або зависей. Наприклад, одна або обидві системи 1314, 1316 переносу являють собою, без обмеження, системи потоку текучого середовища під тиском, системи псевдозрідженого шару, механічні конвеєрні системи, такі як конвеєрна стрічка, обертовий барабан або гвинт. У деяких варіантах реалізації винаходу системи 1314, 1316 переносу, такі як механічна конвеєрна стрічка, гвинт, барабан і т.д., містять матеріал з електричною провідністю, такий як метал або вуглець, який також служить струмозмінювачем батареї 1310.

У різних варіантах реалізації винаходу представлений спосіб одержання спеченого пористого металевго електрода, що включає змішування металу і однієї або більше добавок для утворення необпалених окатишів і спікання необпалених окатишів з утворенням спеченого пористого металевго електрода. У різних варіантах реалізації винаходу спосіб включає змішування металу і однієї або більше добавок з утворенням необпалених окатишів за допомогою гарячого пресування суміші металу і однієї або більше добавок з утворенням необпалених окатишів. У різних варіантах реалізації винаходу метал складається із заліза. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше одна із зазначених однієї або більше добавок являє собою як пороутворювач, так і сполучну добавку. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше одна із зазначених однієї або більше добавок містить добавку поліетилену та добавку порошку сульфиду вісмуту. У різних варіантах реалізації винаходу щонайменше одна з декількох добавок являє собою добавку пороутворювача та щонайменше інша одна з декількох добавок являє собою сполучну добавку. У різних варіантах реалізації винаходу сполучна добавка являє собою суміш двох або більше сполучних речовин різних типів. У різних варіантах реалізації винаходу спікання необпалених окатишів з утворенням спеченого пористого металевго електрода включає спікання необпалених окатишів у газовій атмосфері у часово-температурному профілі. У різних варіантах реалізації винаходу газова атмосфера являє собою атмосферу N_2 або атмосферу Ar/H_2 . У різних варіантах реалізації винаходу газова атмосфера являє собою атмосферу $Ar(95\%)/H_2(5\%)$. У різних варіантах реалізації винаходу часово-температурний профіль включає період лінійного підвищення температури, за яким слідує період витримки з постійною температурою, за яким слідує період лінійного зниження температури. У різних варіантах реалізації винаходу період лінійного підвищення температури підвищує температуру необпалених окатишів до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура витримки становить $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, а період лінійного зниження температури знижує температуру необпалених окатишів до кімнатної температури. У різних варіантах реалізації винаходу період витримки з постійною температурою становить 15 хвилин. У різних варіантах реалізації винаходу часово-температурний профіль включає період нелінійного підвищення температури, два або більше періоди витримки температури з періодами поступового зниження та підвищення між ними, а також період нелінійного зниження температури.

У різних варіантах реалізації винаходу представлений спосіб одержання спеченого пористого металевго електрода, включаючи подачу стисненого металевго порошку у піч безперервної дії з роликівим подом і пропускання стисненого металевго порошку через піч для спікання металевго порошку разом з утворенням спеченого пористого металевго електрода. У різних варіантах реалізації винаходу металевий порошок містить порошок оксиду заліза. У різних варіантах реалізації винаходу спосіб включає стиснення металевго порошку перед подачею металевго порошку у піч. У різних варіантах реалізації винаходу стиснення металевго порошку включає пропускання металевго порошку крізь щільну екструзійну головку або під притисним роликком. У різних варіантах реалізації винаходу спосіб включає розташування металевго листа під порошок перед подачею металевго порошку у піч. У різних варіантах реалізації винаходу металевий лист одержують з рулону металу, що подається у піч, і металевий лист підтримує стислий металевий порошок у печі. У різних варіантах реалізації винаходу металевий лист являє собою металеву фольгу. У різних варіантах реалізації винаходу металевий лист містить нікель, залізо або сталь. У різних варіантах реалізації винаходу спосіб включає розколювання спеченого пористого металевго електрода на секції. У різних варіантах реалізації винаходу у печі безперервної дії з роликівим подом металевий порошок нагрівають в атмосфері водню. У різних інших варіантах реалізації винаходу металевий порошок нагрівають у печі безперервної дії з роликівим подом в інертній атмосфері азоту або аргону. У різних інших варіантах реалізації винаходу металевий порошок нагрівають у печі безперервної дії з роликівим подом в атмосфері, що містить суміш водню, азоту і/або аргону.

Різні варіанти реалізації винаходу відносяться до пристроїв і/або способів для застосування в об'ємних системах накопичення енергії, таких як системи тривалого накопичення енергії (LODES), системи короткочасного накопичення енергії (SDES) і т.д. Як приклад різні варіанти реалізації винаходу відносяться до батарей і/або компонентів батарей (наприклад, будь-яким з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.) для об'ємних систем накопичення енергії, таких як батареї для систем тривалого накопичення енергії. Поновлювані джерела енергії стають все більш поширеними й економічно ефективними. Однак у випадку багатьох поновлюваних джерел енергії виникає проблема перемежуваності, яка перешкоджає впровадженню поновлюваних джерел енергії. Вплив тенденцій, що перемежуються, поновлюваних джерел енергії частково усувають за допомогою об'єднання поновлюваних джерел енергії з об'ємними системами накопичення

енергії, такими як системи тривалого накопичення енергії, системи короткочасного накопичення енергії і т.д. Для підтримання впровадження комбінованих систем вироблення, передачі та накопичення енергії (наприклад, електростанції, що має поновлюване джерело вироблення енергії у парі з об'ємною системою накопичення енергії та об'єктами передачі на будь-якій електростанції і/або об'ємній системі накопичення енергії) необхідні пристрої та способи для підтримання проектування та роботи таких комбінованих систем вироблення, передачі та накопичення енергії, такі як різні варіанти реалізації пристроїв і способів, що зазначені у даному описі.

Комбінована система вироблення, передачі та накопичення енергії являє собою електростанцію, що включає один або більше джерел вироблення енергії (наприклад, один або більше поновлюваних джерел вироблення енергії, один або більше неоновлюваних джерел вироблення енергії, комбінації поновлюваних і неоновлюваних джерел вироблення енергії і т.д.), один або більше об'єктів передачі та одну або більше об'ємних систем накопичення енергії. Об'єкти передачі на будь-якій електростанції і/або об'ємних системах накопичення енергії спільно оптимізовані з системою вироблення та накопичення енергії або накладають обмеження на проектування та роботу системи вироблення та накопичення енергії. Комбіновані системи вироблення, передачі та накопичення енергії конфігурують для досягнення різних цілей за вихідною потужністю при різних конструктивних і робочих обмеженнях.

Приклади

Приклади, що слідують нижче, наведені як ілюстрація різних варіантів реалізації систем, способів, складів, застосувань і матеріалів за даним винаходом. Дані приклади є ілюстративними, можливо передбачуючими, та не повинні розглядатися як обмежуючі, й не обмежують іншим чином обсяг даного винаходу.

Фіг. 15-23 ілюструють різні приклади систем, в яких один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємних систем накопичення енергії, таких як системи тривалого накопичення енергії, системи короткочасного накопичення енергії і т.д. Наприклад, різні варіанти реалізації батарей і/або компонентів, що зазначені у даному описі (наприклад, будь-якої з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.) використовують як батареї і/або компоненти для об'ємних систем накопичення енергії, таких як системи тривалого накопичення енергії, системи короткочасного накопичення енергії і т.д. Термін "система тривалого накопичення енергії", що використовується у даному описі, якщо явно не зазначено інше, означає об'ємну систему накопичення енергії, що виконана таким чином, щоб мати час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 24 години (г) або більше, такий як час роботи у номінальному режимі 24 години, час роботи у номінальному режимі від 24 годин до 50 годин, час роботи у номінальному режимі більше 50 годин, час роботи у номінальному режимі від 24 годин до 150 годин, час роботи у номінальному режимі більше 150 годин, час роботи у номінальному режимі від 24 годин до 200 годин, час роботи у номінальному режимі більше 200 годин, час роботи у номінальному режимі від 24 годин до 500 годин, час роботи у номінальному режимі більше 500 годин і т.д.

Приклад 1

Система накопичення, що складається з однієї, п'яти, десяти, 50, 100, 500 або більше електрохімічних комірок, з електродом або електродами, які містять окатиші заліза прямого відновлення. Переважно система накопичення являє собою систему тривалого накопичення, що має електрохімічні комірки тривалого накопичення.

Приклад 1

Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1A:

Таблиця E1A

Форма окатишів	сфери
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	92
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	1,5
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,2
Окатиші з MgO (мас. %)	0,1
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	80
Металізація (%)	94

Таблиця Е1А(продовження)

Форма окатишів	сфери
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,7
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,5
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	0,966
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	0,0114
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,31

Приклад 1В

5 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1В:

Таблиця Е1В

Форма окатишів	бусини
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	89
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	2
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,3
Окатиші з MgO (мас. %)	0,1
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	15
Металізація (%)	94
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,7
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,5
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,1
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	4,53
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	11,55
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,69

ПРИКЛАД 1С

10 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1С:

Таблиця Е1С

Форма окатишів	сфери
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	91
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	1
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,5
Окатиші з MgO (мас. %)	0,1
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	0
Металізація (%)	94
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,7
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,3
Фактична густина окатишів (г/см ³)	5,9
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	4,4
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	11,1
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,74

Приклад 1D

15 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1D:

Таблиця E1D

Форма окатишів	блоки
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	89
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	2
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,5
Окатиші з MgO (мас. %)	0,1
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	15
Металізація (%)	94
Насипна густина електрода (кг/м ³)	2,1
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,6
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,2
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	4,2
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	10,8
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,72

Приклад 1E

Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1E:

5

Таблиця E1E

Форма окатишів	сфери
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	86
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	3
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	3
Окатиші з MgO (мас. %)	0,75
Окатиші з CaO (мас. %)	1,5
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,75
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	70
Металізація (%)	92
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,5
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,3
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,1
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	1,77
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	0,15
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,12

ПРИКЛАД 1F

Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1F:

10

Таблиця E1F

Форма окатишів	колони
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	85
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	10
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	1,5
Окатиші з MgO (мас. %)	0,1
Окатиші з CaO (мас. %)	1,5
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	3
Металізація (%)	92
Насипна густина електрода (кг/м ³)	2
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,4
Фактична густина окатишів (г/см ³)	5,8

Таблиця E1F (продовження)

Форма окатишів	колони
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	2,55
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	1,74
Питома площа поверхні окатишів ($\text{м}^2/\text{г}$)	0,34

Приклад 1G

5 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1G:

Таблиця E1G

Форма окатишів	сфери
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	84
Окатиші з SiO_2 (мас. %)	6
Окатиші з Al_2O_3 (мас. %)	5
Окатиші з MgO (мас. %)	1
Окатиші з CaO (мас. %)	1,5
Окатиші з TiO_2 (мас. %)	0,75
Окатиші з Fe_2C (мас. %)	5
Металізація (%)	92
Насипна густина електрода ($\text{кг}/\text{м}^3$)	2
Удавана густина окатишів ($\text{г}/\text{см}^3$)	3,4
Фактична густина окатишів ($\text{г}/\text{см}^3$)	5,8
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	1,62
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	0,57
Питома площа поверхні окатишів ($\text{м}^2/\text{г}$)	0,26

Приклад 1H

10 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1H:

Таблиця E1H

Форма окатишів	сфери
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	84
Окатиші з SiO_2 (мас. %)	2
Окатиші з Al_2O_3 (мас. %)	0,2
Окатиші з MgO (мас. %)	10
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO_2 (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe_2C (мас. %)	10
Металізація (%)	92
Насипна густина електрода ($\text{кг}/\text{м}^3$)	2
Удавана густина окатишів ($\text{г}/\text{см}^3$)	3,4
Фактична густина окатишів ($\text{г}/\text{см}^3$)	5,8
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	1,27
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	0,42
Питома площа поверхні окатишів ($\text{м}^2/\text{г}$)	0,41

Приклад 1I

15 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1I:

Таблиця Е1І

Форма окатишів	блоки
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	84
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	1,5
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	2
Окатиші з MgO (мас. %)	0,1
Окатиші з CaO (мас. %)	10
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	2
Металізація (%)	92
Насипна густина електрода (кг/м ³)	2
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,4
Фактична густина окатишів (г/см ³)	5,8
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	0,95
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	0,78
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,63

Приклад 1J

5 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1J:

Таблиця Е1J

Форма окатишів	диски
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	84
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	4
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	1
Окатиші з MgO (мас. %)	0,5
Окатиші з CaO (мас. %)	1,5
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	5
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	10
Металізація (%)	92
Насипна густина електрода (кг/м ³)	2
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,4
Фактична густина окатишів (г/см ³)	5,8
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	1,52
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	2,82
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,51

Приклад 1K

10 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1K:

Таблиця Е1K

Форма окатишів	стрижні
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	84
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	5
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	5
Окатиші з MgO (мас. %)	2
Окатиші з CaO (мас. %)	1
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	1,5
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	0
Металізація (%)	94
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,8
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,5

Таблиця Е1К (продовження)

Форма окатишів	стрижні
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	2,72
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	2,79
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,22

Приклад 1L

5 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1L:

Таблиця Е1L

Форма окатишів	роздроблені окатиші
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	85
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	10
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,2
Окатиші з MgO (мас. %)	1,4
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	10
Металізація (%)	92
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,9
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,4
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,1
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	3,26
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	7,71
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,11

Приклад 1M

10 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1M:

Таблиця Е1M

Форма окатишів	брикети
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	91
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	3
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,2
Окатиші з MgO (мас. %)	0,5
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	2,5
Металізація (%)	91
Насипна густина електрода (кг/м ³)	3,3
Удавана густина окатишів (г/см ³)	5,2
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,2
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	0,094
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	0,0084
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,024

Приклад 1N

15 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1N:

Таблиця Е1N

Форма окатишів	брикети
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	86
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	9
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,2
Окатиші з MgO (мас. %)	0,5
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	40
Металізація (%)	90
Насипна густина електрода (кг/м ³)	2,5
Удавана густина окатишів (г/см ³)	5
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,3
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	1,84
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	0,0171
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,015

Приклад 10

5 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1О:

Таблиця Е1О

Форма окатишів	трубки
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	92
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	1,7
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,2
Окатиші з MgO (мас. %)	0,5
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	50
Металізація (%)	94
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,9
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,9
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,2
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	0,096
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	0,0168
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,035

Приклад 1Р

10 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці Е1Р:

Таблиця Е1Р

Форма окатишів	стріпси
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	84
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	6
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	3
Окатиші з MgO (мас. %)	0,5
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	10
Металізація (%)	90
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,8
Удавана густина окатишів (г/см ³)	3,9

Таблиця E1P (продовження)

Форма окатишів	стріпси
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,1
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	1,98
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	0,0123
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,027

Приклад 1Q

5 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1Q:

Таблиця E1Q

Форма окатишів	порошок
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	88
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	7
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	2
Окатиші з MgO (мас. %)	0,5
Окатиші з CaO (мас. %)	0,9
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,05
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	10
Металізація (%)	95
Насипна густина електрода (кг/м ³)	3,5
Удавана густина окатишів (г/см ³)	6,3
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,6
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	0,015
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	0,012
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	1,21

Приклад 1R

10 Система тривалого накопичення з Прикладу 1, де електрод має властивості, які відображені у наступній Таблиці E1R:

Таблиця E1R

Форма окатишів	сфери
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	80
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	4,9
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,3
Окатиші з MgO (мас. %)A	1,2
Окатиші з CaO (мас. %)	0,75
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,032
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	5
Металізація (%)	60
Насипна густина електрода (кг/м ³)	1,7
Удавана густина окатишів (г/см ³)	5,1
Фактична густина окатишів (г/см ³)	5,4
Мінімальний $d_{\text{пор, 90 \% об'єму окатишів (мікрони)}}$	0,0488
Мінімальний $d_{\text{пор, 50 \% площі поверхні окатишів (мікрони)}}$	0,0255
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	24

Приклад 2

15 Фіг. 15 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів

реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система 1504 тривалого накопичення енергії електрично підключена до вітряної електростанції 1502 і одного або більше об'єктів 1506 передачі. Вітряна електростанція 1502 електрично підключена до об'єктів 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі електрично підключені до мережі 1508. Вітряна електростанція 1502 виробляє енергію, а також вітряна електростанція 1502 виводить вироблену енергію у систему 1504 тривалого накопичення енергії і/або об'єкти 1506 передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії накопичує енергію, що одержана від вітряної електростанції 1502 і/або об'єктів 1506 передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії виводить накопичену енергію в об'єкти 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі виводять енергію, що одержана від однієї або обох вітряних електростанцій 1502 і системи 1504 тривалого накопичення енергії, у мережу 1508 і/або отримують енергію з мережі 1508 і виводять дану енергію у систему 1504 тривалого накопичення енергії. Разом вітряна електростанція 1502, система 1504 тривалого накопичення енергії та об'єкти 1506 передачі являють собою комбіновану електростанцію 1500, яка являє собою комбіновану систему вироблення, передачі та накопичення енергії. Енергія, що виробляється вітряною електростанцією 1502, напряму подається у мережу 1508 через об'єкти 1506 передачі або спочатку накопичується у системі 1504 тривалого накопичення енергії. У деяких випадках енергія, що подається у мережу 1508, повністю надходить від вітряної електростанції 1502, повністю надходить з системи 1504 тривалого накопичення енергії або з комбінації вітряної електростанції 1502 і системи 1504 тривалого накопичення енергії. Передачу енергії від комбінованої електростанції 1500, що складається з вітряної електростанції 1502 і системи 1504 тривалого накопичення енергії, контролюють відповідно до встановленого довгострокового (багатоденного або навіть багаторічного) графіка, або контролюють відповідно до ринку "на добу вперед" (з попереднім повідомленням за 24 години), або контролюють відповідно до ринку "на годину вперед", або контролюють у відповідь на сигнали ціноутворення у реальному часі.

Як один з прикладів роботи електростанції 1500 систему 1504 тривалого накопичення енергії застосовують для перетворення та "зміцнення" енергії, що виробляється вітряною електростанцією 1502. В одному такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 260 мегават (МВт), а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 106 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 150 годин (г) і номінальне енергоспоживання 15 900 мегават-годин (МВт-г). В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 300 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність 106 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 200 г і номінальне енергоспоживання 21 200 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 176 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 53 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 88 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 150 г і номінальне енергоспоживання 13 200 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 277 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 97 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 50 г і номінальне енергоспоживання 4850 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 315 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 110 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 25 г і номінальне енергоспоживання 2750 МВт-г.

Приклад 2А

Система з Прикладу 2, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

Приклад 3

Фіг. 16 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як

приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система за Фіг. 16 є аналогічною системі за Фіг. 15 за винятком того, що фотоелектрична (PV) електростанція 1602 замінена вітряною електростанцією 1502. Система 1504 тривалого накопичення енергії електрично підключена до фотоелектричної електростанції 1602 і одного або більше об'єктів 1506 передачі. Фотоелектрична електростанція 1602 електрично підключена до об'єктів 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі електрично підключені до мережі 1508. Фотоелектрична електростанція 1602 виробляє енергію, а також фотоелектрична електростанція 1602 виводить вироблену енергію у систему 1504 тривалого накопичення енергії і/або об'єкти 1506 передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії накопичує енергію, що одержана від фотоелектричної електростанції 1602 і/або об'єктів 1506 передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії виводить накопичену енергію в об'єкти 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі виводять енергію, що отримана від однієї або обох фотоелектричних електростанцій 1602 і системи 1504 тривалого накопичення енергії, у мережу 1508 і/або отримують енергію з мережі 1508 і виводять дану енергію у систему 1504 тривалого накопичення енергії. Разом фотоелектрична електростанція 1602, система 1504 тривалого накопичення енергії та об'єкти 1506 передачі являють собою комбіновану електростанцію 1600, яка являє собою комбіновану систему вироблення, передачі та накопичення енергії. Енергія, що виробляється фотоелектричною електростанцією 1602, напряду подається у мережу 1508 через об'єкти 1506 передачі або спочатку накопичується у системі 1504 тривалого накопичення енергії. У деяких випадках енергія, що подається у мережу 1508, повністю надходить від фотоелектричної електростанції 1602, повністю надходить з системи 1504 тривалого накопичення енергії або з комбінації фотоелектричної електростанції 1602 і системи 1504 тривалого накопичення енергії. Передачу енергії від комбінованої електростанції 1600, що складається з фотоелектричної електростанції 1602 і системи 1504 тривалого накопичення енергії, контролюють відповідно до встановленого довгострокового (багатоденного або навіть багаторічного) графіка, або контролюють відповідно до ринку "на добу вперед" (з попереднім повідомленням за 24 години), або контролюють відповідно до ринку "на годину вперед", або контролюють у відповідь на сигнали ціноутворення у реальному часі.

Як один з прикладів роботи електростанції 1600 систему 1504 тривалого накопичення енергії застосовують для перетворення та "зміцнення" енергії, що виробляється фотоелектричною електростанцією 1602. В одному такому прикладі пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 490 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 340 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 150 г і номінальне енергоспоживання 51 000 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 680 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 410 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 200 г і номінальне енергоспоживання 82 000 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 330 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 31 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 215 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 150 г і номінальне енергоспоживання 32 250 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 510 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 380 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 50 г і номінальне енергоспоживання 19 000 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 630 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 380 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 25 г і номінальне енергоспоживання 9 500 МВт-г.

Приклад 3А

Система з Прикладу 3, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

Приклад 4

Фіг. 17 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу застосовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система за Фіг. 17 є аналогічною системам за Фіг. 15 і 16 за винятком того, що вітряна електростанція 1502 і фотоелектрична (PV) електростанція 1602 є генераторами енергії, що спільно працюють в електростанції 1700. Разом фотоелектрична електростанція 1602, вітряна електростанція 1502, система 1504 тривалого накопичення енергії та об'єкти 1506 передачі являють собою комбіновану електростанцію 1700, яка являє собою комбіновану систему вироблення, передачі та накопичення енергії. Енергія, що виробляється фотоелектричною електростанцією 1602, і/або вітряною електростанцією 1502, напряду подається у мережу 1508 через об'єкти 1506 передачі або спочатку накопичується у системі 1504 тривалого накопичення енергії. У деяких випадках енергія, що подається у мережу 1508, повністю надходить від фотоелектричної електростанції 1602, повністю надходить від вітряної електростанції 1502, повністю надходить з системи 1504 тривалого накопичення енергії або з комбінації фотоелектричної електростанції 1602, вітряної електростанції 1502 і системи 1504 тривалого накопичення енергії. Передачу енергії від комбінованої електростанції 1700, що складається з вітряної електростанції 1502, фотоелектричної електростанції 1602 і системи 1504 тривалого накопичення енергії, контролюють відповідно до встановленого довгострокового (багатоденного або навіть багаторічного) графіка, або контролюють відповідно до ринку "на добу вперед" (з попереднім повідомленням за 24 години), або контролюють відповідно до ринку "на годину вперед", або контролюють у відповідь на сигнали ціноутворення у реальному часі.

Як один з прикладів роботи електростанції 1700 систему 1504 тривалого накопичення енергії застосовують для перетворення та "зміцнення" енергії, що виробляється вітряною електростанцією 1502 і фотоелектричною електростанцією 1602. В одному такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 126 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %, і пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 126 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 63 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 150 г і номінальне енергоспоживання 9 450 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 170 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %, і пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 110 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 57 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 200 г і номінальне енергоспоживання 11 400 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 105 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 51 %, і пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 70 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 31 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 61 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 150 г і номінальне енергоспоживання 9 150 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 135 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %, і пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 90 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 68 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 50 г і номінальне енергоспоживання 3 400 МВт-г. В іншому такому прикладі пікове вироблення (потужність) вітряної електростанції 1502 становить 144 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 41 %, і пікове вироблення (потужність) фотоелектричної електростанції 1602 становить 96 МВт, а коефіцієнт використання потужності (CF) становить 24 %. Система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність (потужність) 72 МВт, час роботи у номінальному режимі (співвідношення енергія/потужність) 25 г і номінальне енергоспоживання 1 800 МВт-г.

Приклад 4А

Система з Прикладу 4, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

5 Приклад 5

Фіг. 18 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система 1504 тривалого накопичення енергії електрично підключена до одного або більше об'єктів 1506 передачі. Таким чином, система 1504 тривалого накопичення енергії працює "автономно" для регулювання енергії відповідно до ринкових цін і/або щоб уникнути обмежень передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії електрично підключена до одного або більше об'єктів 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі електрично підключені до мережі 1508. Система 1504 тривалого накопичення енергії накопичує енергію, що отримана від об'єктів 1506 передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії виводить накопичену енергію в об'єкти 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі виводять енергію, що отримана від системи 1504 тривалого накопичення енергії, у мережу 1508 і/або отримують енергію з мережі 1508 і виводять дану енергію у систему 1504 тривалого накопичення енергії.

Разом система 1504 тривалого накопичення енергії та об'єкти 1506 передачі складають електростанцію 1800. Як приклад електростанція 1800 розташована нижче за потоком від обмеження передачі, близько до місця споживання електроенергії. У такому прикладі електростанції 1800, що розташована нижче за потоком, тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії становить від 24 до 500 годин, а сама система 1504 тривалого накопичення енергії піддається одному або більше повним розрядами на рік для підтримання пікових значень споживання електроенергії у періоди, коли пропускної здатності недостатньо для обслуговування споживачів. Крім того, у такому прикладі електростанції 1800, що розташована нижче за потоком, система 1504 тривалого накопичення енергії піддається декільком неглибоким розрядами (щодня або з більш високою частотою) для визначення різниці між цінами на електроенергію у нічний і денний час і зниження загальних витрат на послуги електропостачання для споживача. Як додатковий приклад, електростанція 1800 розташована перед обмеженням передачі, близько до місця вироблення електроенергії. У такому прикладі електростанції 1800, що розташована вище за потоком, тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії становить від 24 до 500 годин, а сама система 1504 тривалого накопичення енергії піддається одному або більше повним зарядам на рік для поглинання надлишкового вироблення у той час, коли пропускної здатності недостатньо для розподілу електроенергії серед споживачів. Крім того, у такому прикладі електростанції 1800, що розташована вище за потоком, система 1504 тривалого накопичення енергії піддається декільком неглибоким зарядам і розрядам (щодня або з більш високою частотою) для визначення різниці між цінами на електроенергію у нічний і денний час і максимізації цінності вироблення електроенергії засобами для її виробництва.

45 Приклад 5А

Система з Прикладу 5, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

50 Приклад 6

Фіг. 19 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система 1504 тривалого накопичення енергії електрично підключена до торгово-промислового (C&I) споживача 1902, такого як центр обробки даних, завод і т.д. Система 1504 тривалого накопичення енергії електрично підключена

до одного або більше об'єктів 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі електрично підключені до мережі 1508. Об'єкти 1506 передачі отримують енергію від мережі 1508 і виводять дану енергію у систему 1504 тривалого накопичення енергії. Система 1504 тривалого накопичення енергії накопичує енергію, що отримана від об'єктів 1506 передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії виводить накопичену енергію торгово-промислового (C&I) споживачу 1902. Таким чином, система 1504 тривалого накопичення енергії працює для перетворення електроенергії, що отримана з мережі 1508, відповідно до структури споживання торгово-промислового (C&I) споживача 1902.

Разом система 1504 тривалого накопичення енергії та об'єкти 1506 передачі складають електростанцію 1900. Як приклад електростанція 1900 розташована близько до місця споживання електроенергії, тобто близько до торгово-промислового споживача 1902, наприклад, між мережею 1508 і торгово-промисловим споживачем 1902. У такому прикладі тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії становить від 24 до 500 годин, а сама система 1504 тривалого накопичення енергії придбає електроенергію на ринках і, таким чином, заряджає систему 1504 тривалого накопичення енергії у той час, коли електроенергія дешева. Потім система 1504 тривалого накопичення енергії розряджається для забезпечення електроенергією торгово-промислового споживача 1902 у той час, коли ринкова ціна є високою, що компенсує ринкові надходження торгово-промислового споживача 1902. Як альтернативна конфігурація замість розташування між мережею 1508 і торгово-промисловим споживачем 1902, електростанція 1900 розташована між поновлюваним джерелом, таким як фотоелектрична електростанція, вітряна електростанція і т.д., а об'єкти 1506 передачі підключені до поновлюваного джерела. У такому альтернативному прикладі тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії становить від 24 до 500 годин, а сама система 1504 тривалого накопичення заряджається у той час, коли доступна поновлювана енергія. Потім система 1504 тривалого накопичення енергії розряджається для забезпечення торгово-промислового споживача 1902 поновлюваною електроенергією, що виробляється, щоб покрити частину або усю потребу торгово-промислового споживача 1902 в електроенергії.

Приклад 6A

Система з Прикладу 6, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

Приклад 7

Фіг. 20 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система 1504 тривалого накопичення енергії електрично підключена до вітряної електростанції 1502 і одного або більше об'єктів 1506 передачі. Вітряна електростанція 1502 електрично підключена до об'єктів 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі електрично підключені до торгово-промислового споживача 1902. Вітряна електростанція 1502 виробляє енергію, а також вітряна електростанція 1502 виводить вироблену енергію у систему 1504 тривалого накопичення енергії і/або об'єкти 1506 передачі. Система 1504 тривалого накопичення енергії накопичує енергію, що отримана від вітряної електростанції 1502. Система 1504 тривалого накопичення енергії виводить накопичену енергію в об'єкти 1506 передачі. Об'єкти 1506 передачі виводять енергію, що отримана від однієї або обох вітряних електростанцій 1502 і системи 1504 тривалого накопичення енергії, торгово-промислового споживачу 1902. Разом вітряна електростанція 1502, система 1504 тривалого накопичення енергії та об'єкти 1506 передачі складають електростанцію 2000, яка являє собою комбіновану систему вироблення, передачі та накопичення енергії. Енергія, що виробляється вітряною електростанцією 1502, напряму подається торгово-промислового споживачу 1902 через об'єкти 1506 передачі або спочатку накопичується у системі 1504 тривалого накопичення енергії. У деяких випадках енергія, що постачається торгово-промислового споживачу 1902, повністю надходить від вітряної електростанції 1502, повністю надходить з системи 1504 тривалого накопичення енергії або з комбінації вітряної електростанції 1502 і системи 1504 тривалого накопичення енергії. Систему 1504 тривалого накопичення енергії застосовують для перетворення електроенергії, що виробляється вітряною електростанцією, відповідно до структури споживання торгово-промислового споживача 1902. В одному з таких прикладів

тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії становить від 24 до 500 годин, а сама система 1504 тривалого накопичення заряджається у той час, коли вироблення відновлюваної енергії за допомогою вітряної електростанції 1502 перевищує споживання електроенергії торгово-промисловим споживачем 1902. Потім система 1504 тривалого накопичення енергії розряджається, коли вироблення поновлюваної енергії за допомогою вітряної електростанції 1502 не відповідає споживанню електроенергії торгово-промисловим споживачем 1902, щоб надати торгово-промислового споживачу 1902 твердий профіль поновлюваної енергії, який компенсує частину або все споживання електроенергії торгово-промисловим споживачем 1902.

Приклад 7А

Система з Прикладу 7, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

Приклад 8

Фіг. 21 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система 1504 тривалого накопичення енергії є частиною електростанції 2100, яку застосовують для інтеграції великих об'ємів вироблення поновлюваної енергії у мікромережі й узгодження вироблення поновлюваної енергії за допомогою, наприклад, фотоелектричної електростанції 1602 і вітряної електростанції 1502, з існуючим виробленням теплової енергії за допомогою, наприклад, теплової електростанції 2102 (наприклад, газогенераторної установки, вугільної електростанції, дизель-генераторної установки і т.д. або комбінації способів вироблення теплової енергії), у той час як вироблення поновлюваної енергії та виробництво теплової енергії забезпечують споживання електроенергії торгово-промисловим споживачем 1902 з високим ступенем готовності. Мікромережі, такі як мікромережі, що утворені за допомогою електростанції 2100 і теплової електростанції 2102, забезпечують готовність, яка складає 90 % або вище. Енергія, що виробляється фотоелектричною електростанцією 1602 і/або вітряною електростанцією 1502, напряму подається торгово-промислового споживачу 1902 або спочатку накопичується у системі 1504 тривалого накопичення енергії. У деяких випадках енергія, що подається торгово-промислового споживачу 1902, повністю надходить від фотоелектричної електростанції 1602, повністю надходить від вітряної електростанції 1502, повністю надходить з системи 1504 тривалого накопичення енергії, повністю надходить від теплової електростанції 2102 або з комбінації фотоелектричної електростанції 1602, вітряної електростанції 1502, системи 1504 тривалого накопичення енергії і/або теплової електростанції 2102. Як приклад, тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії електростанції 2100 становить від 24 до 500 годин. Як конкретний приклад споживання електроенергії торгово-промисловим споживачем 1902 має пікову потужність 100 МВт, система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність 14 МВт і час роботи у номінальному режимі 150 г, вартість природного газу за мільйон британських теплових одиниць (М БТО) становить 6 доларів, а впровадження поновлюваних джерел енергії становить 58 %. Як інший конкретний приклад споживання електроенергії торгово-промисловим споживачем 1902 має пікову потужність 100 МВт, система 1504 тривалого накопичення енергії має номінальну потужність 25 МВт і час роботи у номінальному режимі 150 г, вартість природного газу за мільйон британських теплових одиниць (М БТО) становить 8 доларів, а впровадження поновлюваних джерел енергії становить 65 %.

Приклад 8А

Система з Прикладу 8, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

Приклад 9

Фіг. 22 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів

реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Систему 1504 тривалого накопичення енергії застосовують для збільшення атомної електростанції 2202 (або іншого жорсткого об'єкта вироблення, такого як теплова електростанція, біопаливна електростанція і т.д., і/або установки будь-якого іншого типу, що має швидкість лінійної зміни нижче 50 % від номінальної потужності за одну годину та з високим коефіцієнтом використання потужності у 80 % або вище), щоб додати гнучкості до об'єднаної потужності електростанції 2200, що складається з комбінації системи 1504 тривалого накопичення енергії і атомної електростанції 2202. Атомна станція 2202 працює з високим коефіцієнтом використання потужності та з максимальною ефективністю, поки система 1504 тривалого накопичення енергії заряджається та розряджається для ефективного перетворення вихідної потужності атомної електростанції 2202 відповідно до споживання електроенергії споживачем і/або ринковою ціною на електроенергію. Наприклад, тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії електростанції 2200 становить від 24 до 500 годин. В одному конкретному прикладі номінальна потужність атомної електростанції 2202 становить 1000 МВт, а саму атомну електростанцію 2202 переводять на тривалі періоди мінімального стабільного вироблення або навіть відключають через занижені ринкових ціни на електроенергію. Система 1502 тривалого накопичення енергії дозволяє уникнути зупинок підприємства та заряджається у період низьких ринкових цін; і система 1502 тривалого накопичення енергії згодом розряджається та підвищує загальне вироблення електроенергії під час завищених ринкових цін.

Приклад 9А

Система з Прикладу 9, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1Н, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R.

Приклад 10

Фіг. 23 ілюструє приклад системи, в якій один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу використовують як частину об'ємної системи накопичення енергії. Як конкретний приклад об'ємна система накопичення енергії, що включає один або більше аспектів різних варіантів реалізації винаходу, являє собою систему 1504 тривалого накопичення енергії. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії включає будь-який з різних варіантів реалізації батарей і/або компонентів, які зазначені у даному описі (наприклад, будь-яка з батарей 100, 200, 400, 800, 814, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1310, окатишів 105, 115, 305, 198, 199, систем 850 і т.д.), окремо або у різних комбінаціях. Система 1504 тривалого накопичення енергії працює спільно з системою 2302 короткочасного накопичення енергії. Разом система 1504 тривалого накопичення енергії та система 2302 короткочасного накопичення енергії складають електростанцію 2300. Як приклад система 1504 тривалого накопичення енергії і система 2302 короткочасного накопичення енергії спільно оптимізовані, при цьому система 1504 тривалого накопичення енергії надає різні послуги, включаючи довгострокове резервування і/або подолання багатоденних коливань (наприклад, багатоденних коливань ринкових цін, вироблення поновлюваної електроенергії, споживання електроенергії і т.д.), а система 2302 короткочасного накопичення енергії надає різні послуги, у тому числі швидкі допоміжні послуги (наприклад, контроль за напругою, регулювання частоти і т.д.) і/або подолання внутрішньоденних коливань (наприклад, внутрішньоденних коливань ринкових цін, вироблення поновлюваної електроенергії, споживання електроенергії і т.д.). Тривалість роботи системи 2302 короткочасного накопичення енергії становить менше 10 годин, а ефективність перетворення енергії становить понад 80 %. Тривалість роботи системи 1504 тривалого накопичення енергії становить від 24 до 500 годин, а ефективність перетворення енергії становить більше 40 %. В одному з таких прикладів система 1504 тривалого накопичення енергії має тривалість 150 годин і підтримує споживання електроенергії споживачем протягом тижня в умовах недовироблення поновлюваної електроенергії. Система 1504 тривалого накопичення енергії також підтримує споживання електроенергії споживачем під час внутрішньоденного недовироблення поновлюваної електроенергії, розширюючи можливості системи 2302 короткочасного накопичення енергії. Крім того, система 2302 короткочасного накопичення енергії забезпечує споживачів під час внутрішньоденного недовироблення, забезпечує підтримання якості електроенергії та надає якісні послуги, такі як контроль за напругою та регулювання частоти.

Приклад 10А

Система з Прикладу 10, де у системі тривалого накопичення енергії використовують одну або більше систем накопичення з Прикладів 1, 1А, 1В, 1С, 1D, 1Е, 1F, 1G, 1H, 1I, 1J, 1K, 1L, 1M, 1N, 1O, 1P, 1Q і 1R

5 Приклад 11

Побудували та випробували необмежуючий приклад згідно з варіантами реалізації даного винаходу. Зібрали та випробували електрохімічну комірку із застосуванням окатишів заліза прямого відновлення (DRI). Окатиші заліза прямого відновлення мають властивості, що зазначені у Таблиці 4, які охарактеризовані відповідно до раніше описаних способів. Електрохімічна комірка являє собою комірку типу стакан з трьома електродами (робочим електродом, протиелектродом і електродом порівняння) та заповнена рідким електролітом. Склад електроліту являє собою 5,5 М КОН + 0,5 М LiOH + 10 мМ Na₂S. Протиелектрод являє собою електрод NiO/NiOOH, що одержаний з електролізера промислового типу Fe/Ni (типу Едісона). Електродом порівняння служить електрод Hg/HgO (окисно-ртутний), що заповнений розчином складу 5,5 М КОН + 0,5 М LiOH. Для забезпечення електричного контакту з окатишем заліза прямого відновлення використовували хомут для шланга з нержавіючої сталі. Фіг. 24А демонструє напругу електрода із заліза прямого відновлення відносно окисно-ртутного електрода порівняння як функцію питомої ємності розряду (мАг/г_{DRI}) під час першого циклу електрохімічного розряду (окиснення заліза прямого відновлення) при циклічній зміні питомої густини струму 5 мА/г.

Таблиця 4

Форма окатишів	сфери
Окатиші із загальним Fe (мас. %)	88,6
Окатиші з SiO ₂ (мас. %)	6,1
Окатиші з Al ₂ O ₃ (мас. %)	0,2
Окатиші з MgO (мас. %)	0,4
Окатиші з CaO (мас. %)	0,5
Окатиші з TiO ₂ (мас. %)	0,01
Окатиші з Fe ₂ C (мас. %)	0,2
Металізація (%)	89,4
Насипна густина електрода (кг/м ³)	2,45
Удавана густина окатишів (г/см ³)	6,35
Фактична густина окатишів (г/см ³)	6,54
Мінімальний d _{пор} , 90 % об'єму окатишів (мікрони)	2,72
Мінімальний d _{пор} , 50 % площі поверхні окатишів (мікрони)	5
Питома площа поверхні окатишів (м ² /г)	0,22

Приклад 12

Побудували та випробували інший необмежуючий приклад згідно з варіантами реалізації даного винаходу. Зібрали та випробували групу споріднених об'єктів з десяти (10) електрохімічних комірок із застосуванням окатишів заліза прямого відновлення (DRI). Окатиші заліза прямого відновлення мають властивості, що зазначені у Таблиці 4, які охарактеризовані відповідно до раніше описаних способів. Електрохімічні комірки являють собою комірки типу стакан з трьома електродами (робочим електродом, протиелектродом і електродом порівняння) та заповнені рідким електролітом. Склад електроліту являє собою 5,5 М КОН + 0,5 М LiOH + 10 мМ Na₂S. Протиелектрод являє собою електрод NiO/NiOOH, що одержаний з електролізера промислового типу Fe/Ni (типу Едісона). Електродом порівняння служить електрод Hg/HgO (окисно-ртутний), що заповнений розчином складу 5,5 М КОН + 0,5 М LiOH. Для забезпечення електричного контакту з окатишем заліза прямого відновлення використовували хомут для шланга з нержавіючої сталі. Залізо прямого відновлення піддавали електрохімічному циклу відповідно до наступних умов: 1) попередніми зарядом при питомій густині струму 25 мА/г протягом 60 хвилин; 2) розрядом при питомій густині струму 25 мА/г до 0 напруги у порівнянні з окисно-ртутним електродом порівняння; 3) зарядом при питомій густині струму 25 мА/г, що закінчується при кулонівському обмеженні, із загальним зарядом, що дорівнює ємності розряду першого циклу у мАг. Фіг. 24В. демонструє питому ємність електрода із заліза прямого відновлення (мАг/г_{DRI}) у залежності від кількості циклів для групи комірок. На графіку нанесена середня ємність усіх комірок, а також величини похибок, що представляють

95 % довірчі інтервали. Фіг. 24C демонструє кулонівську ефективність (CE) тих же комірок із заліза прямого відновлення.

Приклад 13

В іншому необмежуючому прикладі випробували шар сферичних окатишів заліза прямого відновлення у комірці типу стакан. Окатиші заліза прямого відновлення мають властивості, що зазначені у Таблиці 4, які охарактеризовані відповідно до раніше описаних способів. Маса шару окатишів становить 251,86 г. Склад електроліту являє собою 5,5 М КОН + 0,5 М LiOH+60 мМ Na₂S, а об'єм електроліту, що використовується, становить 348 мл. Протиелектродом служить сітка з нержавіючої сталі (100 × 100 меш). Для вимірювання анодних потенціалів використовували електрод порівняння Hg/HgO (окисно-ртутний), що заповнений розчином складу 5,5 М КОН + 0,5 М LiOH. Перфоровану пластину з нержавіючої сталі використовували як струмознімач для шару окатишів заліза прямого відновлення, а пластину з нержавіючої сталі використовували як струмознімач протиелектрода. У комірці як для заряду, так і для розряду використовували питому густину струму 5 мА/г. Фіг. 24D демонструє залежність напруги електрода із заліза прямого відновлення відносно окисно-ртутного електрода порівняння як функцію питомої ємності розряду (мАг/г_{DRI}).

Вищевикладені описи способів наведені виключно як ілюстративні приклади та не призначені для обмеження стадій різних варіантів реалізації винаходу з точки зору їх виконання у представленому порядку. Фахівцю у даній галузі техніки слід мати на увазі, що порядок виконання стадій у вищевикладених варіантах реалізації винаходу є довільним. Такі слова, як "після", "потім", "наступний" і т.д. не обов'язково призначені для обмеження порядку стадій; дані слова можуть бути використані для ознайомлення читача з описом способів. Крім того, будь-яке посилання на елементи формули винаходу в однині, наприклад з використанням артиклів "а", "an" або "the", не слід тлумачити як обмеження елемента одниною. Крім того, будь-яка стадія будь-якого варіанта реалізації винаходу, що зазначений у даному описі, може використовуватися у будь-якому іншому варіанті реалізації винаходу.

Попередній опис аспектів винаходу представлений, щоб дати будь-якому фахівцю у даній галузі техніки можливість створити або використовувати даний винахід. Різні модифікації даних аспектів очевидні фахівцям у даній галузі техніки, а загальні принципи, що визначені у даному описі, застосовні до інших аспектів, не виходячи за межі обсягу даного винаходу. Таким чином, даний винахід не призначений для обмеження аспектами, що зазначені у даному описі, але має відповідати найширшому обсягу, який узгоджується з принципами та новими характеристиками, що розкриті у даному описі.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Батарея, яка містить:

перший електрод;

електроліт і

другий електрод,

причому один або обидва з першого та другого електродів містять окатиші заліза прямого відновлення (DRI), причому окатиші заліза прямого відновлення містять кремнеземвмісні сполуки, що мають від 1 до 5 мас. % за елементарною масою від загальної маси окатишів заліза прямого відновлення.

2. Батарея за п. 1, в якій зазначені окатиші містять щонайменше 60 мас. % заліза за елементарною масою від загальної маси зазначених окатишів.

3. Батарея за п. 1, в якій:

зазначені окатиші містять щонайменше 60 мас. % металевого заліза від загальної маси зазначених окатишів;

зазначені окатиші мають середній розмір частинок від 4 до 20 мм; і

зазначені окатиші становлять щонайменше 60 відсотків від загальної маси щонайменше одного з першого електрода та другого електрода.

4. Батарея за п. 1, в якій залізо прямого відновлення містить щонайменше одне з залізної руди, залізної руди прямого відновлення, відновленого таконіту, магнетиту, гематиту, оксиду заліза або будь-якої їх комбінації.

5. Батарея за п. 1, в якій зазначені окатиші мають середню внутрішню пористість в діапазоні від 10 до 90 % за об'ємом.

6. Батарея за п. 1, в якій зазначені окатиші мають середню питому площу поверхні в діапазоні від 0,19 до 18 м²/г.

7. Батарея за п. 1, в якій зазначені окатиші мають середньозважений розмір пор в діапазоні від 1 до 10 мікронів.
8. Батарея за п. 1, в якій зазначені окатиші мають сферичну форму та середній діаметр в діапазоні від 0,5 мм до 10 см.
- 5 9. Батарея за п. 1, в якій пакувальний коефіцієнт зазначених окатишів щонайменше в одному з першого електрода та другого електрода становить від 30 до 74 %.
- 10 10. Батарея за п. 1, в якій зазначені окатиші містять:
первинну фазу, що містить залізо; та
вторинну фазу, що містить кремній або цементит.
- 10 11. Батарея за п. 1, в якій зазначені окатиші являють собою окатиші агломерату спеченого заліза.
12. Батарея за п. 1, в якій другий електрод додатково містить суспензію або гель.
13. Батарея за п. 1, в якій щонайменше один із першого електрода та другого електрода являє собою композитний металевий електрод, що містить суміш зазначених окатишів і композицію з металевими частинками.
- 15 14. Батарея за п. 1, в якій:
зазначені окатиші упаковані у шар, так що між двома або більше окатишами, що контактують один з одним, утворені макропори; та
кожний зазначений окатиш містить мікропори на своїх відповідних зовнішніх поверхнях.
- 20 15. Батарея за п. 1, в якій кожний зазначений окатиш містить мікропори на своїх відповідних зовнішніх поверхнях.
16. Батарея за п. 1, в якій щонайменше один із першого електрода та другого електрода додатково містить додаткові окатиші, що містять Bi_2O_3 або сульфід металу.
17. Батарея за п. 1, в якій щонайменше один із першого електрода та другого електрода додатково містить шар порошкового заліза, що виконаний з можливістю утворення міжфазної межі між зазначеними окатишами та струмознімачем батареї.
- 25 18. Батарея за п. 1, в якій щонайменше один із першого електрода та другого електрода являє собою композитний металевий електрод, що містить суміш зазначених окатишів і провідного матеріалу, який розподілений між окремими зазначеними окатишами.
- 30 19. Батарея за п. 1, в якій залізо прямого відновлення містить частинки, що мають середню довжину в діапазоні від 10 до 500 нм, середню ширину в діапазоні від 5 до 250 нм і середню висоту в діапазоні від 5 до 200 нм.
20. Батарея за п. 1, в якій перший електрод містить:
(i) від 60 до 90 % заліза прямого відновлення; та
35 (ii) від 1 до 40 % компонента, що містить один або більше матеріалів, які вибрані з групи, що складається з SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO і TiO_2 .

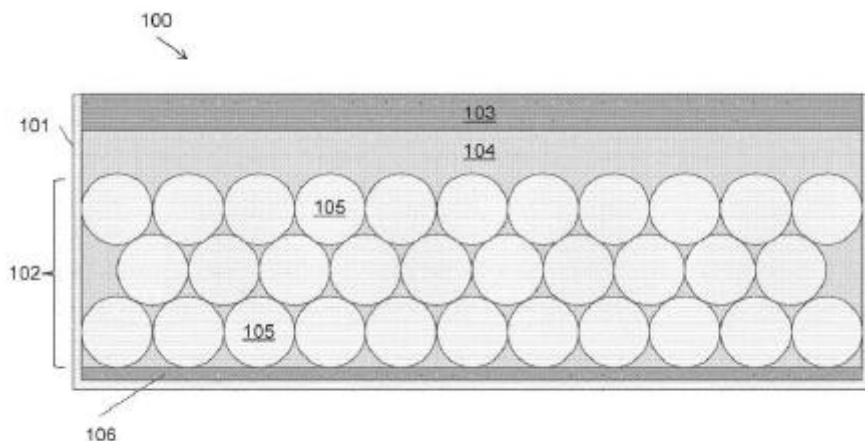


Fig. 1

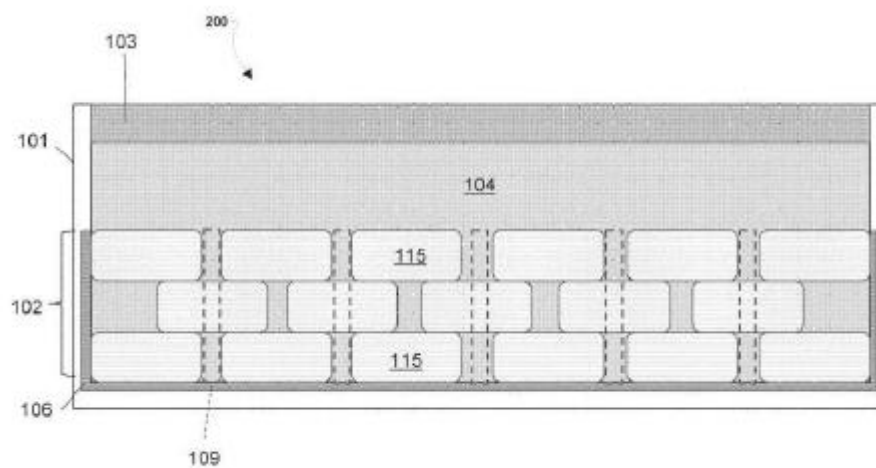


Fig. 2A

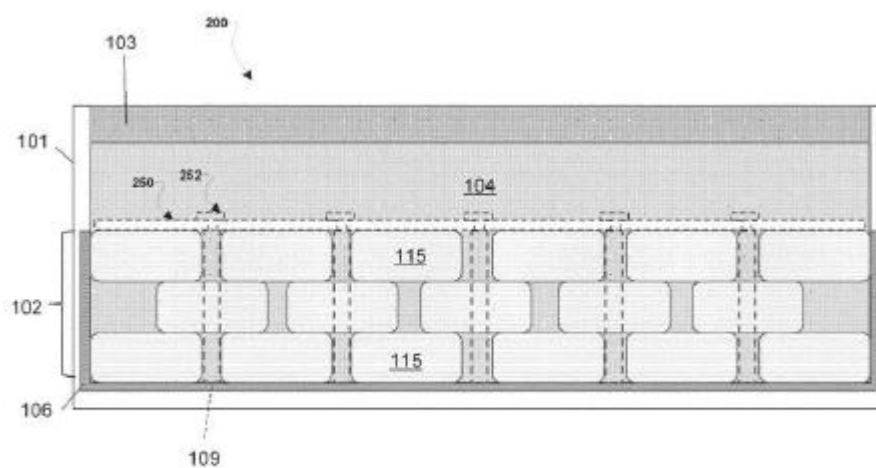


Fig. 2B

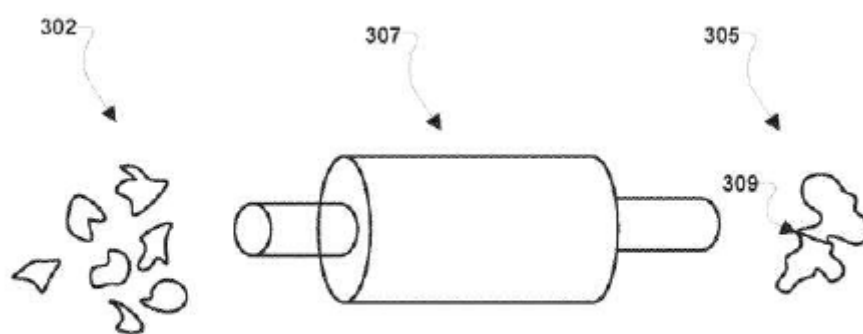


Fig. 3A

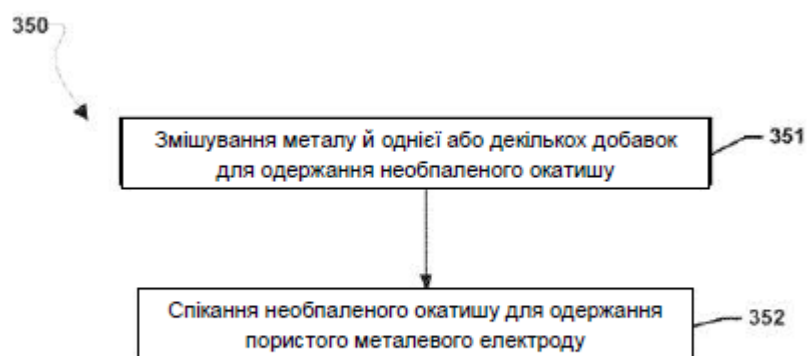


Fig. 3B

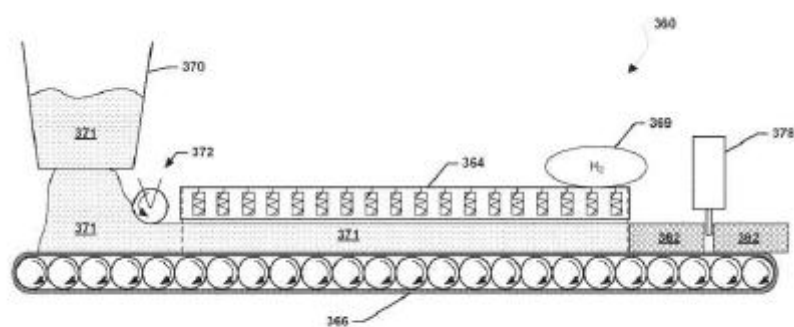


Fig. 3C

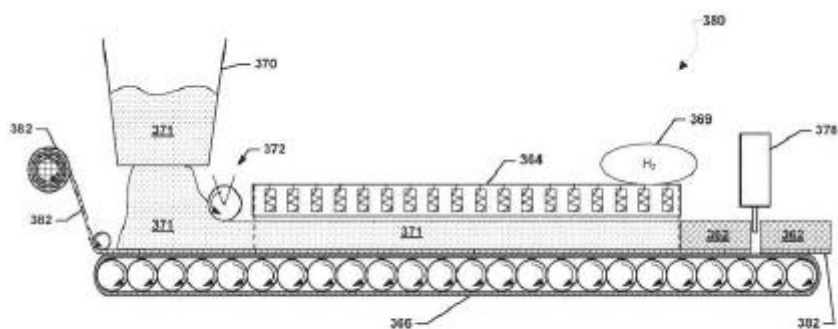


Fig. 3D

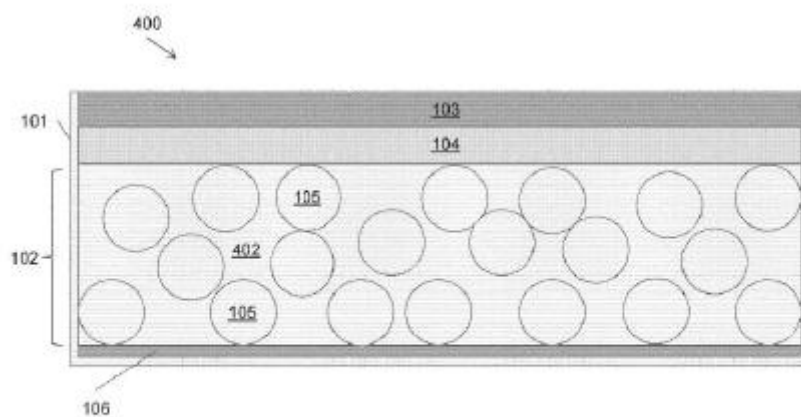


Fig. 4

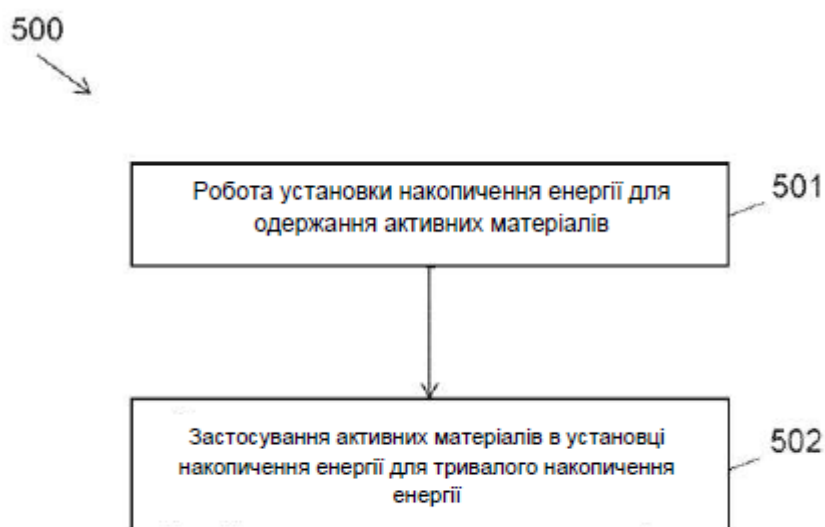


Fig. 5

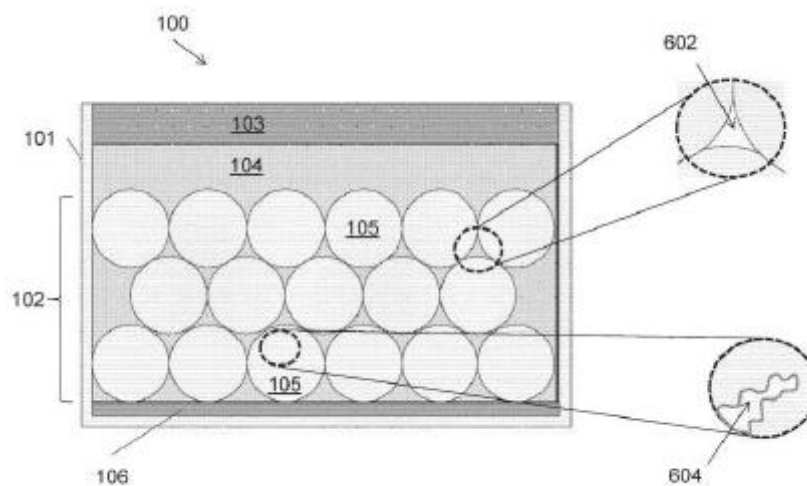


Fig. 6

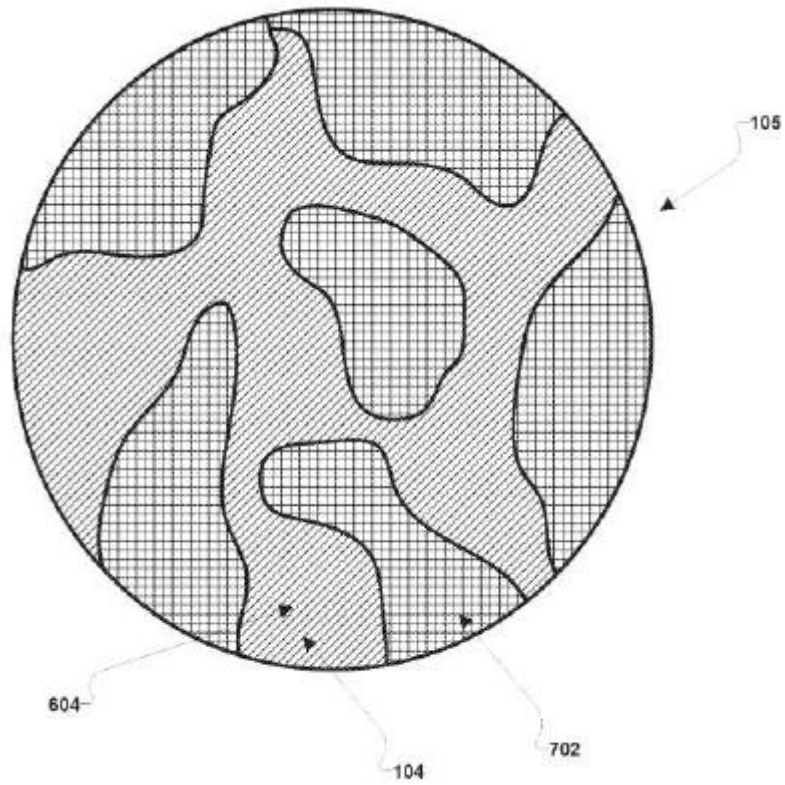


Fig. 7

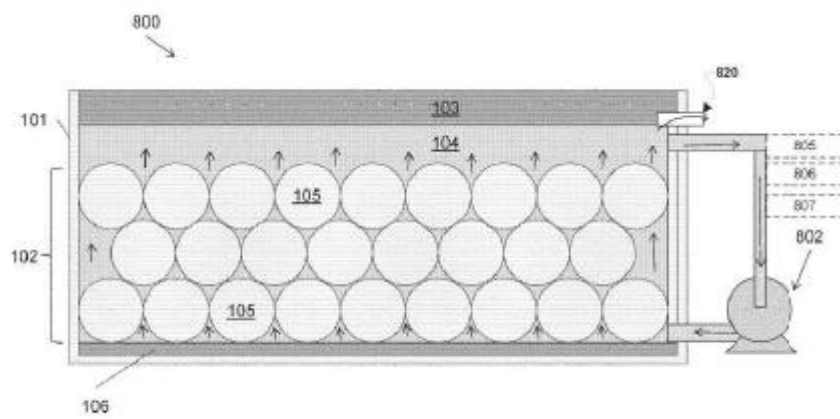


Fig. 8A

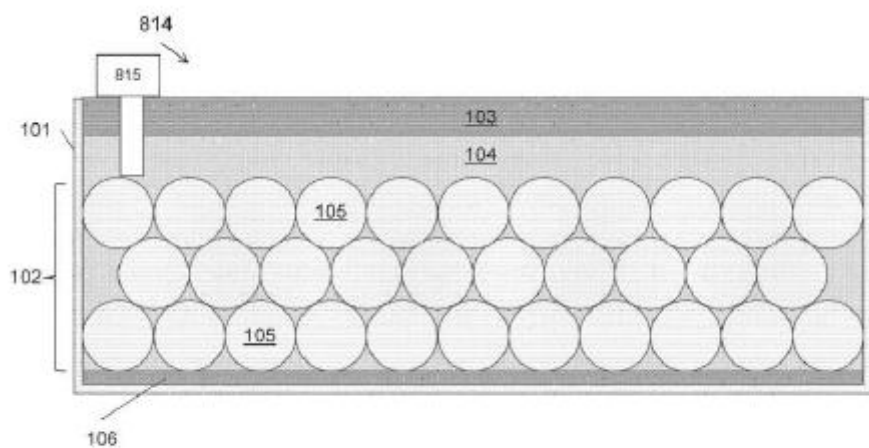


Fig. 8B

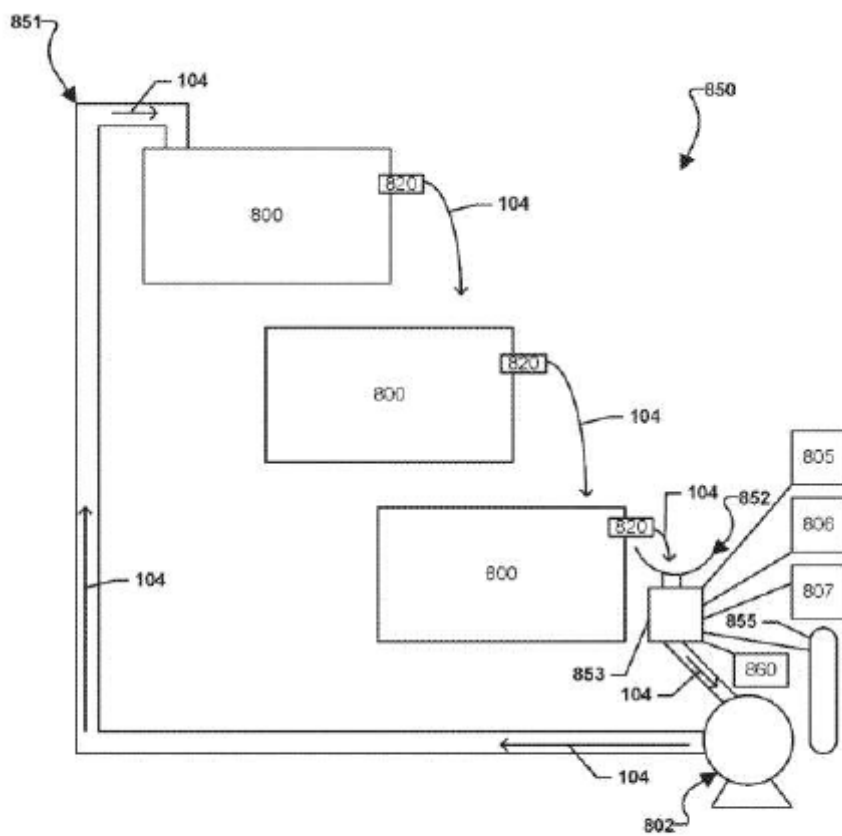


Fig. 8C

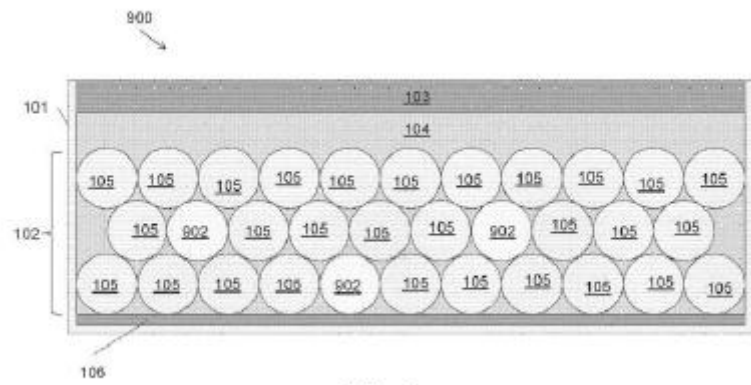


Fig. 9

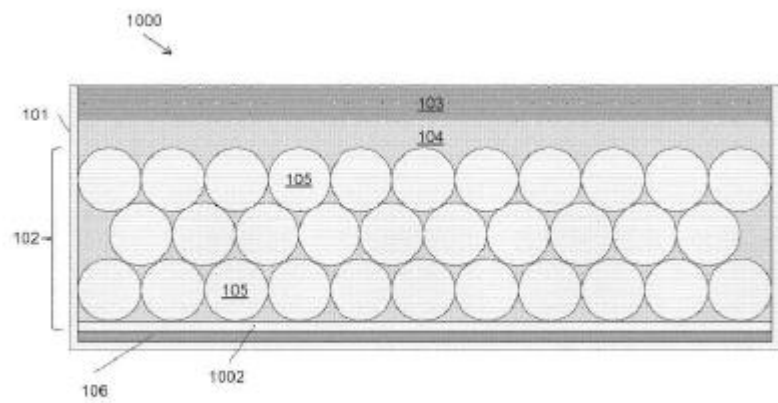


Fig. 10

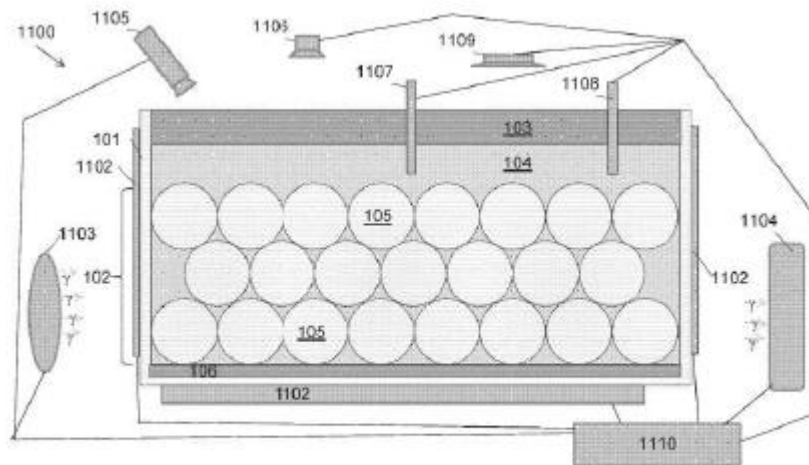


Fig. 11

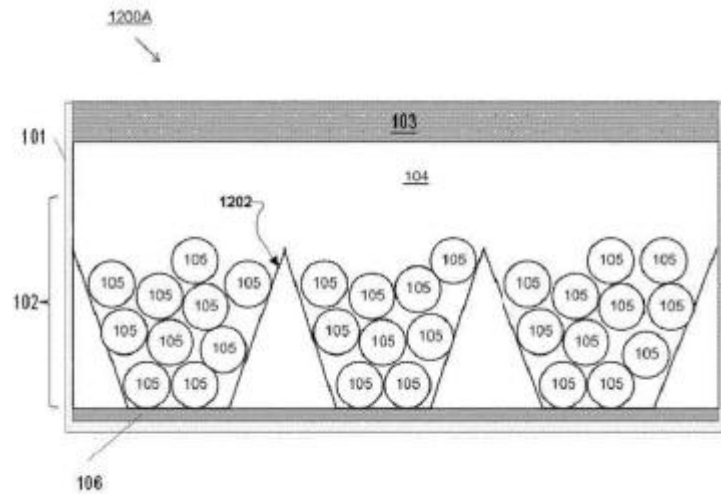


Fig. 12A

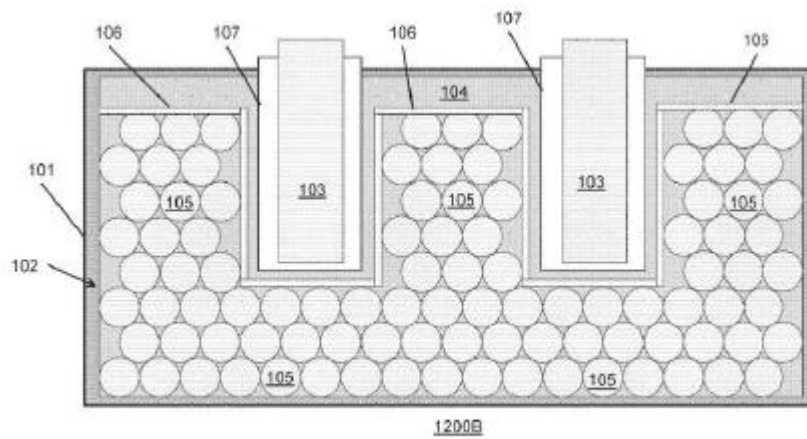


Fig. 12B

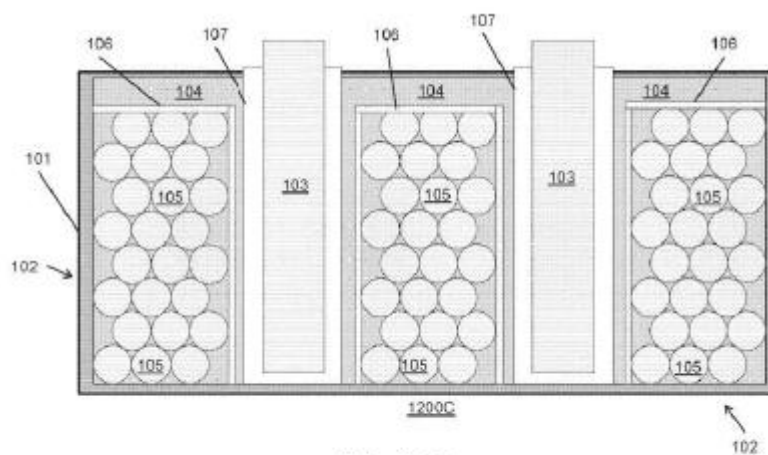


Fig. 12C

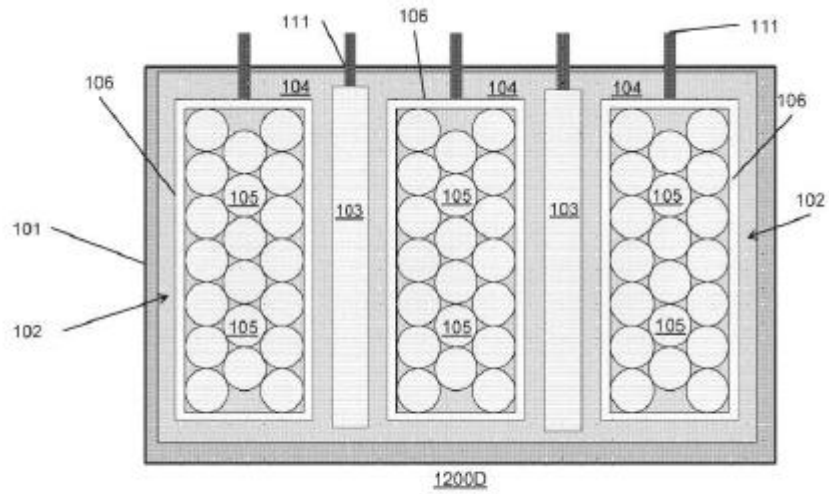


Fig. 12D

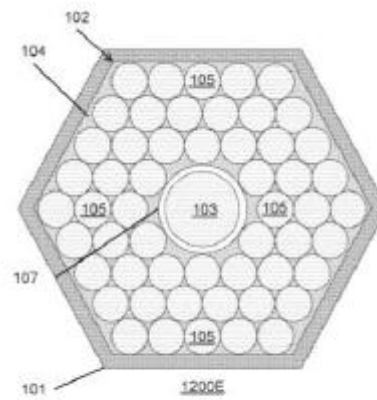


Fig. 12E

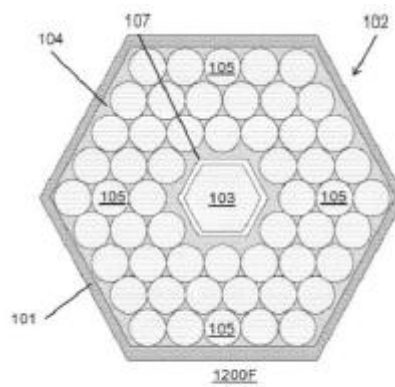


Fig. 12F

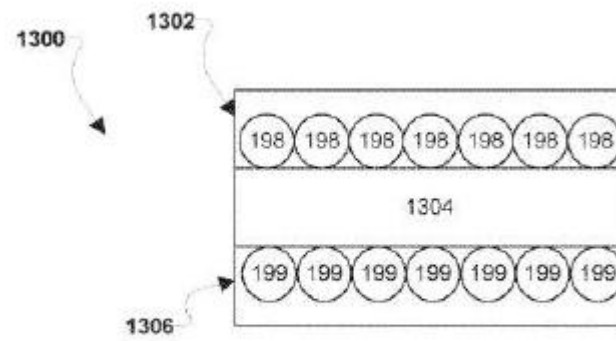


Fig. 13A

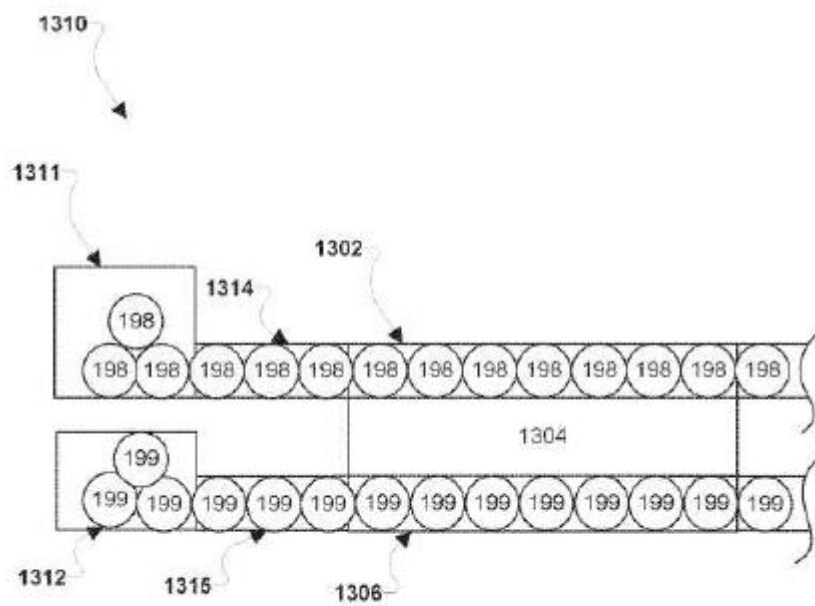


Fig. 13B

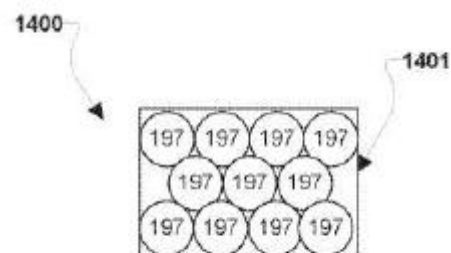


Fig. 14

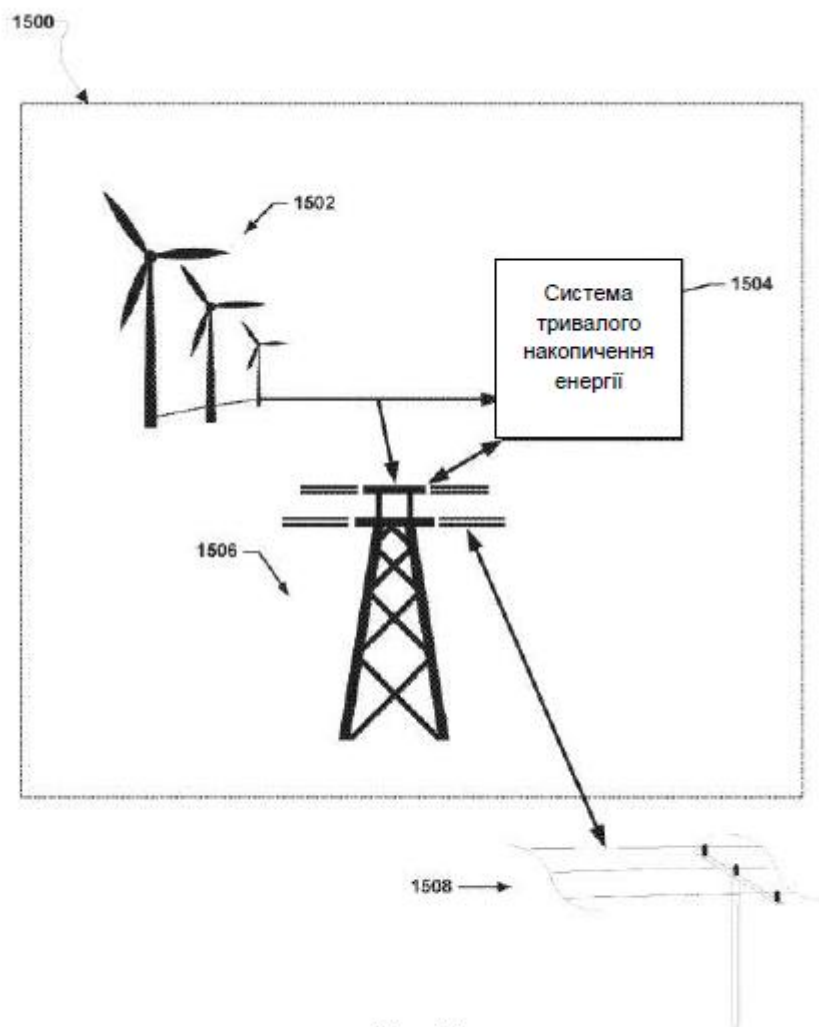


Fig. 15

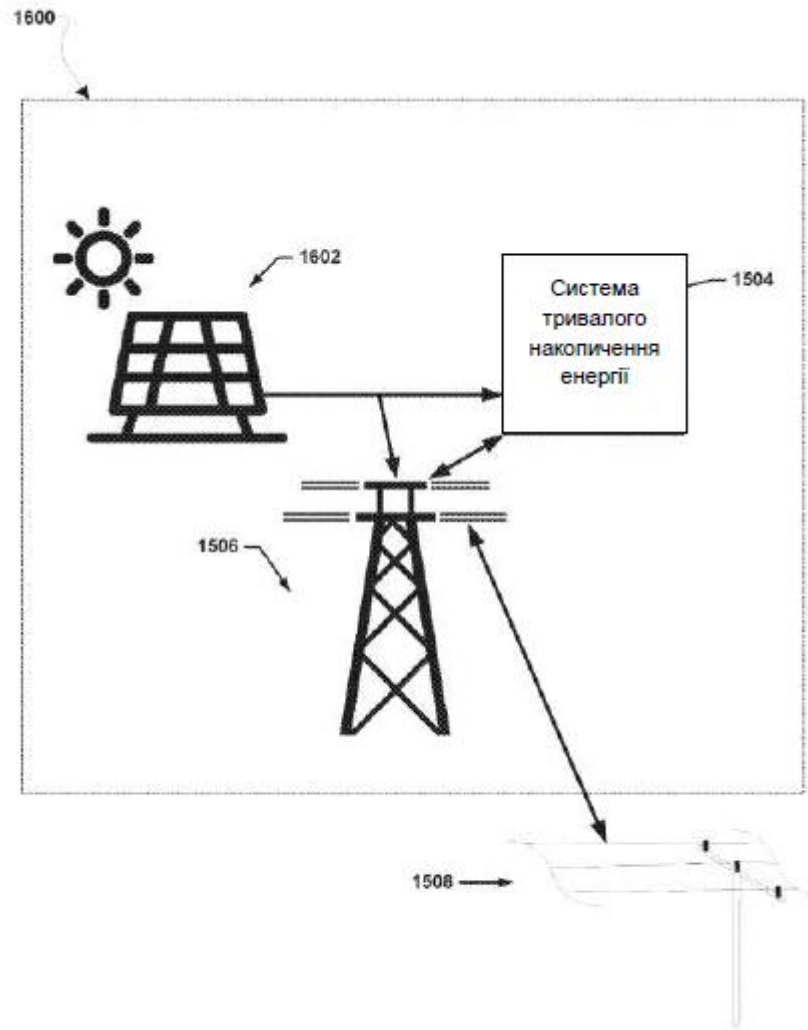


Fig. 16

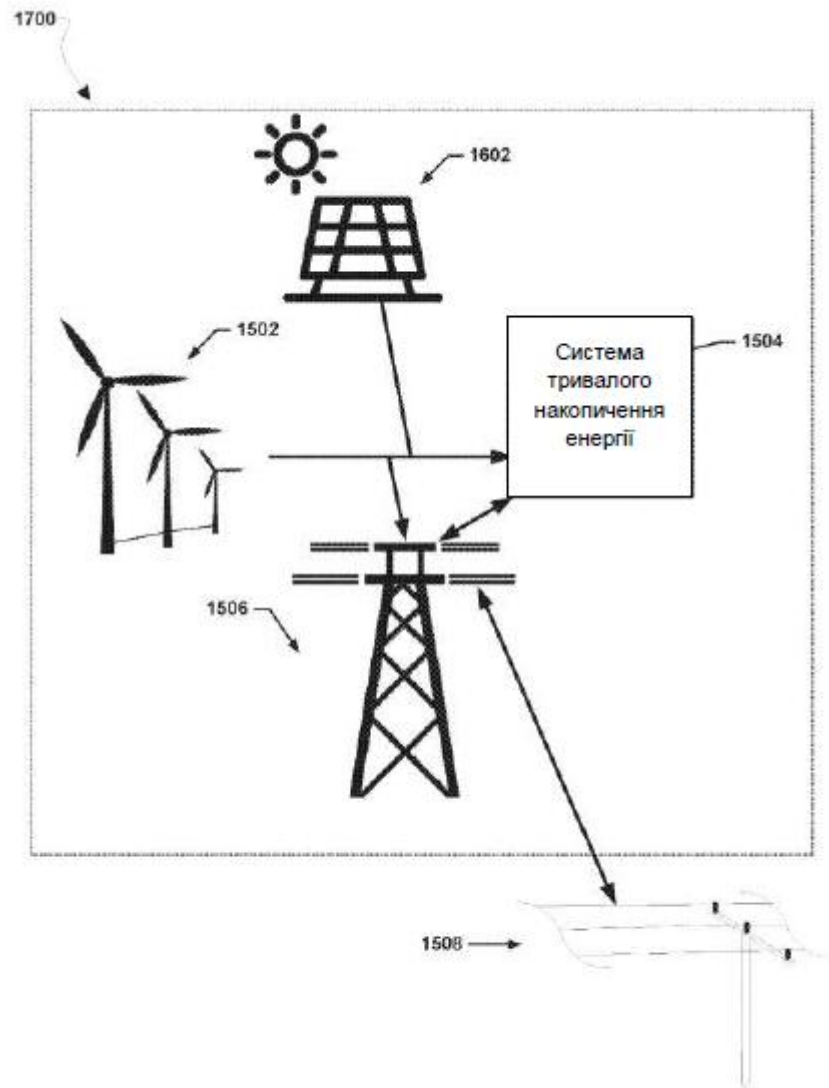


Fig. 17

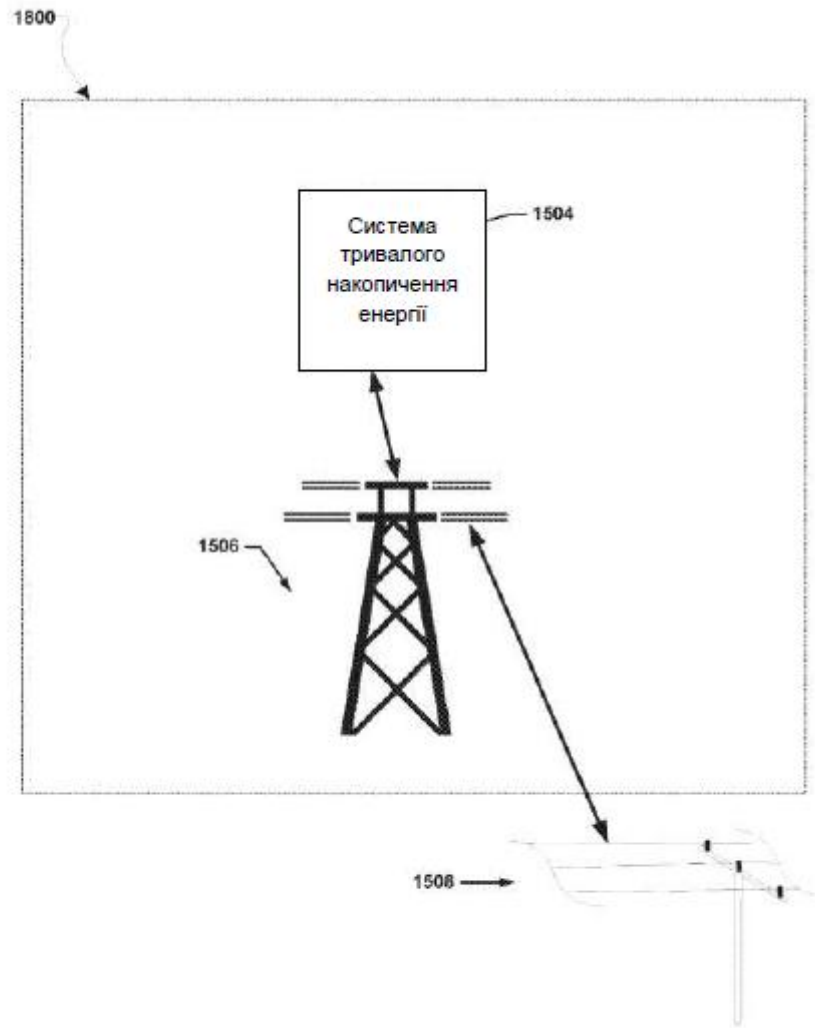
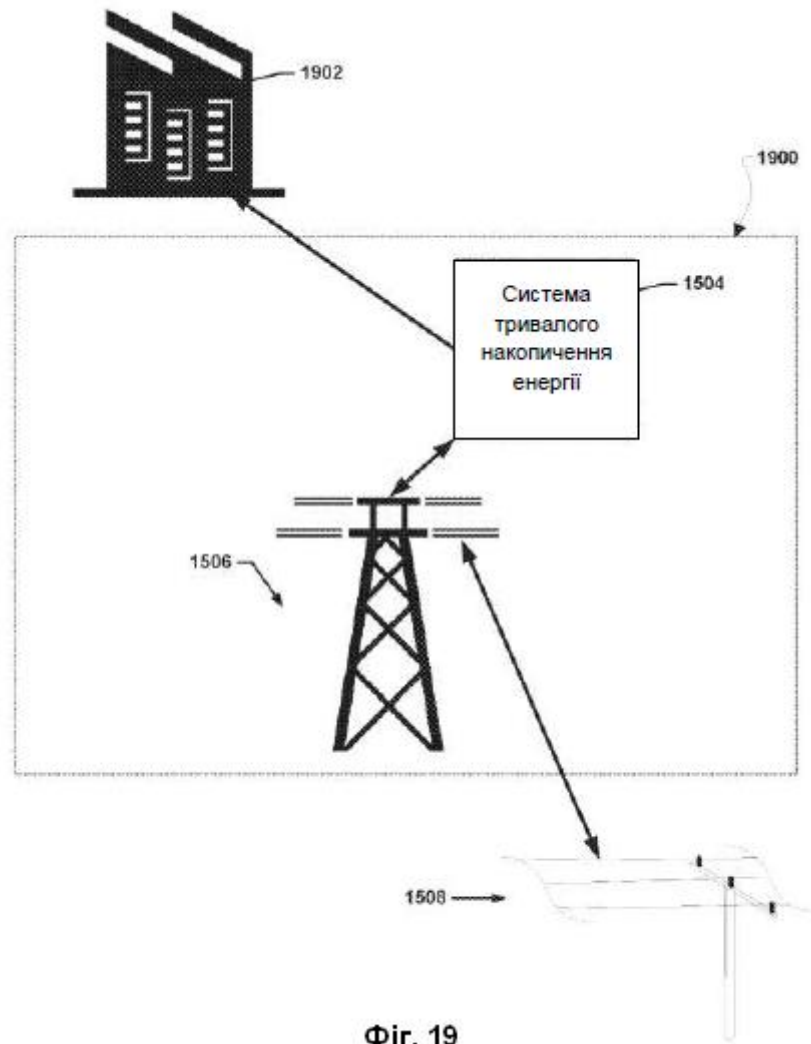


Fig. 18



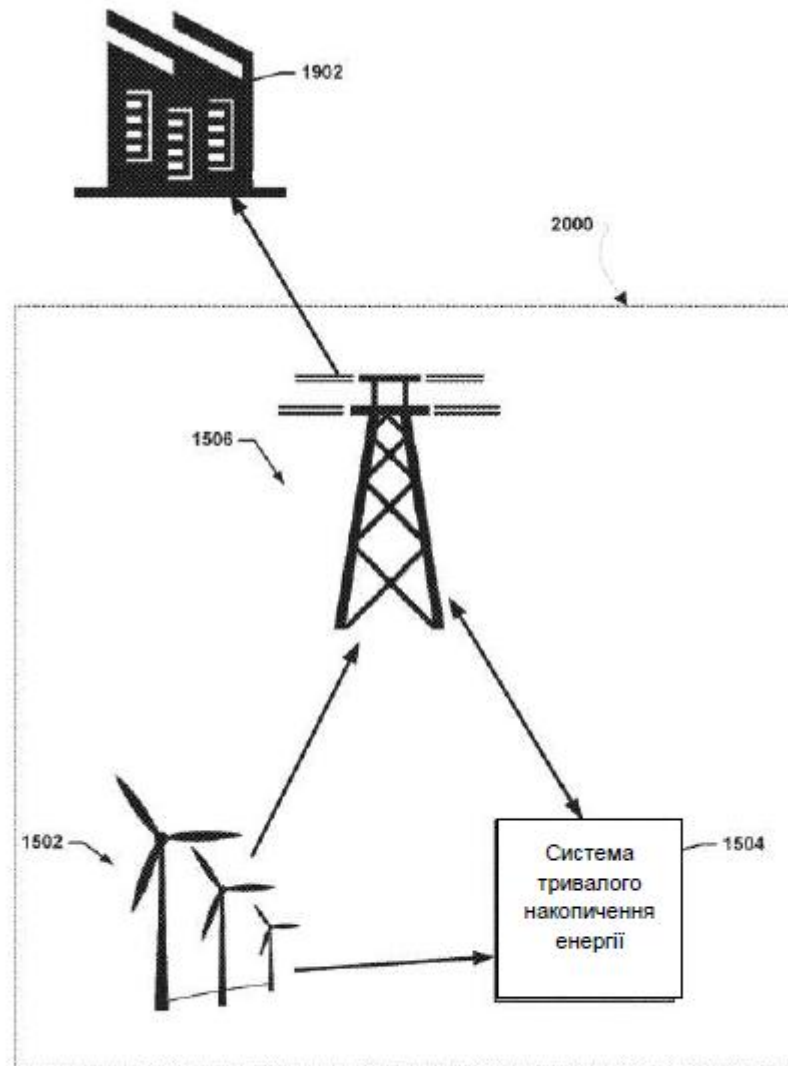
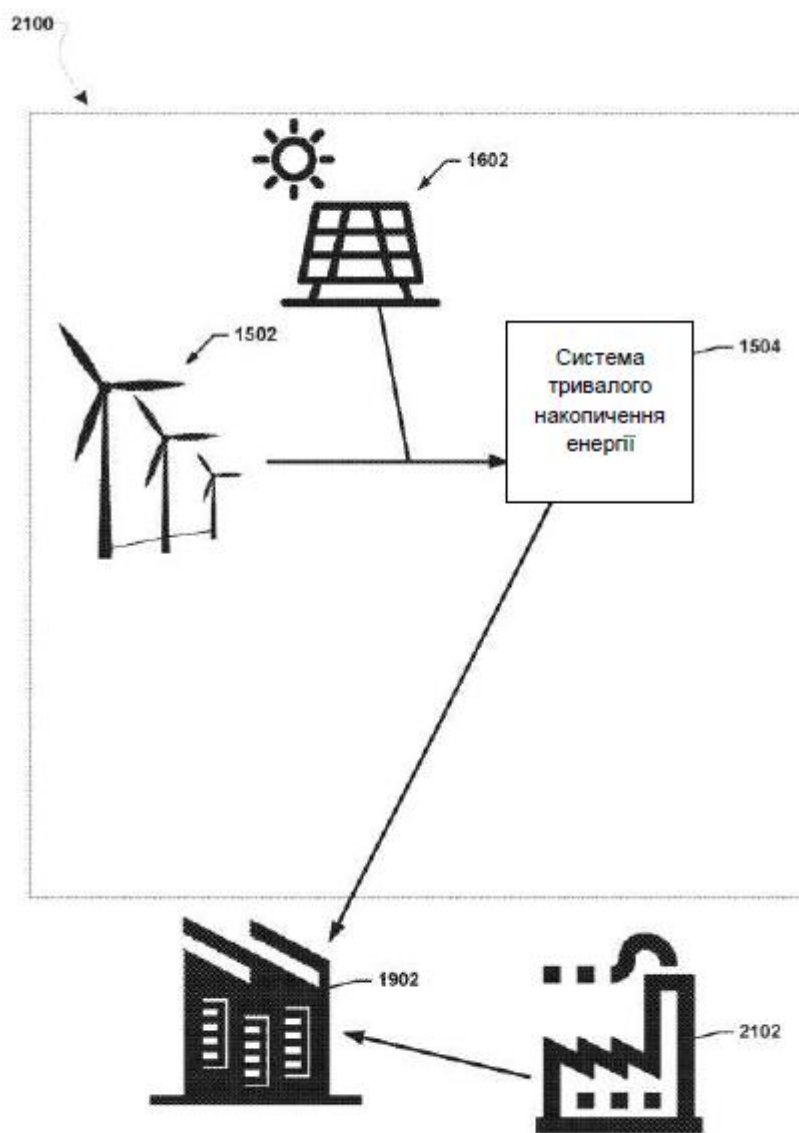
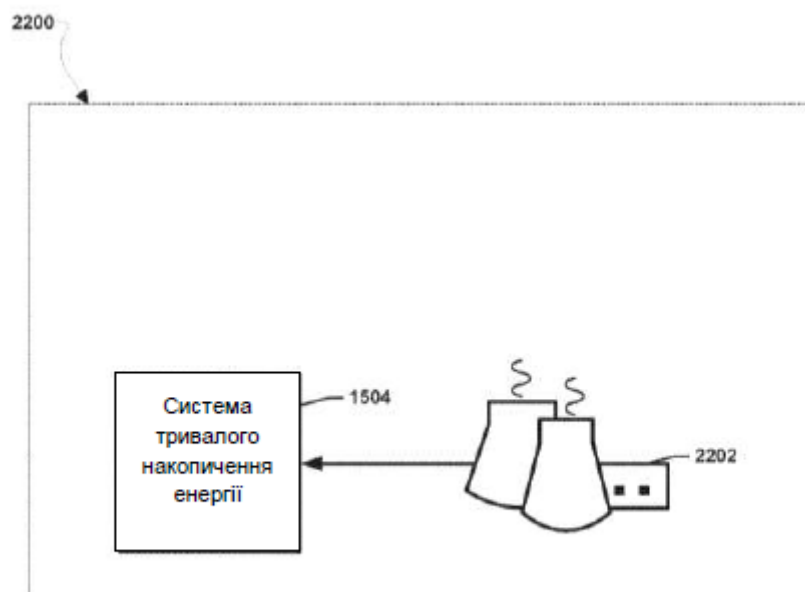


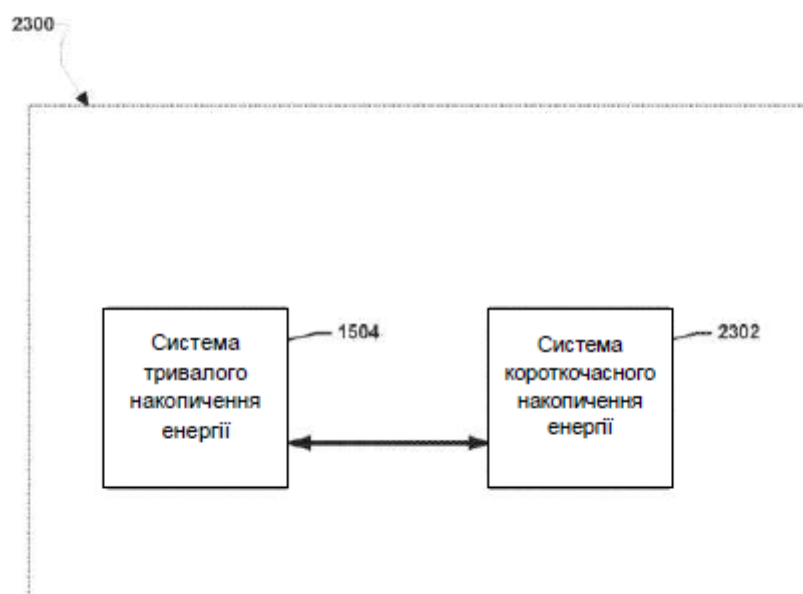
Fig. 20



Фиг. 21



Фіг. 22



Фіг. 23

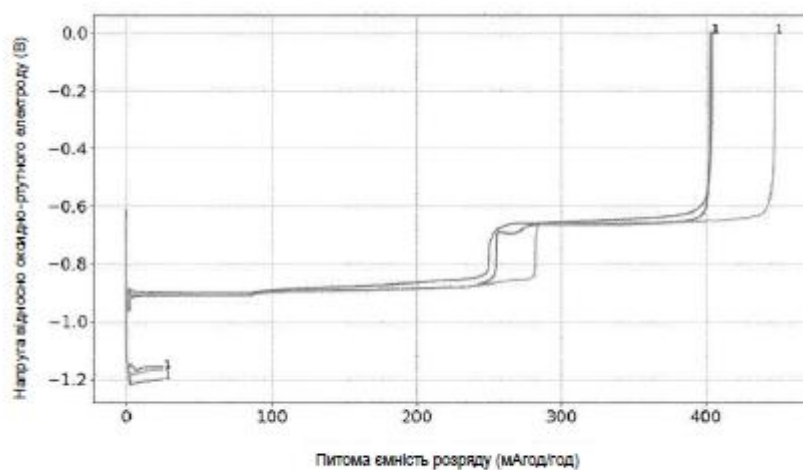


Fig. 24A

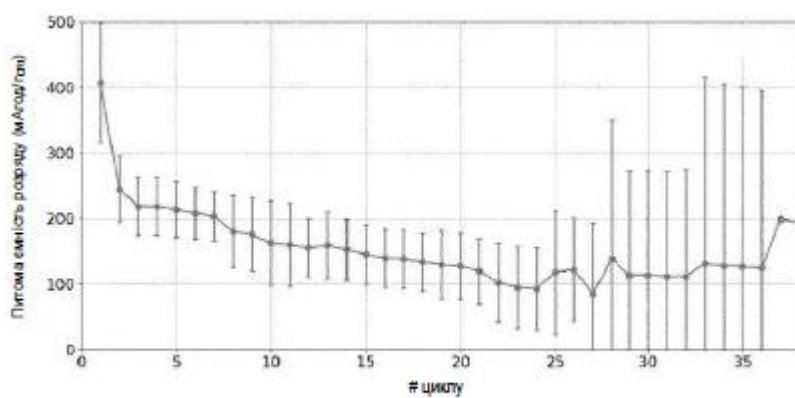


Fig. 24B

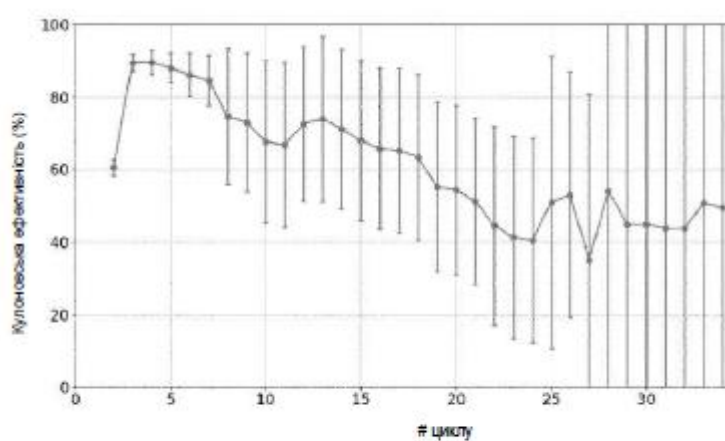


Fig. 24C

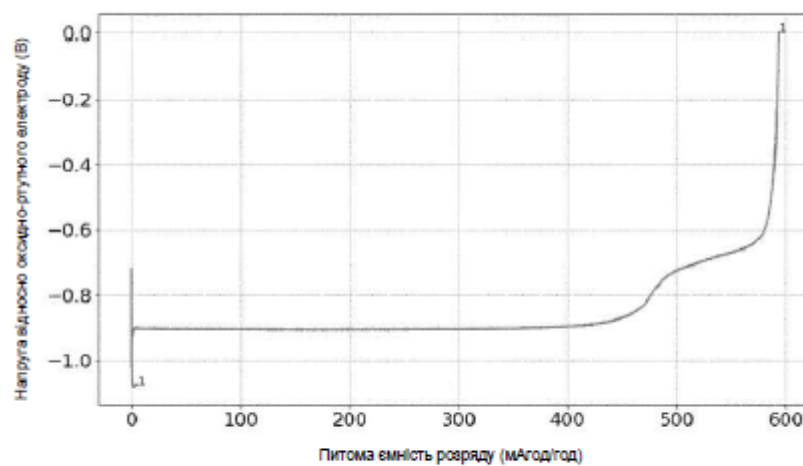


Fig. 24D