



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I762016 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：109138579

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 05 日

(51)Int. Cl. : H01M4/133 (2010.01)

H01M6/04 (2006.01)

H01M50/50 (2021.01)

(30)優先權：2020/09/08 美國

63/057,561

(71)申請人：美商慧盛材料美國責任有限公司 (美國) VERSUM MATERIALS US, LLC (US)
美國(72)發明人：尼爾森 詹姆士派翠克 NEHLSSEN, JAMES PATRICK (US) ; 舒季 威廉 F
SCHULZE, WILLIAM F. (US)

(74)代理人：陳展俊

(56)參考文獻：

CN 1137808A

CN 109487296A

JP 6599411B2

US 2014/0110269A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：31 項 圖式數：6 共 34 頁

(54)名稱

電極附著組件、電池及使用方法

(57)摘要

本發明提供用於電解池的電極附著組件及具有一或更多電極附著組件的電解池及其使用方法，該電極附著組件包含含碳電極及與前述含碳電極直接或間接接觸的一或更多可變形的附著元件，其中前述一或更多可變形的附著元件將在比導致該含碳電極破裂的應力更低的應力下變形以適應該含碳電極使用時的膨脹。

Electrode attachment assemblies for electrolytic cells and electrolytic cells having one or more electrode attachment assemblies and the method of using the same are provided that comprise a carbon-containing electrode and one or more deformable attachment elements in direct or indirect contact with said carbon-containing electrode, wherein said one or more deformable attachment elements will deform at a stress lower than the stress that results in fracture of the carbon-containing electrode to accommodate the expansion of the carbon-containing electrode when in use.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10: 電解電池

12: 含氟離子的熔融鹽
電解浴

13: 陽極

14: 陰極

15: 分隔壁

16: 饋線匯流排條

17: 整流器及電源

19: 耐電解質的容器

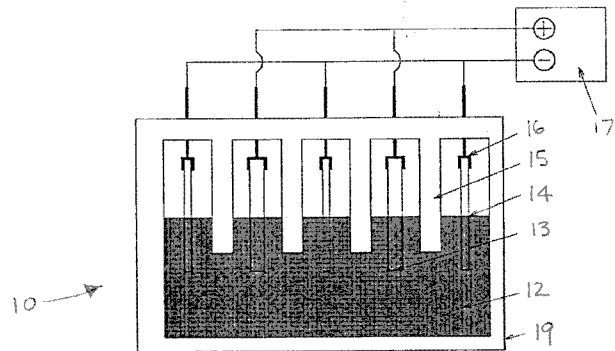


圖 1



I762016

【發明摘要】

【中文發明名稱】 電極附著組件、電池及使用方法

【英文發明名稱】 Electrode Attachment Assembly, Cell and Method of Use

【中文】

本發明提供用於電解池的電極附著組件及具有一或更多電極附著組件的電解池及其使用方法，該電極附著組件包含含碳電極及與前述含碳電極直接或間接接觸的一或更多可變形的附著元件，其中前述一或更多可變形的附著元件將在比導致該含碳電極破裂的應力更低的應力下變形以適應該含碳電極使用時的膨脹。

【英文】

Electrode attachment assemblies for electrolytic cells and electrolytic cells having one or more electrode attachment assemblies and the method of using the same are provided that comprise a carbon-containing electrode and one or more deformable attachment elements in direct or indirect contact with said carbon-containing electrode, wherein said one or more deformable attachment elements will deform at a stress lower than the stress that results in fracture of the carbon-containing electrode to accommodate the expansion of the carbon-containing electrode when in use.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10: 電解電池

12: 含氟離子的熔融鹽電解浴

13: 陽極

14: 陰極

15: 分隔壁

16: 饋線匯流排條

17: 整流器及電源

19: 耐電解質的容器

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 電極附著組件、電池及使用方法

【英文發明名稱】 Electrode Attachment Assembly, Cell and Method of Use

【技術領域】

【0001】 相關申請案之相互參照

本案請求2020年9月8日申請的美國臨時申請案第63/057,561號之優先權，在此為了所有允許的目的以引用的方式將其全部內文併入本文。

【0002】 本發明係關於一種以電解電池製造含氟材料的方法或用途。

【先前技術】

【0003】 元素氟(F_2)和相關的氟化氣體(例如三氟化氮(NF_3))的工業生產主要在電解電池中發生。特別是對於氟氣產生，此電池的陽極由碳製成。為了起作用，該陽極必須連接到電源以使電流可於陰極與陽極之間流動。

【0004】 由於在氟電池的化學條件非常苛刻，因此與此氟電池中的陽極構成可靠性連接具有挑戰性。在此電池中使用的液體電解質通常是氟化鉀(KF)及氟化氫(HF)的熔融鹽混合物。為了產生 NF_3 ，使用氟化銨代替KF或除KF之外使用氟化銨。此電解質與升高的工作溫度及施加到陽極上的陽極電勢相結合，產生高度腐蝕的條件，這些條件傾向於侵蝕該陽極連接設備的金屬組件。再者，為了有效且穩定的操作，該陽極的連接件的電阻必須起動並且在陽極的整個壽命期間保持於低值。如Ring及Royston (Australian Atomic Energy

Commission Report E281, 1973, ISBN 0 642 99601 6)完整描述的，已知該陽極的電連接件的任何劣化皆會引起該陽極的失效。

【0005】 在先前技藝中已經有人提出許多將碳陽極附接到該電源及/或其他支撐構件的方式，包括在US5290413 (圍繞該陽極頂部的周向金屬套筒)、US3041266A (具有經由數個螺栓來附接陽極的金屬掛桿)、JP7173664A (先穿過金屬桿插入，然後再插入該碳陽極的螺紋栓)、US5688384 (在碳陽極頂部的螺釘)、KR100286717 B1 (碳陽極藉由螺栓固定於二金屬板之間)、CN102337491 A (夾板)、US8349164 (夾板)、Zhao等人(夾板)、US6210549 (C字形陽極吊桿(hanger bar)及螺紋桿)中揭示的構件。

【0006】 儘管有許多不同的附著方法，但是該碳陽極卻用在電解過程的期間經過一段時間之後破裂。該碳陽極的破裂使該電池無法使用並且必需重建該電池的至少一部分。因此，本領域中需要延長電解電池中碳電極的壽命。

【發明內容】

【0007】 本發明提供一種電極附著組件及包含電極附著組件之電解電池，前述電極附著組件包含含碳電極及與前述含碳電極直接或間接接觸的一或更多可變形的附著元件，其中前述一或更多可變形的附著元件將在低於該含碳電極的破裂強度的應力下變形以適應該含碳電極使用時的膨脹。

【0008】 在另一具體實例中，本發明提供一種電解電池，其包含一或更多本發明的電極附著組件、容器、配電構件、電解浴及一或更多帶相反電荷的電極。

【0009】 在又一個具體實例中，本發明提供一種電解電池製造含氟材料的方法或用途，其包含將電能引入前述電解電池以在前述含碳電極及前述一或更多帶相反電荷的電極處發生化學反應以在前述含碳電極處產生含氟材料的步驟。

【0010】 本發明提供電池及電極附著組件的優點，該電極附著組件可為能降低碳電極(陽極)破裂的趨勢，從而延長該電極的壽命之陽極附著組件，該優點能達到更長的電池運作時間，藉由減少重建電池的頻率而降低維護成本，並且改善安全性。破損的電極(陽極)有時會導致該電池內部短路或導致電弧放電，從而導致該電池許多內部組件的損壞。本發明另外提供具有良好電接觸性及耐腐蝕性的電極附著組件(陽極附著組件)。藉由使連接點及金屬組分保持“乾燥”，也就是說，較佳地在該液體電解質的表面上方，也可以減少該碳電極的電連接件的腐蝕。與在可比較電池中操作的習用電極相比，在相同操作條件下使用本發明的電極附著組件製成的電池在某些情況下可延長20%或更長的時間。

【圖式簡單說明】

【0011】 圖1係本發明的電解電池的示意圖。

【0012】 圖2係本發明之一電極附著組件的示意圖。

【0013】 圖3係本發明之另一電極附著組件的示意圖。

【0014】 圖4係本發明之另一電極附著組件的示意圖。

【0015】 圖5係本發明之另一電極附著組件的示意圖。

【0016】 圖6係本發明之另一電極附著組件的示意圖。

【實施方式】

【0017】 先前技術或本說明書中任何地方提及的所有專利及專利申請案皆以引用的方式將其全文併入本文。

【0018】 圖1係顯示根據本發明的用於電解合成含氟材料並且具有電極附著組件的電解電池之一具體實例的簡單示意圖。標號10表示用於在耐電解質的容器19中使用含氟離子的熔融鹽電解浴12電解合成含氟材料之電解電池。該含氟離子的熔融鹽電解浴12可包含混合熔融鹽，其含有一或更多氟化物鹽及氟化氫(HF)，例如KF-2HF、NH₄-2HF或KF、NH₄F及HF的混合物等。該電解電池另外包含至少部分地浸入該熔融鹽電解浴12中的陽極13、陰極14及分隔壁15。該電解電池另外包含電流分配構件，其可為饋線匯流排條(feeder bus bar) 16、視需要的整流器及電源17。該陰極14通常包含鎳、不銹鋼、碳鋼等。該陽極13通常包含含碳材料。本發明的電極組件包含至少一電極，通常是至少一陽極，及包含一或更多可變形元件的附著組件，該可變形元件也可被稱為可變形的附著組件，其具體實例將在圖2至6顯示更多細節。本發明的電解電池10可另外包含保持溫度的裝置(未顯示)及補充在產生該含氟材料的程序期間消耗掉的鹽(未顯示)(例如HF及/或NH₃)的裝置，該含氟的材料可能是氟氣、三氟化氮或其他氟化氣體。可以理解的是本發明可用於製造任何最終產品，但是通常是含氟材料，的任何含碳電極(儘管在此可描述為陽極)。

【0019】 在圖1所示的具體實例中，當該電解電池10運作時，電能在該電池浴中引起化學反應。在該陽極13處製造該含氟材料。該分隔壁15使該含氟氣

體與在該陰極14處製造的氫氣保持分離。該氫氣及該含氟氣體經由連接到單獨的收集容器(未顯示)的單獨導管(未顯示)從該電池中釋放。

【0020】 儘管可使用包括完全石墨化的碳在內之具有變化石墨化程度的碳，但是該電化學氟發生電池中使用的陽極13通常由含碳材料製成，例如，碳或未石墨化的碳。(注意，含碳材料可用於在其他該電解電池中製成陰極，這將受益於本發明；因此，本發明不限於由含碳材料製成的陽極，而且因此該術語含碳電極、含碳陽極及碳電極以及碳陽極可以在本文中互換使用。)用以製造電極的含碳材料可為低滲透性或高滲透性的單體結構(monolithic structure)或複合結構。在複合結構中，可能存有低滲透性碳的內芯及高滲透性碳的外殼或導電金剛石層。或者，在複合結構中，該含碳陽極可包含碳纖維材料及另一形式的碳，例如等靜壓碳粉或中間碳微珠。該碳電極的外殼可被形成，塗覆或附著於該內芯或替代性支撐物上(參見英國專利申請案2 135 335 A (Marshall))或以其他方式組裝或製造(參見美國專利第3,655,535號(Ruehlen等人)、第3,676,324號(Mills)、第3,708,416號(Ruehlen等人)及第3,720,597號(Ashe等人)以及US 2008/0314759 (Furuta等人)。在本發明中也有用的是已經用金屬例如鎳或用鹽類例如氟化鋰含浸的碳。在本發明中也有用的是在陽極遇到或連接到該陽極的電源上的區域內塗有薄金屬層的碳電極。該碳表面的可為粗糙的或可被切割或拋光成光滑的。在本發明的電極組件中，包含任何有用類型碳的任何碳陽極皆可用作該碳電極。通常，用作該電解電池中的陽極之含碳電極一般為包含煤或石油衍生的焦炭及瀝青黏合劑之成型的壓縮碳塊。所形成的陽極通常經烘烤以使該瀝青緻密化，硬化並碳化。也可使用等靜壓的碳粉塊，其可被直接成型為最終形狀或可由較大的塊機械加工成最終形狀。該碳陽極一般是具有近似平面或

扁平表面的矩形形狀，但是其可具有任何形狀，例如，正方形、盤形或圓柱形等等。

【0021】 通過大量研究陽極破裂的原因，發明人發現無法識別的失效模式。他們發現在電解電池中用於生產氟及氟化氣體的包含含碳材料的電極在使用期間會發生物理溶脹(physical swelling)。此溶脹的程度一般很小，在該電解電池內部發現的條件之下對於大多數碳小於1%。但是，在大多數附著設計中，此溶脹量足以產生足以使碳破裂的應力。該物理膨脹的量會變化，但是通常為該碳電極各自尺寸的約0.1%至約2.0%增量。

【0022】 為了證明此特徵，將三未石墨化的碳樣品(由德國，威斯巴登的SGL Carbon製造的“ABR”級)放置在容器中，並且在100 °C的溫度下暴露於類似於含HF及F₂氣體的氟電池的氣相塔頂空間條件。充入幾次氣體之後，將樣品取出並且發現各自長度尺寸的大小分別增加0.27%、1.42%及0.53%。

【0023】 因為碳的溶脹係由操作期間在該電解電池內部發現的條件引起的，所以發明人確定此現象導致過度的應力及破裂。與所有與該碳電極加壓接觸的材料，也就是說，所有直接或間接接觸並支撐該電池中的電極及/或提供電能給該電極的附著元件，所經歷的典型機械彈性壓縮及伸長率相比，該包含含碳材料的陽極的溶脹很大。另外也發現到與其他手段例如熱膨脹引起的變化相反地，該碳陽極的溶脹是不可逆的。一旦該碳進行溶脹，即使是將該電池關閉其仍舊保持新的較大尺寸。再者，發明人發現到該溶脹過程不是自限性的。而是，碳將隨著時間繼續緩慢地膨脹。一旦將碳安裝並投入使用但是其卻繼續膨脹，此效果將使使用者無法在將碳安裝於電解電池中之前對其進行預膨脹。

【0024】產生將該碳陽極固定在適當位置並且提供良好電連接所需的接觸壓力的加壓接觸(夾緊力)之裝置通常非常堅固。附著元件例如螺栓、帶及螺紋桿(threaded rod)皆已經被用作結構構件以提供加壓接觸。多重結構材料是有用的，包括鋼、銅、鎳及鎳銅合金例如Ni-Cu合金400。先前技藝中材料的選擇經常基於組裝條件中的耐腐蝕性及承受機械應力的能力。發明人發現使用這些類型的高強度材料會在一段時間的操作之後導致陽極失效，因為這些材料比該碳陽極堅固得多，並且在碳溶脹時不會屈服。典型用以製作此類電池中的電極之碳材料具有脆性破壞行為，也就是說，其在經由脆性破裂而失效之前容許小量的彈性變形。該碳陽極的碳材料不會顯現出任何或僅非常有限的延展性的變形行為，此變形行為亦因為該電極隨著使用老化而降低。

【0025】當在為了確保該碳陽極與一或更多附著元件之間有足夠的物理及電連接而施加習用壓縮力下附著於剛性、高強度的附著元件例如鋼、鎳或習用冷軋銅螺栓、桿、帶、板、吊架(hanger)或夾緊裝置或其組合時，碳只能在達到其彈性變形極限之前稍微膨脹。結果是碳在附連元件引起的最大應力點處或附近破裂。使用壓力分佈裝置例如夾板不能阻止此失效模式，因為根本原因是該碳的膨脹在一或更多剛性附著元件的限定範圍以內。

【0026】發明人確定習用附著元件中的金屬螺栓及板的撓度在正常組裝條件下可為約10微米，而身為本發明主題的碳膨脹可為100微米或更大。換句話說，當用於該電解電池中製造含氟材料時，由於溶脹所致的陽極含碳材料的膨脹大於習用附著元件的膨脹，並且可能大於該習用附著元件的膨脹的1.5倍，或大於2倍，或大於5倍，或大於8倍。因此，碳與習用附著元件之間的膨脹規模的差異導致習用(剛性)附著元件不能適應碳膨脹。

【0027】 陽極破裂問題加劇的事實是含碳材料通常隨著使用時間而弱化。該弱化可能是化學降解的結果，或可能是受到這些電池中通常存在的惡劣氧化環境的攻擊或該溶脹導致的內部應力的結果。結果，在使用一段時間之後，該含碳材料通常顯現出比新材料低的抗壓強度(compressive strength)。減降程度可能高達50%。因此，避免該含碳材料的破裂得仰賴將該含碳材料上的峰值應力降到相對較低值的能力。

【0028】 用作生成氟及其他氟化氣體的電解電池中的陽極之大多數含碳材料是新的的情況下具有約8,000至15,000磅/平方英寸(psi)的抗壓強度。在電解電池中長期使用之後，由於該碳的化學降解及溶脹作用使該值最多可降低一半。因此，在使用一段時間之後，高於約6,000 psi的應力便可能會破壞碳。

【0029】 本發明提供一種可變形的附著元件、電池及方法，其藉由適應包含含碳材料的陽極的溶脹來防止陽極破裂，從而延長了該電解電池的使用壽命。為此，本發明的可變形的附著元件使該含碳材料上的峰值應力降到相對較低的值。

【0030】 用以經由附著力或夾緊力來附著陽極的習用組件，例如螺栓、帶或桿，係設計為在材料的彈性極限內操作。較高的應力要求使用較高強度的材料或具有較大橫截面的附著裝置以使該附著元件中的應力降低。習慣上，該先前技藝的附著裝置使用一或更多附著裝置來產生高附著或夾緊壓力，其重點在於保護該接觸表面免受腐蝕並且經由高接觸應力達成接縫中的低電阻。

【0031】 相反地，本發明提供可藉由使用一或更多順應性或屈服性附著元件來適應該碳的物理溶脹，進而改善碳陽極在電解電池中的附著。這樣的一或更多可變形的附著元件可通過彈性或塑性變形在限制施加到該碳上的最大應

力要小於該碳的破裂強度的同時使其長度(及/或其他尺寸)延伸，較佳地介於約0.1%至約2%之間或介於約0.1%至約1%之間。由於該碳會隨著時間而弱化，因此設計應該將該碳上的峰值應力限制為小於8,000 psi，或小於7,000 psi，更佳為小於6,000 psi或甚至小於5,500 psi。該電極附著組件中使用的一或更多可變形元件必須經挑擇以提供足夠的位移，其通常至少介於原始碳尺寸的約0.05%至約10%，或約0.05%至約5%，或約0.1%至約3%或約0.1至約2%之間。

【0032】這可通過使用可延展的低屈服性金屬或傳遞附著力(可能是夾緊力)的附著元件(例如螺栓軸、桿或帶)之減小的橫截面來實現。該材料及橫截面必須一起選擇以確保該組件達到其屈服點並且能夠在對該碳電極施加比該碳破裂應力高的應力之前以可延展的方式變形。

【0033】可延展的低屈服性金屬之一具體實例是完全退火的銅(fully annealed copper)，也稱為O60回火。該銅是任何工業純等級的合金例如C11000合金。眾所周知為銅金屬會變硬。在用於機械加工銅零件的習用狀態下，銅以所謂的“冷軋”狀態，也被叫做“1/8硬”或H00回火狀態，提供並且在0.5%延伸率下具有20,000 psi (137.9 MPa) 的最小屈服強度。更硬的版本，例如1/4硬或1/2硬也可利用。相比之下，完全退火的銅在0.5%延伸率下沒有規定的最小屈服強度，但是該值通常非常小，小於約10,000 psi (69 MPa)，經常為約6,500 psi (44.8 MPa)。機械加工的銅零件通常必須進行退火以達成該O60的回火。除了銅及其合金以外，其他可能合適的金屬包括鉛、金、銀、錫、鋅、鋁、黃銅、青銅以及這些金屬的各種合金。

【0034】如上前述，可增加金屬元件的厚度使其剛度提高；因此，為了使用包括鋼、蒙乃爾合金(Monel)等的更強的已知金屬製造用於本發明之可變形

的附著元件，可減小該金屬元件的厚度以允許產生可變形的附著元件。因為該電解電池中的苛刻條件通常會隨時間導致腐蝕，因此，若在該附著組件中使用多於一可變形元件，則可能僅使用先前技藝中使用的較強的金屬來減小某些元件的厚度。

【0035】舉例來說，在US 3,041,266的圖2所示的具體實例中，習用於陽極附著的 $\frac{3}{4}$ 吋直徑的4100系列鋼合金金屬螺栓用H00銅製成的螺栓來替換，並且將其直徑減小到小於0.5吋以使該螺栓的塑性變形在該碳陽極破裂之前發生。碳鋼螺栓也可使用，但是該直徑必須進一步減小到小於0.3吋的直徑。較佳地應該減小該螺栓軸的直徑而不必過多地改變原始螺栓蓋的安裝面積，也就是說，該螺栓軸必須較細，但該蓋子應保持接近(若不是)相同的尺寸。考慮到機械附著設計的細節所產生的所有相關應力集中，必須綜合考慮尺寸及材料性質以使該可變形的附著元件的某點處在該碳破裂之前充分屈服。因此，在此實例中也必須在不改變該螺栓頭在該碳上的著陸面積的情況下改變螺栓軸直徑，以免使該碳上的應力提高。因此，得考慮這些許多不同的標準，再加上諸如載流組件的載流量之類的因素的需求要求非常小心地達成所有必要的條件。

【0036】在替代的具體實例中，可使用熱退火銅來製造該可變形的附著元件或其可變形區域或可變形部分。經熱退火的銅，例如ASTM O60回火，沒有規定的屈服應力，但是卻發現在約10,000 psi (69 MPa)或更小的應力之下變形。為了進行比較，H00回火銅具有20,000 psi (138 MPa)的屈服應力並且大多數普通鋼具有25,000 psi (172 MPa)或更高的屈服應力。

【0037】如上前述，用於此操作的一些常見金屬例如冷軋H00銅、鋼或銅鎳合金400可用作可變形組件，但是只有經過精心設計才能確保該材料在碳破

裂之前屈服。可使用的其他金屬或材料包括鉛、金、銀、錫、鋅、鋁、黃銅及青銅。導電聚合物，例如填充石墨的聚四氟乙烯(PTFE)，也可用於載流構件。儘管諸如塑料及彈性體之類的軟材料可用於非載流組件，但是其仍然必須具有足夠的強度以承受所需的機械載荷並且與該電池內的環境化學相容。較佳地，該可變形的附著元件包含金屬。較佳地，該可變形的附著元件不含或實質上不含與該電池環境反應，燃燒，降解或不相容的彈性體元件及材料。較佳地，該可變形的附著元件是導電性的並且提供高於300 S/m的電導率。在一些設計中，該可變形的附著元件可承重。

【0038】 在CN204434734U中，揭示介於該碳陽極板與該金屬匯流排條(metallic bus bar)之間的可撓性構件。此可撓性構件係設計成密封這些元件之間的接縫以防止腐蝕。該撓性構件據稱是具有金屬塗層的石墨墊片。此可撓性構件不能滿足本發明所需的功能，因為其通常在組裝期間在初始壓縮定形之後沒有足夠的可壓縮性。

【0039】 若經合理設計，彈性體組件可用作電極組件中的可變形元件或幾種可變形元件之一。該彈性體組件必須與該電池環境化學相容或免於受其影響。鹵化彈性體例如FKM (氟彈性體)、FFKM (氟彈性體)、氯丁二烯及其他類似材料皆可使用。若藉由抗性材料(例如氟聚合物)包封進行保護，則可使用鹵化或未鹵化的聚合物例如矽酮橡膠或各種烴系彈性體中的任何者。該彈性體組件必須在初始組裝之後允許該碳的充分變形而不會產生使該碳破裂所需的應力。因此，在該電極組件的初始組裝期間，該彈性體組件不能被完全壓縮。

【0040】 可用於本發明的電極附著組件中之有用的可變形的附著元件可以任意組合包括以下一或多个者：彈簧、圓錐形或彈簧墊圈、螺旋彈簧或其他彈

簧螺栓、螺釘、柱、桿、桿、軸、螺紋桿、帶、板條(strap)、撐桿(bracing)、擠壓墊圈、錐形或彈簧墊圈、U形或C形吊桿、C形夾及彈性體墊、墊片或墊圈。單獨地或以任何組合的方式將該可變形的附著元件設計成具有適當的機械性質或其可變形部分，以提供其變形。該可變形的附著元件可包含該可變形的部位或區域，也就是說，該元件的數部位包含可變形的材料或係設計成在壓力下變形以防止該電極破裂。

【0041】如上前述，圖2顯示本發明之一具體實例。圖2顯示本發明的陽極附著組件20，其包含一或更多可變形的附著元件。如所示，該可變形的附著元件係多數被設計成在足夠低的應力下塑性變形以防止該碳破裂的螺栓。該螺栓可由軟性金屬例如退火銅構成或可為硬質金屬例如鋼或鎳-銅合金400，但是該螺栓具有減小的橫截面積。圖2顯示由金屬桿7支撐的普通銅金屬吊架或匯流排條16，該金屬桿7係藉由任何合適的方式固定於匯流排條16。桿7可延伸通過該電解電池頂部的開口(未顯示)並且可與鎖緊螺母(tap nut) (未顯示)結合使用以便將該桿7固定於該電池頂部。桿7也可用於連接到電源。

【0042】如圖2所示，多數碳陽極13係固定於該匯流排條16。各陽極13具有從中完全鑽出的多數孔。這些孔各自為埋頭孔以為螺栓3的頭部提供台肩或平台。各螺栓3皆具有如所示的槽頭(slot-head)及軸21。銅墊圈4係插入各螺栓3的頭部下方以保護該碳陽極。各螺栓3皆設有螺紋，這些螺紋與該匯流排條16中的孔6的內螺紋接合，從而將該陽極13固定於該匯流排條16，如該圖中的剖視部位所示。

【0043】 在此具體實例中，各螺栓3的頭部受到碳或彈性體塞子5保護以免腐蝕。這些塞子5可稍微變細以確保在該凹孔中的緊密配合，但是也根據本發明進行設計以允許該含碳電極膨脹。

【0044】 圖3顯示包含一或更多可變形的附著元件的電極組件20之另一具體實例。該電極組件20包含帶有螺栓33的U形或C形吊架36，舉例來說，如圖3所示的承重螺栓。在習用機械設計中，選擇螺栓使得該螺栓軸不會在外加應力之下屈服。在本發明中，碳陽極13在電解電池中的附著可藉由使用因屈服而變形的螺栓33 (及/或其他元件)來改善，從而允許該碳膨脹而不會達到足以使該碳破裂的應力。該碳上的夾緊力係藉由用螺栓33壓縮U形或C形吊架36產生的。若螺栓是剛性的，由於該碳在使用期間溶脹，於是該夾緊力會增加，直到該碳上的應力高到足以使該碳破裂為止，其通常發生於U形或C形吊架的下邊緣35處，其中該邊緣的幾何形狀使與該邊緣35接觸的含碳電極中產生剪切應力集中點。為防止這個，可變形的螺栓33及/或彈性體元件37及/或可變形的C形或U形吊架皆可使用，或那些可變形的元件的任意組合皆可使用。若使用彈性體元件37，則可以將其插入該U形或C形吊架的至少一表面與該碳陽極之間。圖3顯示包含側部32、34及位於側部32與34之間並連接側部32及34的頂部38之U形或C形吊架36。圖3顯示介於該陽極U型或C形吊架之一側部32與該陽極13之間的彈性體元件37。可替代地，該彈性體元件37可位於一或二側部32、34與該陽極13之間，及/或位於一側部32或34與該吊架36和該陽極13的頂部38之間，或位於二側部32、34與該吊架36和該陽極13的頂部38之間，只要使該電流流經插入該電極的吊架或其他電流供應器(未顯示)即可。隨著該碳膨脹，該彈性體元件被壓縮，

及/或該螺栓的長度可能膨脹及/或該吊架可能撓曲，從而防止該碳上的應力增加到該碳的破裂點。

【0045】圖4顯示本發明的可變形電極組件20之另一具體實例，其包含彈性體組件及/或可變形的螺栓或柱。如圖4所示，螺紋栓或柱穿過該陽極支座46並且插入該陽極13附著。圖4也包含位於該陽極13與金屬支座46之間的彈性體元件47。藉由將該彈性體元件47置於該陽極13與金屬支座46之間，當該碳陽極溶脹時該彈性體元件47將會變形。在沒有該彈性體元件47的情況下，該溶脹的碳陽極將導致該陽極與該匯流排條或支座46之間的夾緊力增加，從而導致該碳陽極13在最高應力點(通常在螺栓螺紋接合該碳陽極的位置)破裂。在存有該彈性體組分的情況下，隨著該碳在使用期間溶脹，該彈性體組分被壓縮，從而防止該夾緊力充分增大而使該陽極13的碳破裂。此外，或者，該螺栓及柱可由軟性金屬，例如退火銅，或如上前述之另一軟性金屬製成，由於該碳溶脹並且不會產生足以使碳破裂的應力使該軟性金屬塑性地屈服。

【0046】在替代的具體實例中，柱或桿可用以提供該碳陽極內部的機械支撐及電接觸。無論該柱或桿的數目或位置如何，該碳依與該柱同軸方向的膨脹將會對該碳與該柱之間發生接合的區域中的碳施加相當大的應力，例如該柱穿過的地方。當該碳在使用中溶脹時，在這些點處產生的應力將使該碳破裂。因此，若包含含碳材料的電極的溶脹接觸到該桿或桿，則無論將其用於機械支撐或電接觸皆應使用可變形的柱及桿。

【0047】圖5顯示本發明的電極附著組件20之另一具體實例，其包含一或更多可變形元件。在圖5中，該電極組件20包含被金屬支座56環繞的含碳陽極13。陽極13及金屬支座56被包含金屬套筒18及壓縮裝置52的陽極電流載體

(anode current carrier) 53環繞。陽極13、金屬支座56及金屬套筒18被壓縮裝置52沿周向壓縮在一起。據顯示視需要的陽極探針55通過該金屬支座56中心的開口向下進入陽極13，該探針55可為測量陽極13中的溫度及電壓的帶護套的熱電耦。通常，在該陽極13的幾何中心鑽一小孔23。在此具體實例中，要小心該熱電耦的設計以供該碳在該孔周圍膨脹。用以在該電流載體53與該碳陽極13之間提供壓縮力的壓縮裝置52可為一或更多帶、板條或其他撐桿。該金屬套筒18也可在該碳陽極周圍提供一些壓縮作用。該電流載體53提供壓縮力以固持該陽極並且在該套筒與該碳陽極之間產生電連通。前該帶或板條可變形，也就是說，其係使用低屈服性金屬或具有適當橫截面的更強金屬製成以使其在使用期間隨著該碳陽極溶脹而發生塑性變形。

【0048】圖6顯示本發明的電極附著組件之另一具體實例，其包含可變形的附著元件。在此具體實例中，該可變形的附著元件中的至少其一包含具有類彈簧作用的元件。具有類彈簧作用的元件的實例包括錐形或彈簧墊圈、螺旋彈簧或此領域已知的其他彈簧類型。此外，一或更多具有比該碳陽極尺寸小的開口的C形夾具68也可用作彈簧，其利用用以製造該C形夾具68或該C形夾具的可變形部位之金屬的自然彈簧常數。若單獨或與其他附著元件組合使用一或更多彈簧62作為該可變形的附著元件，則該彈簧常數必須經挑選以達成當該碳膨脹時不會在該碳上產生足以造成破裂的應力之作用力，該碳的尺寸通常膨脹約0.1%至約2%或更多。

【0049】圖6顯示具有作為該可變形的附著元件中的至少其一的彈簧62之電極附著組件20。該電極附著組件也包含支撐該陽極13的C形夾持構件68。該C形夾持構件68及該螺旋彈簧62皆用作可變形元件，並且係設計為彈性變形以允

許該碳膨脹而不會產生足以破壞該碳的應力。在使用中，該碳溶脹在水平方向上在該C形夾具上產生作用力，並且在垂直方向上在該金屬元件66上產生作用力。該C形夾具68是可變形的並且從該陽極彈性向外膨脹以適應該膨脹，同時該彈簧62被壓縮(變形)以允許該碳的垂直膨脹。據顯示該附著組件具有桿7及彈簧連接器63。該元件7、68、63、62及66可全部焊接在一起或經由螺栓及螺母(未顯示)連接，並且該電極13可藉由身為該C形夾持構件68的一部分的金屬通道件67固持於抵靠著該金屬支座66的適當位置。該金屬通道件67裝配到被機械加工或形成於該電極13中的通道61中以容納彼。

【0050】 在某些具體實例中，產生用以將該陽極固持於適當位置的機械夾緊力之陽極附著組件的元件是可變形的。舉例來說，若螺栓係插入該陽極的孔中使得即使在該碳膨脹之後該孔也具有比該螺栓更寬的直徑，則該螺栓仍然必須被設計為藉由具有可變形的軸或蓋以適應該碳陽極的膨脹。

【0051】 當該可變形元件是螺栓時，較佳為該螺栓係設計成允許該螺栓軸或桿膨脹。然而，該螺栓的其他部位也可被設計為變形以代替該軸或桿或除了該軸或桿之外也能變形。對於某些具體實例，該可變形的附著元件將可橫過該附著元件的整個長度及/或寬度及/或直徑平均地變形。在其他具體實例中，該可變形的附著元件可包含“變形區”或僅該元件的某部位可變形。舉例來說，該螺栓的變形區可為其桿或僅該桿的某部位，其中舉例來說該桿的直徑可能更窄及/或可包含不同的材料，舉例來說不同的金屬。

【0052】 下文將藉由使用本發明見到該電極的壽命可被延長多於30%或多於50%。

【0053】 實施例

【0054】 以下藉由實施例來舉例說明本發明。US3041266中詳細描述的電池附著方法利用四高強度4100系列合金鋼螺栓附著各碳陽極。該碳具有約12,000 psi (82.7 MPa)的破裂強度是新的情況下，在使用期間由於化學降解而緩慢下降至約6000 psi (41.4 MPa)。該螺栓具有0.75吋(1.9 cm)直徑的軸及1.3吋(3.3 cm)的蓋直徑。如US3041266中所述的，規定將該螺栓擰緊至120 ft-lbs (162.7 N-m)的扭矩，假設摩擦係數為0.2，則各螺栓將產生約9600 lbf (42.7 kN)的壓縮載荷。與該碳的接觸面積僅為該螺栓帽底下的面積，因此該碳上的等效應力(equivalent stress)為約為11,000 psi (75.8 MPa)，接近該碳的破裂點。該螺栓具有大於95,000 psi (655 MPa) 的屈服應力及0.334平方吋 (2.16 cm²)的拉伸應力面積，因此各螺栓達到屈服點需要31,700 lb_f (141 kN)。在該作用力下，在該碳上的壓力將接近38,000 psi (262 MPa)，遠高於該碳的抗壓強度。這些螺栓在該碳破裂之前不會發生塑性變形。鎳及鎳銅合金例如Alloy 400具有相似的強度而且結果將是相同。該螺栓在該碳的破裂點(fracture point)下的彈性膨脹量僅為約60微米，而該碳膨脹量則超過150微米。因此，該碳將在膨脹時破裂。

【0055】 若該螺栓由習用的冷軋銅製成，則該螺栓具有至少20,000 psi (137.9 MPa)的屈服應力。使用與鋼相同的分析，該螺栓在屈服之前會對該碳施加約7650 psi (52.7 MPa)的應力。一旦該陽極老化並且該抗壓強度降至此值以下，該陽極仍然會破裂。

【0056】 使用本發明，將實施例中的螺栓替換為尺寸相同的銅螺栓，該銅螺栓在製造之後已進行了充分的加熱退火。完全退火的銅的屈服應力僅為約

6,500 psi (44.8 MPa)。在該碳上的應力達到5100 psi (35.2 MPa)之前，其將屈服多過1%，從而防止該碳的膨脹使該碳破裂。

【0057】 由於材料的強度低，使用完全退火的銅作為螺栓材料非常罕見。此低強度將阻止由其製成的螺栓擰到高扭矩。在前面的實施例中，該退火的銅螺栓僅能在開始變形之前擰緊到約30 ft-lbs (40.7 N-m)的扭矩。此螺栓永遠不能與120 ft-lbs (162.7 Nm)的原始組件規格一起使用，而需要將其擰緊到不多於約30 ft-lbs (40.7 Nm)的扭矩之更低的值，不多於28 ft-lbs (37.96 Nm)的扭矩，或不多於25 ft-lbs (33.9 Nm)的扭矩。

【0058】 本發明也可以應用於其他類型的連接。在JP7173664A中提出的類型的連接中，隨著該陽極膨脹，該螺紋桿或螺栓端插入該碳陽極頂部中的部位必須能夠垂直地伸長。否則將導致該導體從該碳中被拉出或在該連接點處的脆性碳破裂。

【0059】 同樣較佳為使用軟性導體例如完全退火的銅以使該桿的載流能力與在保持低於該碳的破裂強度的同時實現所需的0.1%至2%或更大的膨脹的需求達到平衡。或者，另一包括聚合物例如PTFE的可變形材料與另一載流路徑例如軟線相結合將達成相同的效果。

【0060】 利用壓力板(pressure plate)來分配該螺栓的夾緊力的先前技藝設計，例如在KR100286717B1中描述的設計，不能防止該陽極破裂的問題。儘管此板成功地防止該螺栓直接對該碳施加高壓，但是其仍繼續橫過與該碳陽極接觸的板區域保持較高的總力。在該板正下方的碳受到侷制，而該板區域之外的碳則沒受到侷限並且正常地膨脹。該碳的不均勻膨脹會導致非常高的局部應力集中於該壓力板的下邊緣處，在該處的碳體將會破裂。

【0061】 本發明可同樣地應用於此結合有壓板(**pressure plate**)的設計。該碳的膨脹必須被容納而不會產生超過該碳的抗壓強度的應力，即使局部地在該壓力板的邊緣也是如此。為此，必須修改承載夾緊載荷的結構組件，在US8349164中將其描述為二大螺栓。任何上述設計皆可發生作用，包括使用在該碳與該夾持表面的一或更多側之間與該含碳電極直接或間接接觸的彈簧組件例如螺旋彈簧、彈簧墊圈或彈性墊片，或使用塑性變形裝置，例如低屈服性螺栓或壓擠墊圈(**crush washer**)。然而，必需是該一或更多可變形的附著元件的厚度及變形特性大到足以適應該碳陽極的溶脹。

【0062】 比較例1.

【0063】 將藉由利用實質上類似於US3041266A所述，但是另外包括實質上類似於Zhu等人的CN204434734U中所述的可撓性組件之陽極附著設計將HF系熔融鹽電解以生產元素氟的一組六個電解電池組裝好，並且將該吊桿及陽極螺栓連接區域抬高到液體電解質表面上方以降低該吊桿的腐蝕速率。由於電池電壓過高，該電池在停止運行之前的平均壽命僅為83天。打開該電池之後，發現現約一半的陽極由於陽極溶脹而在該螺栓連接區域處破裂。該吊桿浸沒在該液體電解質中以減少溶脹之相同設計的先前技藝電池持續約250天，但是該吊桿的腐蝕很嚴重。

【0064】 比較例2.

【0065】 利用實質上類似於US9528191所述的陽極附著設計將HF系熔融鹽電解以產生氟化氣體之電解電池使用4100系列合金鋼螺栓來建構。該電池運行將近6個月，然後由於該螺栓連接點附近的多重陽極破裂而失效。

【0066】 實施例1.

【0067】 由ASTM B-187規格的純銅合金C11000來製造與比較例2所用的螺栓之尺寸及形狀相同的一組螺栓。該螺栓在製造之後進行充分的熱退火以達成O60 (完全退火)回火。該螺栓藉由將該螺栓插入實質上類似於US9528191的電極附著設計中並將其擰緊至逐漸增大的扭矩值來測量塑性變形行為。該螺栓具有約6,500 psi (44.8 MPa)的屈服強度，並且當該碳上的應力達到3200 psi (22.1 MPa)時達成1%的塑性變形應變。

【0068】 與比較例2中的電池相同之電解電池使用剛才所述的完全退火的銅螺栓代替鋼螺栓來建構。該銅螺栓的初始組件扭矩為20 ft-lbs (27.1 N-m)。該電池在相同條件之下與比較例2中的電池並聯操作。此電池壽命延長多於30%，並且沒有碳陽極破裂的跡象。

【0069】 可變形的附著元件能適應由該含碳材料製成的電極的溶脹，從而延長了那些電極的壽命。對於涉及包括部分或完全插入該碳陽極或壓縮該碳陽極的桿、螺釘、螺紋桿或柱在內之附著元件的任何設計，該碳的破裂皆可藉由使用在比使該碳破裂所需的應力更低的應力下變形之元件來延遲。以此方式，電解電池中組件的操作時間將會增長並且使重建或更換該陽極組件所需的停機次數減少。

【0070】 本發明已經藉由例示而非限制的方式描述過，並且顯而易見的是本發明可應用於除所描述領域以外的領域。

【符號說明】

【0071】

3:螺栓

4:銅墊圈

5:彈性體塞子

6:孔

7:金屬桿

10:電解電池

12:含氟離子的熔融鹽電解浴

13:陽極

14:陰極

15:分隔壁

16:饋線匯流排條

17:整流器及電源

18:金屬套筒

19:耐電解質的容器

20:陽極附著組件

21:槽頭及軸

23:小孔

33:螺栓

32、34:側部

35:U形或C形吊架的下邊緣

36:U形或C形吊架

37:彈性體元件

38:頂部

46:陽極支座

47:彈性體元件

52:壓縮裝置

53:陽極電流載體

55:陽極探針

56:金屬支座

61:電極中的通道

62:螺旋彈簧

63:彈簧連接器

66:金屬元件

67:金屬通道件

68:C形夾持構件

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於電解電池之電極附著組件，其包含含碳電極及與前述含碳電極直接或間接接觸的一或更多可變形的附著元件，其中前述一或更多可變形的附著元件將在比導致該含碳電極破裂的應力更低的應力下變形以適應該含碳電極使用時的膨脹，其中前述一或更多可變形的附著元件包含銅合金 C11000。

【請求項2】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件在任何時間皆不會對該含碳電極的任何部位施加多於8,000 psi的應力。

【請求項3】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件在任何時間皆不會對該含碳電極的任何部位施加多於6,000 psi的應力。

【請求項4】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件在應力介於4,000到10,000 psi之間的壓力下變形。

【請求項5】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件在應力介於4,000到8,000 psi之間的壓力下變形。

【請求項6】 如請求項1之電極附著組件，其中該電極組件沒有任何部位包含聚合物。

【請求項7】 如請求項1之電極附著組件，其中前述銅合金C11000為ASTM O60回火等效之完全退火的銅。

【請求項8】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件在0.5%伸長率下的屈服強度小於10,000 psi。

【請求項9】 如請求項1之電極附著組件、其中前述一或更多可變形的附著元件包含選自壓縮帶、板條(strap)、螺釘、螺紋栓、桿、螺紋桿、柱或軸中的其一或更多。

【請求項10】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件包含選自彈簧、螺旋彈簧、螺栓、螺釘、支架、擠壓墊圈(crush washer)、U形或C形吊桿、C形夾中的其一或更多。

【請求項11】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件包含選自錐形墊圈、彈簧墊圈、擠壓墊圈、彈性體墊(elastomeric washer)、墊片或墊圈中的其一或更多。

【請求項12】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件包含一或更多螺栓。

【請求項13】 如請求項1之電極附著組件，其中前述含碳電極包含選自未石墨化的碳、石墨化的碳、低滲透性碳、高滲透性碳、碳纖維、壓製碳粉、中碳微珠、含浸金屬的碳、塗覆金屬薄層的碳、碳金剛石、煤或石油衍生的焦炭中之碳。

【請求項14】 如請求項1之電極附著組件，其中前述含碳電極係單體結構(monolithic structure)或複合結構。

【請求項15】 如請求項1電極附著組件，其中前述含碳電極係包含煤或石油衍生的焦炭及瀝青黏合劑的形式，經烘烤以使該瀝青緻密化，硬化並碳化之成型的壓縮碳塊。

【請求項16】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件變形以適應該含碳電極的約0.1%至1.0%的膨脹而不會使前述一或更多可變形的附著元件在該含碳電極上施加超過前述含碳電極的破裂強度之應力。

【請求項17】 如求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件彈性地變形。

【請求項18】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件塑性地變形。

【請求項19】 如請求項1之電極附著組件，其中在該含碳電極膨脹0.5%之後，前述一或更多可變形的附著元件在該含碳電極上施加小於8,000 psi的應力。

【請求項20】 如請求項1之電極附著組件，其中在該含碳電極膨脹0.5%之後，前述一或更多可變形的附著元件在該含碳電極上施加小於6,000 psi的應力。

【請求項21】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件除了該含銅合金C11000之外還包含鋼、銅鎳合金、鉛、金、銀、錫、鋅、鋁、黃銅、青銅及其合金。

【請求項22】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件除了該含銅合金C11000之外還包含鹵化彈性體、填充石墨的PTFE或矽酮橡膠。

【請求項23】 如請求項1之電極附著組件，其中前述含銅合金C11000具有高於300 S/m的電導率。

【請求項24】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件可承重。

【請求項25】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件除了該含銅合金C11000之外還包含一或更多金屬。

【請求項26】 如請求項1之電極附著組件，其中前述一或更多可變形的附著元件包含一或更多螺栓，其中前述螺栓係擰緊到不大於30 ft-lbs (40.7 N-m)的扭矩。

【請求項27】 如請求項1之電極附著組件，其中前述含碳電極係陽極。

【請求項28】 一種電解電池，其包含一或更多前述請求項1-27中任一項之電極附著組件、容器、配電構件、電解浴及一或更多帶相反電荷的電極。

【請求項29】 如請求項28之電解電池，其中前述一或更多電極附著組件中的前述含碳電極係陽極。

【請求項30】 如請求項28或29之電解電池，其中前述電解電池產生含氟材料。

【請求項31】 一種如請求項28至30中任一項之電解電池於製造含氟材料之用途，其包含將電能引入前述電解電池以在前述一或更多電極附著組件中的前述含碳電極之處及在前述一或更多帶相反電荷的電極之處發生化學反應的步驟。

【發明圖式】

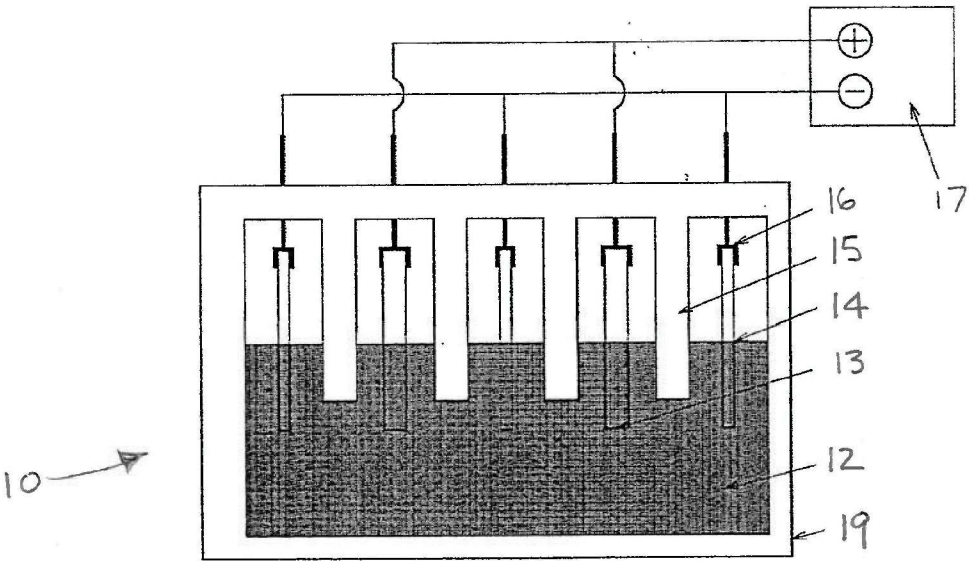
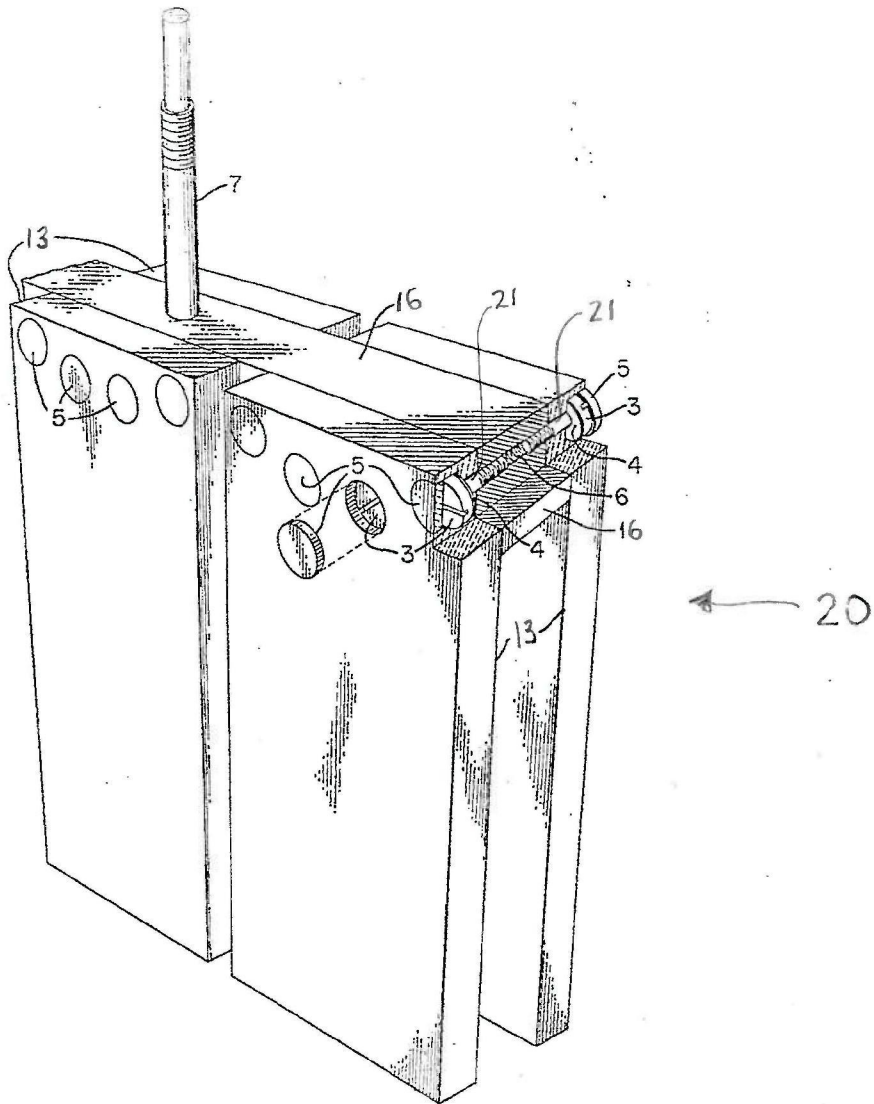


圖1

圖2



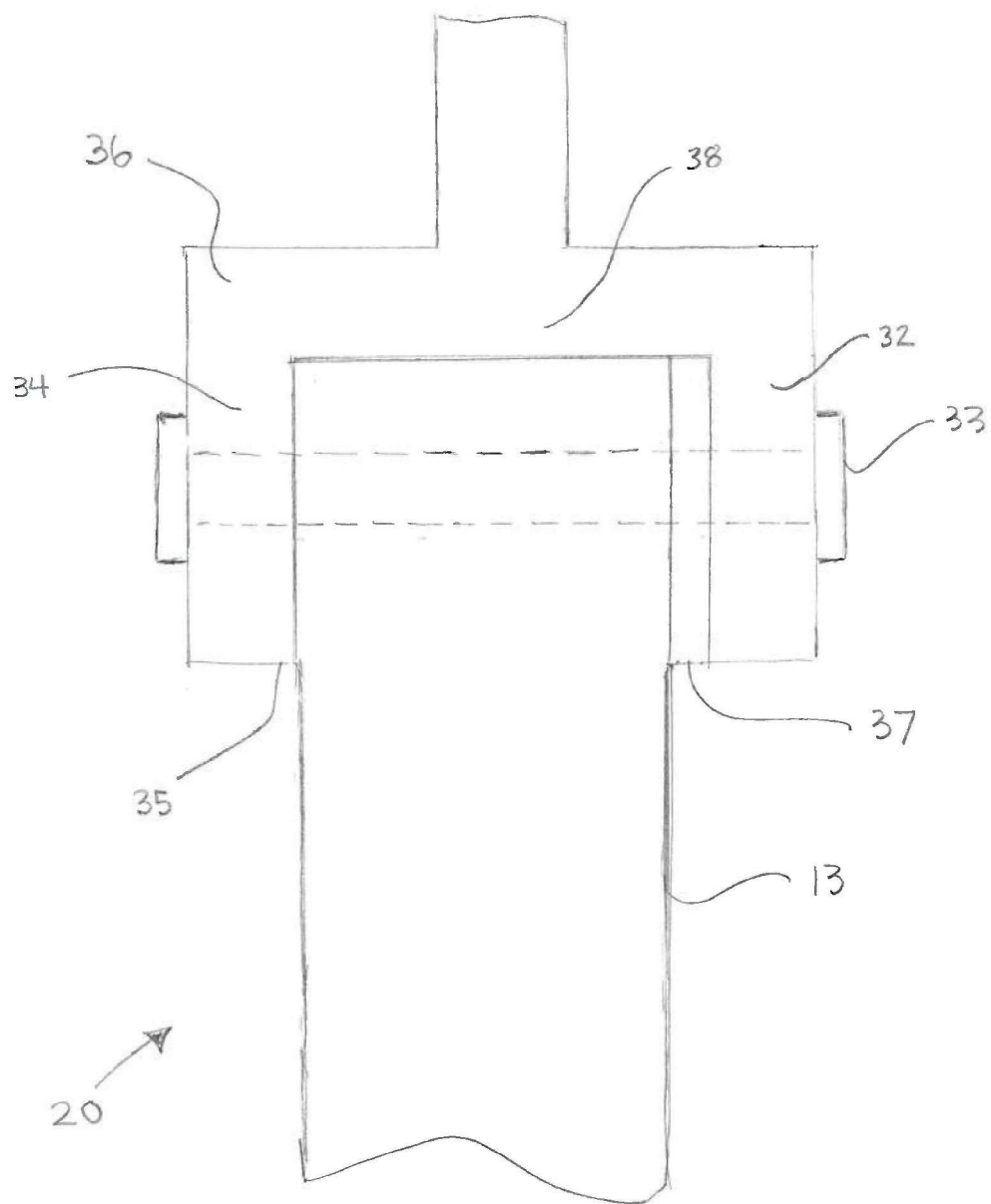


圖3

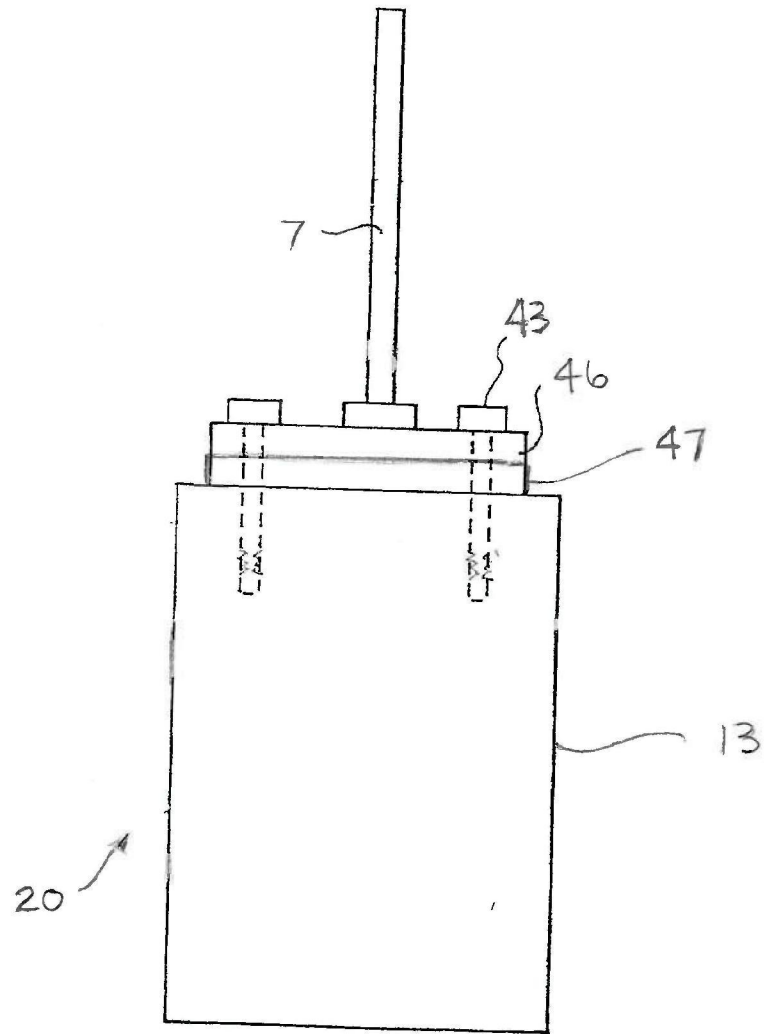


圖4

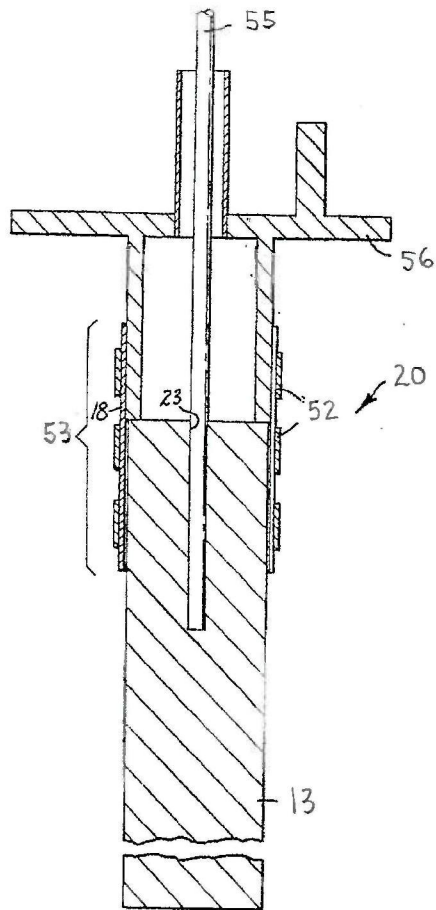


圖5

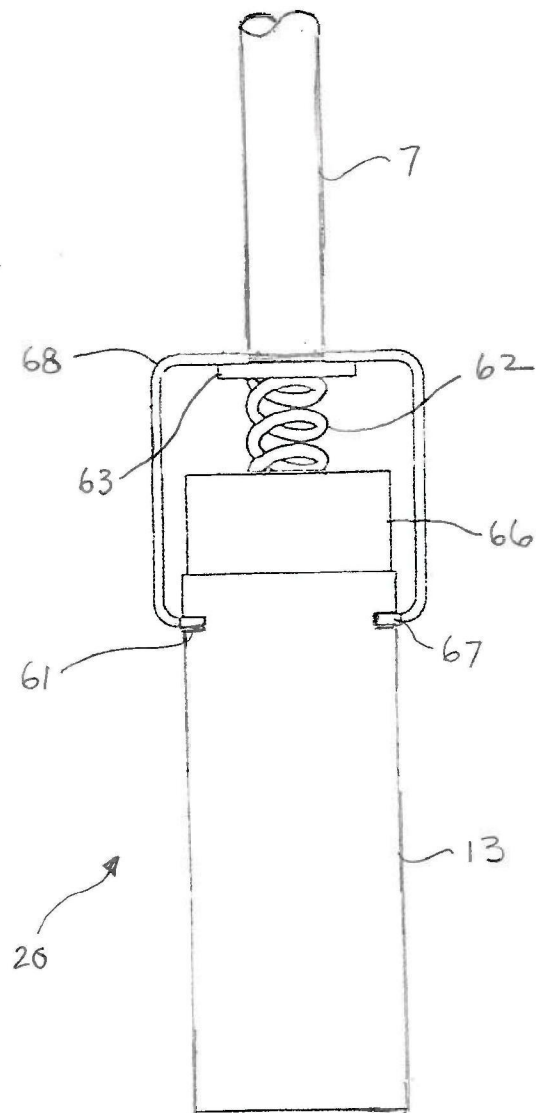


圖6