



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104170160 B

(45)授权公告日 2017.10.20

(21)申请号 201380014585.6

(22)申请日 2013.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104170160 A

(43)申请公布日 2014.11.26

(30)优先权数据  
102012204170.2 2012.03.16 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.09.16

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/055187 2013.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/135790 DE 2013.09.19

(73)专利权人 西门子公司  
地址 德国慕尼黑

(72)发明人 H.兰德斯 C.舒赫 T.索勒

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

代理人 谢强 熊雪梅

(51)Int.Cl.  
*H01M 12/08*(2006.01)  
*H01M 4/52*(2006.01)  
*H01M 4/62*(2006.01)  
*H01M 4/02*(2006.01)  
*H01M 4/38*(2006.01)

(56)对比文件  
US 6103393 A,2000.08.15,  
审查员 何璧

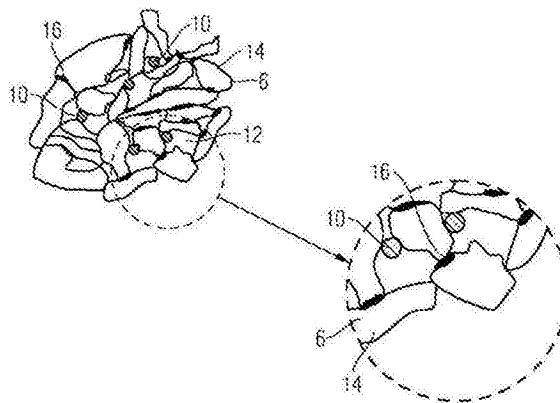
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

## (54)发明名称

电能存储单元的存储结构

## (57)摘要

本发明涉及一种包含活性存储材料(6)的电能存储单元的存储结构,其特征在于,所述活性存储材料(6)具有粒子尺寸分布,该粒子尺寸分布具有至少 $0.1\mu\text{m}$ 的 $d_s$ 值和位于 $0.8\mu\text{m}$ 与 $1.1\mu\text{m}$ 之间的 $d_{50}$ 值,其中,粒子尺寸分布的 $d_{95}$ 值小于 $10\mu\text{m}$ 。



1. 一种包含活性存储材料(6)的金属-空气电能存储单元(4)的存储结构,其特征在于,所述活性存储材料(6)具有粒子尺寸分布(19、20),所述粒子尺寸分布具有至少 $0.2\mu\text{m}$ 的 $d_5$ 值和位于 $0.3\mu\text{m}$ 与 $1.5\mu\text{m}$ 之间的 $d_{50}$ 值,其中,所述粒子尺寸分布的 $d_{95}$ 值小于 $5\mu\text{m}$ ,其中所述活性存储材料(6)以包含铁和铁氧化物的氧化还原对的形式存在。

2. 按照权利要求1所述的存储结构,其特征在于,在所述活性存储材料(6)中以分散形式存在惰性材料(10),具有 $10\mu\text{m}$ 的最大晶粒尺寸。

3. 按照权利要求2所述的存储结构,其特征在于,惰性材料(10)具有小于 $3\mu\text{m}$ 的最大晶粒尺寸。

4. 按照权利要求1所述的存储结构,其特征在于,所述存储结构具有15%到30%之间的开放孔隙率。

5. 按照权利要求2所述的存储结构,其特征在于,所述惰性材料(10)在包括惰性材料和腔的存储材料的总体积中的体积份额保持在50%以下。

6. 按照权利要求2所述的存储结构,其特征在于,所述惰性材料(10)在包括惰性材料和腔的存储材料的总体积中的体积份额位于5%与15%之间。

7. 按照权利要求1所述的存储结构,其特征在于,所述活性存储材料(6)的晶粒(14)具有非球面的形状。

8. 按照权利要求1所述的存储结构,其特征在于,所述活性存储材料(6)在存储体的制造中以铁氧化物的形式存在。

## 电能存储单元的存储结构

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种按照权利要求1前序部分的电能存储单元的存储结构。

### 背景技术

[0002] 例如来自可再生能源的剩余的电能仅能在一定范围内存储到电网。这也适用于当火电站在最优的经济的负载范围运行时积累的然而不能被用电器从电网中调用的剩余能量。为了以更大的量中间存储这些剩余能量,有不同的大存储装置。其中之一例如是抽水蓄能电站。在电池部分,一种用于电能存储的方式在于使用所谓的可充电氧化物电池(ROB),即高温金属空气电池。在这种电池的情况下,基于金属的存储介质根据电池状态(充电或放电)被还原或氧化。在存储介质多次这样循环的充电和放电过程即氧化和还原过程下,该介质在这样的电池处于的相对高的运行温度下(通常在600°C到800°C之间)趋向于,由于烧结工艺损毁存储介质所需的微观结构(特别是孔结构)。这导致电池老化并随后出现故障。

### 发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题是,提供一种电能存储的存储单元,其相对于现有技术具有更高的长期稳定性并且经受充电及放电过程的更高的循环次数。

[0004] 该技术问题的解决方案在于具有权利要求1的特征的存储结构。

[0005] 根据本发明的电能存储单元的存储结构包括活性存储材料,其特征在于,所述活性存储材料具有粒子尺寸分布,该粒子尺寸分布具有至少0.1 $\mu\text{m}$ 的 $d_5$ 值,其中,粒子尺寸分布的 $d_{50}$ 值在0.1 $\mu\text{m}$ 与1.5 $\mu\text{m}$ 之间。存储单元的其他特征在于,粒子尺寸分布的 $d_{95}$ 值小于10 $\mu\text{m}$ 。在此,术语 $d_{50}$ 值被理解成所有粒子的50%小于所给出的值。类似地, $d_5$ 值表示粒子的5%小于给出的0.1 $\mu\text{m}$ ,而 $d_{95}$ 值表示所有粒子的95%小于给出的值10 $\mu\text{m}$ 。

[0006] 在此,所谓的粒子尺寸分布是用于存储结构的活性存储材料的输出物质的粒子尺寸分布。在建好的存储结构中,活性存储材料的各个晶粒处于被压制或预烧结的形式,从而微观上形成结(Akklomeraten)或在接触区域中的内聚键(stoffschlüssige Verbindung),其也称为烧颈(Sinterhals)。各个晶粒由此可以通过温度处理在接触区域处通过扩散过程融合,这导致它们作为更大晶粒在微观上可见。因此,为了物质地表征活性存储材料,使用输出材料的粒子尺寸分布,其中,粒子尺寸分布也反映出在建好的存储材料或建好的存储结构的微观结构中的内聚的接触面。

[0007] 在本发明的优选构造方式中,活性存储材料的输出材料的粒子尺寸分布的特征在于, $d_5$ 值小于0.2 $\mu\text{m}$ ,粒子尺寸分布的 $d_{50}$ 值在0.3 $\mu\text{m}$ 与1.5 $\mu\text{m}$ 之间, $d_{95}$ 值小于3 $\mu\text{m}$ 。

[0008] 在此,在两个要求保护的实施方式中分别涉及相对狭窄的粒子尺寸分布,其中, $d_{50}$ 值显示在大约1 $\mu\text{m}$ 也就是在0.8 $\mu\text{m}$ 与1.1 $\mu\text{m}$ 之间的量级范围内,其足够小,从而粒子具有关于其体积尽可能大的表面,这又导致其与还要解释的反应物的反应足够大。另一方面,较大地选择 $d_{50}$ 值,使得当存储结构在能量存储单元的工艺温度下(600°C到800°C之间)运行时,不必然立即进行烧结。这会在 $d_{50}$ 值接近纳米范围的粒子尺寸分布中出现。因此,根据本发明证

实 $d_{50}$ 值刚好在 $1\mu\text{m}$ 范围附近是特别有利的,另外,整个粒子尺寸分布必须非常狭窄,由此也不允许 $d_5$ 值小于 $0.1\mu\text{m}$ ,或在本发明的更优选的实施方式中不允许 $d_5$ 值小于 $0.2\mu\text{m}$ 。这意味着,活性存储材料所使用的晶粒的95%大于 $0.2\mu\text{m}$ ,但是也小于 $3\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 。

[0009] 具有给定的 $d_{50}$ 值的活性存储材料的粒子的这样狭窄的分布结构于是导致粒子足够大,使得其不会像纳米粒子那样趋于更高的烧结趋势,另一方面,粒子的中值较小,使得活性存储材料的各个晶粒的活性表面较大,以至于非常快地进行化学过程,特别是氧化还原过程,这以有利的方式缩短了能量存储单元的循环时间并提高了存储单元的效率。此外,通过活性存储材料的晶粒的高活性表面使得由于原料或工艺不纯净引起的可能的负面效应最小化。

[0010] 为了针对在存储单元中化学过程(特别是氧化还原过程)的更多循环下的烧结而获得存储结构的更好的稳定性,适合将惰性材料以分散的形式掺入活性存储材料的原料中,其中,在存储结构中的惰性材料以精细分散的形式存在于活性存储材料的晶粒之间。在此,这样的惰性材料同样具有 $10\mu\text{m}$ 的最大晶粒尺寸,特别是具有 $3\mu\text{m}$ 的最大晶粒尺寸。这样的惰性材料作为支撑结构,其额外进一步降低了存储材料的烧结趋势。在此,在存储材料处的惰性材料的体积份额以有利的方式小于50%,特别是在5%与15%之间。

[0011] 在此,术语惰性被理解成惰性材料与可能的反应物之间的化学平衡被设定的很慢,使得在多数的运行温度下不发生持续影响存储结构功能的反应。以下,特别地理解成相对于又参与和存储材料的反应的、气态或液态的反应物的惰性特性。另外,以下理解成相对于存储材料自身的惰性特性。作为惰性存储材料特别是使用氧化锆、氧化钙、氧化镁或氧化铝。

[0012] 存储结构的开放孔隙率、即活性存储材料的晶粒与必要时的惰性材料的晶粒之间的空体积在15%与30%的体积之间。

[0013] 在该量级的开放孔隙率一方面足够小,从而每个体积单元可以容纳尽可能多的活性存储材料,另一方面,其足够大,使得气态反应物能够以相对高的速度被传输到活性存储材料。

[0014] 活性存储材料的晶粒形式按照有利的方式是非球面构造的。在此,晶粒优选可以按照扁球状、长球状、片状、针状或管状的形状存在,因为通过这样的非球面即非球形的粒子形态增加了粒子的表面与体积比。

[0015] 在本发明的优选实施方式中,活性存储材料以铁氧化物形式存在。铁氧化物通常在制造存储结构时以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (氧化铁)形式存在,在运行存储单元期间,铁的氧化阶段通常发生改变,由此存储单元的运行与 $\text{FeO}$ (氧化亚铁)和/或 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (四氧化三铁)发生联系。活性存储材料特别是以氧化还原对形式存在,其由铁和铁氧化物组成,其中,各自组分的份额取决于电存储单元的充电状态。

## 附图说明

[0016] 借助以下附图详细解释本发明的其它特征和其它优点。附图说明涉及本发明的实施例,其不表示对保护范围的限制。其中:

[0017] 图1示出了电存储单元的工作方式的示意图,

[0018] 图2示出了在压制状态下的存储结构的微观结构的示意图,

[0019] 图3示出了按照图2在利用烧结颈结合的热处理之后的微观结构以及放大的局部，  
[0020] 图4示出了粒子尺寸分布的两个例子。

### 具体实施方式

[0021] 借助图1首先应当在本发明的说明书需要的范围内图解描述可充电氧化物电池(ROB)的工作方式。ROB通常的构造是,在正电极21处(其也称为空气电极)通过供气管18吹入工艺气体(特别是空气),其中,从空气中获取氧。氧以氧离子 $O^{2-}$ 形式穿过与正电极相邻的固态电解质23到达负电极24,该负电极也称为存储电极。如果此时在负电极24处即在存储电极处存在厚的活性存储材料层,则电池的充电电容快速耗尽。

[0022] 由于该原因,适合在负电极处使用由多孔材料构成的存储结构2作为能量存储介质,其包含功能有效的可氧化材料作为活性存储材料6,优选以铁和铁氧化物的形式。

[0023] 通过在电池的运行状态下的气态氧化还原对(例如 $H_2/H_2O$ ),将通过固态电解质25传输的氧离子穿过多孔存储结构2(其包含活性存储材料6)的孔道17进行传输。根据是否存在充电过程或放电过程,金属或金属氧化物(铁/铁氧化物)被氧化或者还原,并且通过气态氧化还原对 $H_2/H_2O$ 提供或者向固态电解质反向传输为此所需的氧。该机构也被称为穿梭机构。

[0024] 铁作为可氧化材料(即作为活性存储材料6)的优点是,其在氧化过程中具有与氧化还原对 $H_2/H_2O$ 大约相同的静态电压,大约1V。

[0025] 特别地,氧离子穿过固态电解质23的扩散需要所述ROB的高的运行温度(600°C至800°C)。为此,不仅电极21和24的以及电解质23的结构遭受高的温度负担,而且包含活性存储材料6的存储结构2也遭受。在氧化和还原的持续循环中,活性存储材料趋向烧结,这表示各个晶粒通过扩散过程越来越多地互相融合,直到反应表明变得非常小并且孔结构被关闭。在关闭的孔结构下,氧化还原对 $H_2/H_2O$ 不再能够到达活性存储材料6的活性表面,从而电池的电容极快地耗尽。

[0026] ROB的优点在于,通过其最小的单元,也就是存储单元,能够将其模块化地几乎无限地扩大。由此,用于固定家庭使用的小电池可以与用于存储发电站的能量的大型技术设备同样地表示。

[0027] 在图2和图3中图解示例性示出了存储结构的微观结构。在图2中存在活性存储材料6的以压制形式的叶片状晶粒14。这样的存储结构例如可以通过单轴压制方法成本节约地制造。然而,原则上其它成形方法例如等静压制、热等静压制、粉浆浇注、沉积方法、拉膜和层压方法、以及还丝网印刷或电泳沉积或挤压,同样是合适的。活性存储材料6的晶粒14在图2中仅以压制形式存在,在此,各个晶粒14通过机械式夹紧在一起。

[0028] 在此,如下构造活性存储材料6的晶粒14的粒子尺寸分布19、20(参见图4),使得一半的晶粒(粒子)具有小于 $1\mu m$ 的直径。分布曲线19、20的 $D_{50}$ 值(即所谓的 $D_{50}$ 值)由此位于 $1\mu m$ 。这纯图解地通过在图2上部的微观结构外的 $1\mu m$ 的标尺表示。在此,尽可能狭窄地选择粒子尺寸分布,从而全部或者大部分晶粒具有尽可能相同的晶粒尺寸。这通过将晶粒尺寸分布构造成仅5%的晶粒小于 $200\mu m$ 来显现。因此 $D_5$ 值位于 $200\mu m$ 。

[0029] 此外,晶粒不应当太大,优选不多于5%的粒子大于 $3\mu m$ 。量级大约 $1\mu m$ 的粒子对于用作活性存储材料6具有特别的优点,即其具有足够大的表面与体积比,它保证了与反应物

H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O良好的反应。当然在纳米范围的粒子情况下,表面与体积比更好,但是它们立即互相烧结成大的晶粒,这又持续影响或完全停止气体穿透性,并且另外导致中断活性存储材料与由氧化还原对H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O构成的反应物的反应。由此终止了存储单元4的运行能力。

[0030] 在按照图2的存储结构中,为了另外降低烧结趋势掺入了惰性粒子10,其尽可能精细分散地存在并且例如由金属氧化物如氧化锆、氧化铝、氧化钙、氧化镁等组成。该惰性材料特别相对于铁氧化物或铁以及相对于反应物H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O是惰性的。惰性材料的份额在该例子中是整个存储结构的体积的10%。惰性支撑粒子10在例如700℃的运行温度下支撑整个结构。

[0031] 在图3中示出了替代的存储结构2,其已经进行了热处理,其中,通过扩散过程在活性存储材料6的各个晶粒14之间形成了烧结颈16。由此在各个晶粒14之间现在存在内聚键。该以烧结颈16形式的内聚键用作存储结构2的附加稳定,然而其极少地显现,即各个晶粒14没有完全互相融合,而是基本上保留了其原始的晶粒结构。但是,这样的烧结适合用于再提高存储结构2的机械上的和温度上的稳定性。在图3虚线标出的圆中放大的局部中,再次更好可见地示出了烧结颈16以及惰性粒子10,能够更精细地看到各个粒子14保留了其原始的整体结构。

[0032] 在图4中示意性示出了两个经常出现的粒子分布曲线。在此,x轴表示各自的粒子直径,y轴表示粒子的相对概率,其是纯示意性示出的,因此未提供数值。在此,虚线图形表示典型的高斯分布19,其中,它在此是对称的概率分布。然而对于所描述的存储结构2的应用,按照Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW)理论的非对称性的晶粒尺寸分布或粒子尺寸分布会适合。也在实践中得到所谓的LSW分布,因为在粒子互相反应情况下导致奥斯特瓦尔德熟化,所以存在的粒子在多次温度处理循环之后以牺牲更小的粒子为代价而趋向于粒子扩大。LSW分布20克服该效果。

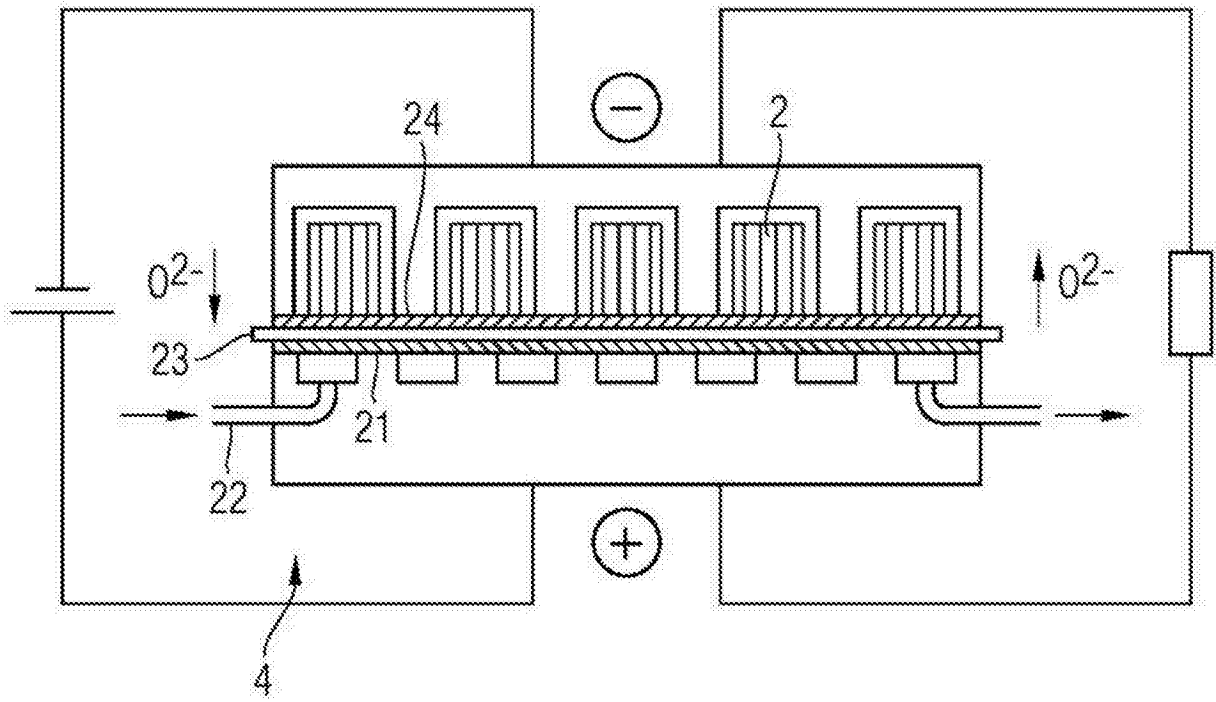


图1

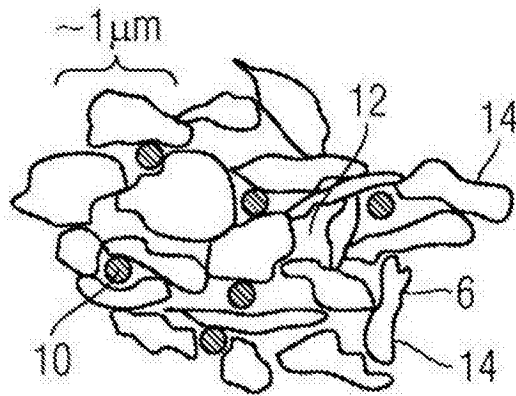


图2

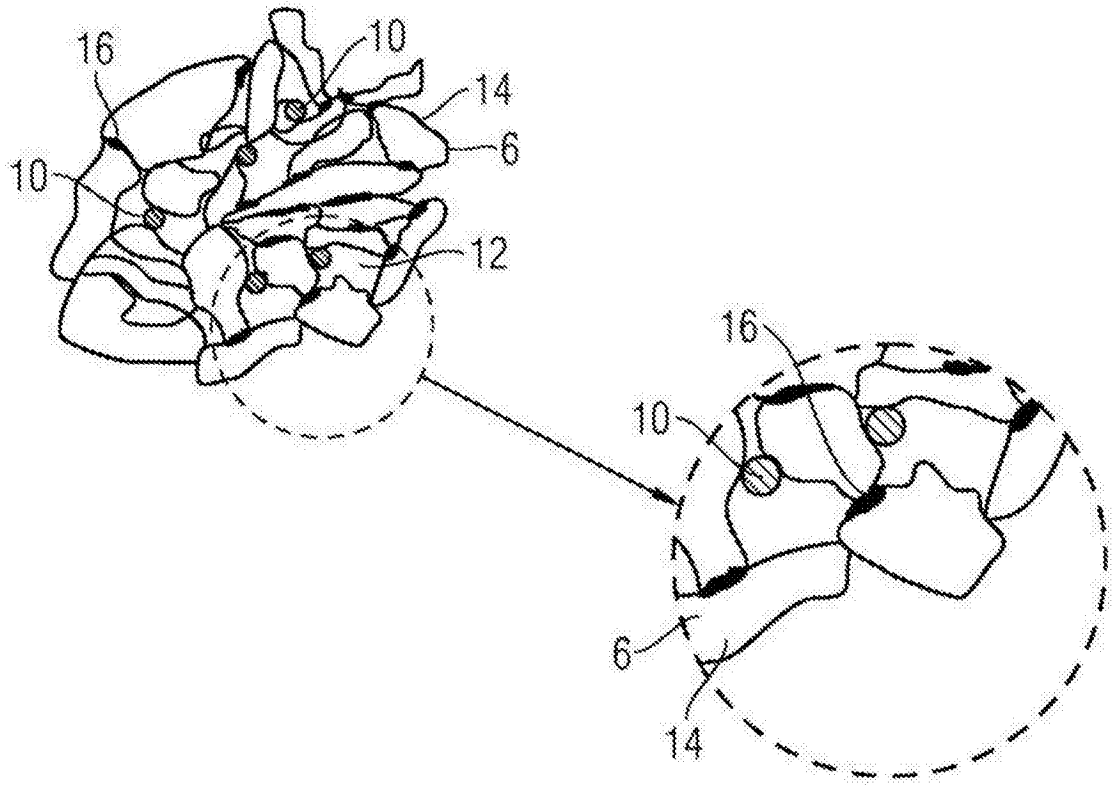


图3

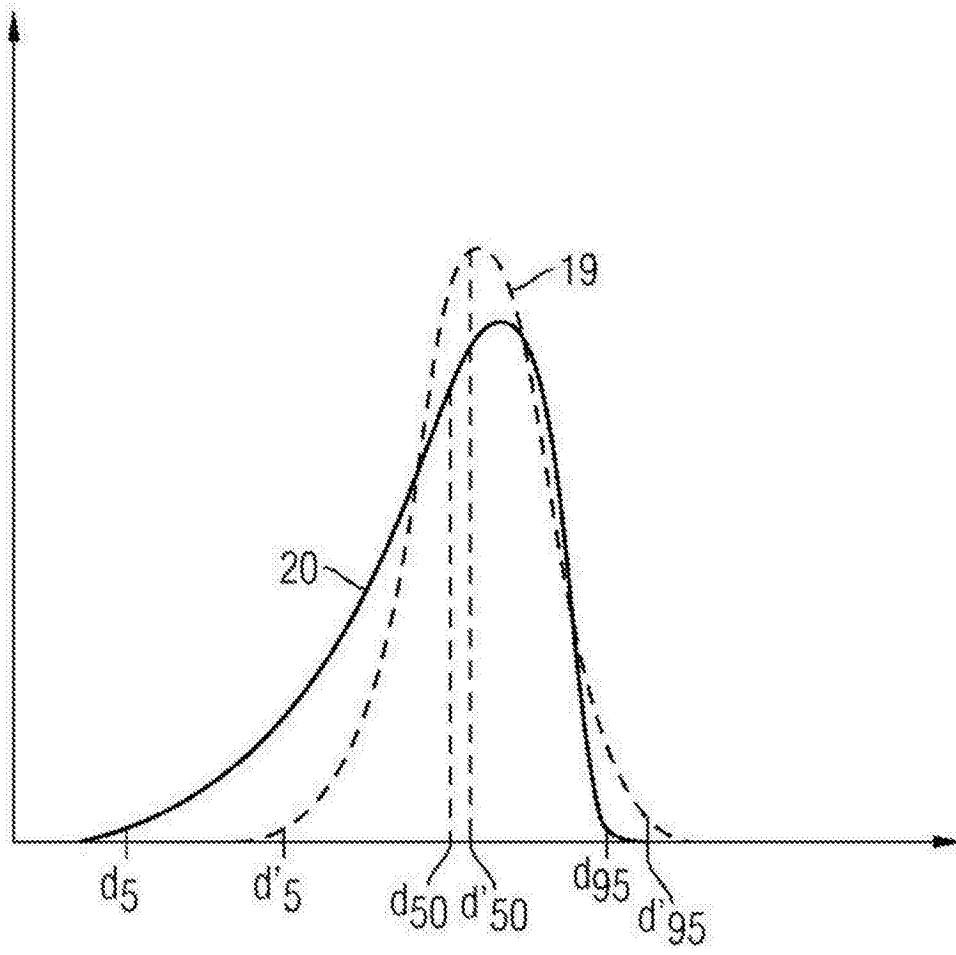


图4