



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201401614 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102120803

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2012/06/11 歐洲專利局 12171490.1
2012/06/11 美國 61/657,915

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：胡博 庚瑟 HUBER, GUNTHER (DE)；紫帕 安達 傑賽斯 安瑞昆 ZERPA
UNDA, JESUS ENRIQUE (VE)；杜兒 安娜 凱薩琳 DURR, ANNA KATHARINA
(DE)；傑辛斯基 沃夫岡 JABCZYNSKI, WOLFGANG (DE)；弗提吉 凱特林
FREITAG, KATRIN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：5 共 32 頁

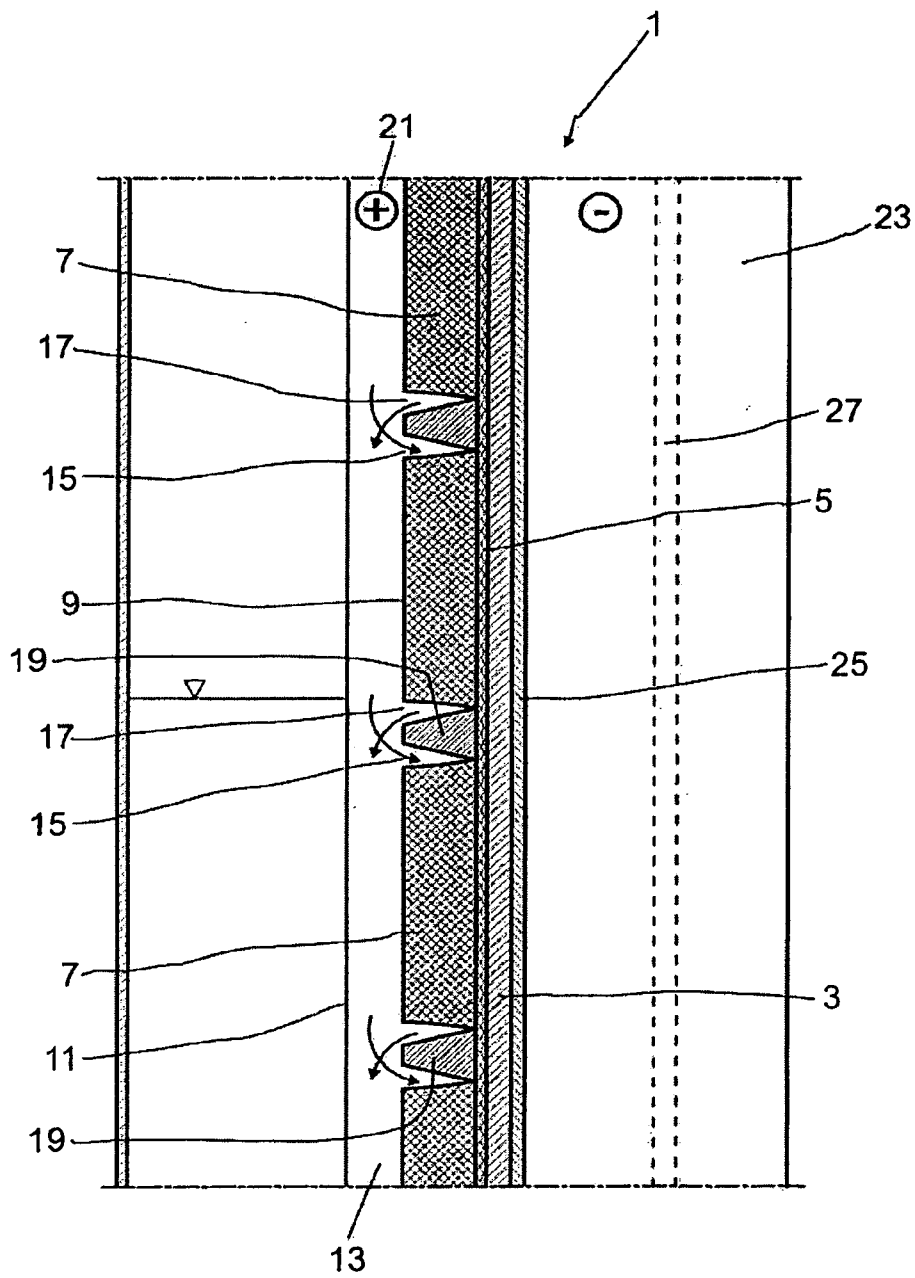
(54)名稱

電極單元

ELECTRODE UNIT

(57)摘要

本發明係關於一種用於儲存電能之電化學裝置之電極單元，其包括固態電解質(3)及多孔電極(7)，該固態電解質(3)劃分用於陰極材料之隔室及用於陽極材料之隔室且該多孔電極(7)延伸地連接至該固態電解質(3)且該陰極材料在放電期間沿著該多孔電極(7)流動。在遠離該固態電解質(3)之側上，該多孔電極(7)朝向用於該陰極材料之該隔室覆蓋有段壁(9)，該段壁(9)包括在該陰極材料之流動方向上之入口開口(15)，該陰極材料透過該入口開口(15)滲透至該多孔電極(7)中、與該多孔電極(7)中之該陽極材料起化學反應且透過在該流動方向上之下游之出口開口(17)自該多孔電極(7)往回排出。



- 3：固態電解質
- 5：就電子傳導而言絕緣之層
- 7：多孔電極
- 9：段壁
- 11：蓋罩
- 13：流動通道
- 15：入口開口
- 17：出口開口
- 19：流動障壁
- 21：電流端子
- 23：置換器
- 25：間隙
- 27：通道

圖 1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201401614 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102120803

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2012/06/11 歐洲專利局 12171490.1
2012/06/11 美國 61/657,915

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：胡博 庚瑟 HUBER, GUNTHER (DE)；紫帕 安達 傑賽斯 安瑞昆 ZERPA
UNDA, JESUS ENRIQUE (VE)；杜兒 安娜 凱薩琳 DURR, ANNA KATHARINA
(DE)；傑辛斯基 沃夫岡 JABCZYNSKI, WOLFGANG (DE)；弗提吉 凱特林
FREITAG, KATRIN (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：5 共 32 頁

(54)名稱

電極單元

ELECTRODE UNIT

(57)摘要

本發明係關於一種用於儲存電能之電化學裝置之電極單元，其包括固態電解質(3)及多孔電極(7)，該固態電解質(3)劃分用於陰極材料之隔室及用於陽極材料之隔室且該多孔電極(7)延伸地連接至該固態電解質(3)且該陰極材料在放電期間沿著該多孔電極(7)流動。在遠離該固態電解質(3)之側上，該多孔電極(7)朝向用於該陰極材料之該隔室覆蓋有段壁(9)，該段壁(9)包括在該陰極材料之流動方向上之入口開口(15)，該陰極材料透過該入口開口(15)滲透至該多孔電極(7)中、與該多孔電極(7)中之該陽極材料起化學反應且透過在該流動方向上之下游之出口開口(17)自該多孔電極(7)往回排出。

發明摘要

※ 申請案號：102120803

※ 申請日：102.6.11

※IPC 分類：H01M ^{1/048} (2006.01)

【發明名稱】

電極單元

ELECTRODE UNIT

【中文】

- 本發明係關於一種用於儲存電能之電化學裝置之電極單元，其包括固態電解質(3)及多孔電極(7)，該固態電解質(3)劃分用於陰極材料之隔室及用於陽極材料之隔室且該多孔電極(7)延伸地連接至該固態電解質(3)且該陰極材料在放電期間沿著該多孔電極(7)流動。在遠離該固態電解質(3)之側上，該多孔電極(7)朝向用於該陰極材料之該隔室覆蓋有段壁(9)，該段壁(9)包括在該陰極材料之流動方向上之入口開口(15)，該陰極材料透過該入口開口(15)滲透至該多孔電極(7)中、與該多孔電極(7)中之該陽極材料起化學反應且透過在該流動方向上之下游之出口開口(17)自該多孔電極(7)往回排出。

【英文】

The invention relates to an electrode unit for an electrochemical device for storing electrical energy, comprising a solid electrolyte (3) and a porous electrode (7), the solid electrolyte (3) dividing a compartment for cathode material and a compartment for anode material and the porous electrode (7) being extensively connected to the solid electrolyte (3) and the cathode material flowing along the porous electrode (7) during discharging. On the side remote from the solid electrolyte (3), the porous electrode (7) is covered towards the compartment for the cathode material with a segment wall (9), the segment wall (9) comprising inlet openings (15) in the direction of flow of the cathode material, through which the cathode material penetrates into the porous electrode (7), reacts chemically with the anode material in the porous electrode (7) and emerges back out of the porous electrode (7) through outlet openings (17) downstream in the direction of flow.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|-------------|
| 3 | 固態電解質 |
| 5 | 就電子傳導而言絕緣之層 |
| 7 | 多孔電極 |
| 9 | 段壁 |
| 11 | 蓋罩 |
| 13 | 流動通道 |
| 15 | 入口開口 |
| 17 | 出口開口 |
| 19 | 流動障壁 |
| 21 | 電流端子 |
| 23 | 置換器 |
| 25 | 間隙 |
| 27 | 通道 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

電極單元

ELECTRODE UNIT

本發明係關於一種用於儲存電能之電化學裝置之電極單元，其包括固態電解質及多孔固態電極，該固態電解質劃分用於熔融陰極材料之隔室及用於熔融陽極材料之隔室且該多孔電極經由非導電夾層連接至該固態電解質且該熔融陰極材料在充電或放電期間沿著該電極流動。

藉助燃化石燃料電站產生電能與CO₂之產生相關聯且因此對溫室效應具有相當大影響。自可再生能源(例如，風能、太陽能、地熱能或水電發電)產生能量避免此缺點。然而，此等可再生能源在根據負載量變曲線而需要其時並非總是可用。另外，經常在不同於定位能量需求之地方之位置處產生能量。若將克服此系統性缺點，則必須儲存、緩衝且可能地甚至輸送所產生之能量。

依照此背景，不可能使穩定電力網格僅基於可再生能源。因此需要藉由廉價且節能之高度有效系統補償及緩衝此等波動。

當前使用其中利用由水之高度之大地測量差引起之位能來轉換成電力之抽水蓄能電站在工業規模儲存電能。然而，此等抽水蓄能電站之構造受地形及環境考量因素限制。利用空氣壓縮來儲存能量之壓力蓄能電廠受其相對低效率限制。其他形式之能量儲存(諸如超電容器或飛輪)意欲用於其他目標市場(特定而言，短期儲存)。特定而言，可使用電池儲存電能，已在工業上實施電池之各種設計。特定而言，有必要使用出於此目的可再充電之電池。

舉例而言，自DE-A 26 35 900或DE-A 26 10 222知曉基於作為陽極之熔融鹼金屬及陰極反應成份(一般而言，硫)起作用之對應電池。藉由對陽離子可滲透之固態電解質劃分熔融鹼金屬及陰極反應成份。鹼金屬與陰極上之陰極反應成份起反應。舉例而言，當使用鈉作為鹼金屬及硫作為陰極反應成份時，此係多硫化鈉。藉由施加電能而使電極上之多硫化鈉分裂回成鈉及硫來給電池充電。

藉由使用其中所使用之反應物量由額外儲存容器增加之電池來增加基於熔融鹼金屬及陰極反應成份之電池之儲存容量。將液體鈉施加至固態電解質以用於放電。液體鈉同時充當陽極且形成陽離子，透過陽離子傳導固態電解質將該等陽離子輸送至陰極。在陰極處，流動至陰極之硫還原為多硫化物，亦即，與鈉離子起反應以產生多硫化鈉。可將對應多硫化鈉收集於另一容器中。另一選擇係，亦可能將多硫化鈉與硫一起收集於圍繞陰極隔室之容器中。由於密度差，硫上升且多硫化鈉沈澱出來。亦可利用此密度差以帶來沿著陰極之流動。舉例而言，在WO 2011/161072中闡述對應電池設計。

在使用基於鈉及硫之氧化還原系統操作之電池中，可在用以以大概90%之高水平之效率產生多硫化鈉之起反應之鈉與硫上獲得電能。藉由顛倒程序(藉由引入電力且將多硫化鈉解離成硫及鈉)來給電池充電。由於所有電化學反應物呈熔融形式且直至相對高溫度才達成離子傳導陶瓷薄膜之理想傳導率範圍，因此此電池之操作溫度係習用地大致300°C。

電池中所使用之固態鈉離子傳導電解質係習用地 β "-氧化鋁。不能排除此陶瓷之機械故障。在此事件中，可發生鈉與硫之間的不受控反應，此歸因於其放熱性質可導致電池中之不期望之溫度上升。為了在此情形中將溫度上升儘可能地保持小，舉例而言，自JP-A 10270073已知使用鋁置換器，藉助鋁置換器將固態電解質之鈉側上之

用於鈉之隔室限制於具有0.01 mm至0.2 mm之寬度之間隙。此處藉由在引入至習用地係為管狀構造之固態電解質中之置換器之熱處理期間之塑性變形與彈性回彈之組合產生間隙。

爲了將此等電池系統之內部電阻儘可能地保持低，藉由金屬供應線將電流供應於正側及負側兩者上，金屬供應線必須不僅在周圍介質中係耐腐蝕的且亦係高導電的。因此，先前技術偏愛由鋁或鋁合金製成之電導體，此乃因(舉例而言)高度導電之銅對硫及多硫化物具有不足抗腐蝕性。

此處所闡述之陽極及電流導體設計之缺點係鋁及硫(且特定而言，鋁及多硫化鈉)之升高之不穩定反應電位。在陶瓷薄膜之機械故障之事件中，不僅預期放熱鈉硫反應，而亦預期放熱鋁硫反應，金屬與多硫化鈉起反應與金屬與硫起反應類似激烈。

然而，WO 2011/161072中所闡述之電池設計之另一缺點亦係當使用多孔電極時，硫在放電期間進入電極之上部區且起反應以形成多硫化鈉。此在電極中保持。隨著放電操作繼續，多硫化鈉進一步還原且因此攝取更多鈉，因此減小電化學電位且電極之電壓因此下降。在某些情形下，鈉攝取可進行至其中形成固體之完全轉換成硫化鈉(Na_2S)之程度，至少自系統移除堵塞電極之該固體或鈉及硫以用於進一步充電循環，因此導致充電/放電壽命之下降。

自先前技術已知之電池之另一缺點係在充電期間產生之硫係電絕緣的，此可導致內部電阻之不受控增加且因此充電電壓之增加。

本發明之目的係因此提供不展現自先前技術已知之電極之缺點之電極單元。

藉由用於儲存電能之電化學裝置之電極單元達成該目的，該電極單元包括固態電解質及多孔固態電極，該固態電解質劃分用於熔融陰極材料之隔室及用於熔融陽極材料之隔室且該多孔電極經由非導電

夾層延伸地連接至該固態電解質且該熔融陰極材料在充電或放電期間沿著該多孔電極流動，其中，在遠離該固態電解質之側，該多孔電極朝向用於該熔融陰極材料之該隔室覆蓋有延伸管或薄片金屬壁，該延伸管或薄片金屬壁包括在該陰極材料之流動方向上之入口開口，該陰極材料透過該入口開口滲透至該多孔電極中、在該多孔電極中起電化學反應且透過在該流動方向上之下游之出口開口自該多孔電極往回排出。

根據本發明之裝置提供穿過多孔電極之均勻流，因此確保在放電程序期間物質之不僅更均勻分佈而亦來自電池之均勻電力。電池電力不隨放電程序進行而下降。

出於本發明之目的，陽極材料應視為意指在放電期間供應至陽極側之液體反應物。陽極材料較佳地係導電的，特定而言，液體鹼金屬用作陽極材料。舉例而言，適合陽極材料係鋰、鈉、鉀(特定而言，鈉或鉀)。

陰極材料係與陽極材料起電化學反應之液體反應物。陰極材料習用地藉由與陽極材料起化學反應來形成鹽。舉例而言，適合陰極材料係硫或多硫化物。此處以液體形式使用陰極材料。

僅藉由對流及擴散進行透過多孔電極之輸送。以此方式可能藉助提供強制輸送之泵或類似裝置施與。此等裝置之缺點通常係其需要然後不再可用之電力。強制輸送裝置之另一缺點係其經受之耗損。

爲了(特定而言)在用於儲存電能之大電化學裝置(下文中亦指定爲「電池」)中達成整個電極之均勻起作用，在用於電化學能量儲存之大裝置之較佳實施例中，延伸管或薄片金屬壁具有波狀薄片金屬之結構，以使得交替、垂直定向之縱長通道形成於多孔電極材料之邊界與波狀薄片金屬狀管或薄片金屬壁之間，然而，該等縱長通道能夠與電極材料之空腔連通。可在此等縱長通道中形成由(舉例而言)多硫化

物與硫化物之間的密度差驅動之對流，在充電期間向上且在放電期間向下引導該流。

在另一尤佳實施例中，多孔電極材料再分成縱長段，流動障壁配置於縱長段之間以便迫使多孔電極與縱長通道之間的液體陰極材料之大量轉移。

在另一實施例中，另外藉助在側處閉合之段壁圍封多孔電極段以便迫使有目的之流進至多孔電極中及自多孔電極流出。在此較佳實施例中，段壁包括橫向於流動方向而定向之複數列入口開口及出口開口，入口開口及出口開口在流動方向上交替，且在每一情形中，流動障壁在流動方向上在入口開口之上游及出口開口之下游容納於多孔電極中。

在電池之放電期間(亦即，當釋放電能時)，陰極材料透過入口開口進入至多孔電極中且與陽極材料起電化學反應。反應產物然後透過出口開口排出。多孔電極中之流動障壁確保迫使反應產物在出口開口處排出，以使得反應產物不能向前流動至多孔電極中。此允許陰極材料透過出口開口之下游之入口開口進入至其中其可起反應之多孔電極中。以此方式，電極之整個長度可均勻地用於陽極材料與陰極材料之電化學反應。

爲了能夠利用多孔電極之整個表面區域，更佳地係，在每一情形中一列出口開口後面緊跟著一列入口開口。在此情形中，視情況未反應陰極材料及反應產物流動直至流動障壁且透過出口開口自電極通過出，且將與陽極材料起反應之新陰極材料供應至直接在流動障壁下面之多孔電極。

爲了防止已形成於多孔電極中且透過出口開口排出之反應產物透過下游入口開口立即再次進入多孔電極，更佳地係，在陰極材料之流動方向上跟隨出口開口之入口開口相對於出口開口以交錯方式配

置。

舉例而言，此處可能在每一情形中構造具有矩形剖面之入口開口及出口開口且在每一情形中分別在兩個毗鄰入口開口或兩個毗鄰出口開口之間沿入口開口或出口開口之寬度提供延伸電極網。在交錯配置之情形中，在每一情形中入口開口後面跟著兩個出口開口之間的網，而出口開口後面跟著兩個入口開口之間的網。

除具有矩形入口開口及出口開口之設計之外，亦可能將入口開口及出口開口構造為任何所期望之其他形狀。舉例而言，可因此將此等入口開口及出口開口構造為圓形、半圓形、橢圓形、卵形、三角形或具有如所期望一樣多之頂角之多邊形形狀。此處較佳的係入口開口及出口開口為圓形、半圓形或矩形形狀。亦可能提供不同形狀之入口開口及出口開口，入口開口及出口開口為相同形狀較佳。

根據本發明，段壁導電地連接至多孔電極。在裝置之放電期間，將在陽極材料與陰極材料之電化學反應期間釋放之電壓經由多孔電極傳導至段壁且可自段壁取走該電壓。出於此目的尤佳的係，段壁導電地連接至一或多個匯流排導體。為了避免由材料性質引起之電流導體與硫或多硫化物之不期望之放熱反應之危險，在較佳實施例中，匯流排導體由夾套於或圍封於特殊鋼中之諸如鋁、銅或鈉之高度導電材料製成。此處，匯流排導體亦可提供為蓋罩形式，該蓋罩較佳地經構造以使得該蓋罩沿著電極形成流動通道。另一選擇係，亦可能提供經構造以使得沿著電極形成流動通道之蓋罩以透過該蓋罩進行電接觸且在蓋罩外側配置匯流排導體。然而，較佳地將蓋罩構造為如匯流排導體一樣導電。此處更佳的係，蓋罩另外容納較佳地由不同於蓋罩之材料之高導電性材料製成之棒電極。舉例而言，此處棒電極可位於蓋罩上之外側或由蓋罩之材料封圍。此處較佳地係，個別棒電極等距地配置於蓋罩中。舉例而言，在每一情形中棒電極可配置於兩個流動通

道之間。然而，另一選擇係，在每一情形中棒電極亦可(舉例而言)配置於流動通道之區中。

在一項尤佳實施例中，蓋罩係為波狀構造以便形成流動通道，在每一情形中槽谷抵靠於延伸電極上且流動通道由對應槽峰形成。除波狀設計之外，另一選擇係，舉例而言，亦可能藉助網使蓋罩平坦，在每一情形中流動通道形成於兩個網之間且網抵靠於延伸電極上以形成流動通道。

在一項尤佳實施例中，固態電解質係為圓柱形構造且多孔電極封圍固態電解質。在此情形中，陽極材料位於圓柱形形狀之固態電解質之內部中且陰極材料沿著多孔電極在外側流動。在固態電解質之圓柱形設計中，段壁較佳地由封圍多孔電極之至少一個套管形成。在此情形中，入口開口及出口開口形成於套管中。為了確保電流自多孔電極流動至套管型延伸電極，此處多孔電極之外徑對應於套管之內徑。以此方式，套管延伸地抵靠於多孔電極上。

若段壁僅由一個套管形成，則可能形成套管中之複數列入口開口及出口開口。然而，具有複數個套管之設計係較佳的，此情形中之入口開口及出口開口在每一情形中形成於套管之端處。為此，舉例而言，可能在每一情形中將套管之端塑形成矩形輪廓。在此情形中，套管中之相對矩形輪廓經構造以使得在每一情形中凹入部彼此相對。然後將複數個套管相繼放置於電極上，使套管各自相對於彼此旋轉以使得一個套管之凹入部與位於其間之突出區相對。以此方式，入口開口及出口開口由凹入部及毗鄰套管形成。

在圓柱形形狀之固態電解質之情形中，蓋罩同樣地較佳地採取套管形式且經組態以使得通道在沿著多孔電極之軸向方向上定向。此處一方面可能將蓋罩構造為提供有劃分個別流動通道之網之環形套管或套管係為波狀構造以使得槽峰及槽谷形成通道，在每一情形中槽峰

抵靠於形成段壁之套管上。在電池之放電期間，陰極材料流動穿過流動通道且在每一情形中經由入口開口進入至多孔電極中且在電化學反應之後作為反應產物自出口開口往回排出。由於入口開口及出口開口之交錯配置，自出口開口排出之材料不能透過下游入口開口立即再次進入多孔電極。以此方式確保在每一情形中足夠未反應陰極材料透過入口開口到達多孔電極。

除上文所闡述之其中入口開口及下游出口開口彼此上下直接配置且流動通道形成於沿著多孔電極之軸向方向上之實施例之外，亦可能使流動通道螺旋延伸。在平坦電極單元之情形中，流動通道可斜向延伸。在此情形中，較佳地配置入口開口及出口開口以使得在每一情形中在一個流動通道中出口開口跟著入口開口且緊靠出口開口之下游之入口開口位於毗鄰流動通道中。同樣地在此情形中，入口開口及出口開口之對應配置確保自出口開口排出之反應產物不經由下游入口開口立即再次進入多孔電極。

為了減少液體陽極材料量，更佳地係，特定而言在固態電解質之圓柱形組態之情形中將置換器容納於固態電解質中。此處陽極材料可流動至其中之間隙形成於置換器與固態電解質之間。舉例而言，此處可經由在固態電解質之端處之環形間隙引入或另一選擇係透過置換器中之流動通道供應陽極材料。較佳地透過置換器中之流動通道饋送陽極材料。

如自先前技術已知，置換器可(舉例而言)由鋁製成。然而，較佳的係置換器由特殊鋼製成。特定而言，適合特殊鋼係鉬穩定特殊鋼 1.4571、1.4401、1.4404、1.4405及1.4539。若置換器由特殊鋼製成，則其較佳地由特殊鋼條製成。使用特殊鋼優於鋁之優點係當特殊鋼實際上在相對高溫度下腐蝕時(舉例而言，此可發生於固態電解質之故障之事件中)，與鋁不一樣的係，不進行與硫及多硫化物之不可控之

迅速反應。

由於特殊鋼之機械強度大於鋁之機械強度且因此在電池操作溫度下發生極小之塑性變形，因此特殊鋼在置換器之圓柱形設計之情形中不能適應於固態電解質之形狀。若由特殊鋼製成之置換器不均勻地按壓於固態電解質上，則熱膨脹可因此導致固態電解質之故障。舉例而言，由置換器對固態電解質之此不均勻接觸壓力係陶瓷固態電解質之產生之製造不準確性之結果。爲了均衡由於溫度改變所致之縱向膨脹，因此較佳的係以使其彈性地抵靠於固態電解質之內部幾何結構上之一方式構造置換器。另外，藉由使用具有自0.05 mm至0.5 mm範圍內(較佳地自0.07 mm至0.15 mm之範圍內，例如0.1 mm)之厚度之特殊鋼條最小化固態電解質之負載來製作置換器。

爲了獲得彈性地抵靠於內部幾何結構上之形狀，置換器較佳地包括具有凸出部及凹入部之外輪廓。舉例而言，可藉由置換器之波狀或鋸齒形設計獲得凸出部及凹入部。

由於特殊鋼僅係適度良好電導體，因此更佳的係置換器另外包括電流傳導構件。電流傳導構件確保在充電期間及在放電期間兩者之均勻電流供應。舉例而言，適合電流傳導構件較佳地係均勻地配置於置換器之圓周上方之電流收集器，在較佳實施例中該等電流收集器由其中引入高導電性材料之芯的在兩端處閉合之特殊鋼管製成。此處，特殊鋼管之表面連續地抵靠於高導電性材料之芯上。特殊鋼管在固態電解質之故障之事件中防止高導電性芯受硫及多硫化物之侵襲。

在替代實施例中，電流傳導構件包括置換器之內側上之高導電性材料之連續或圖案化塗層。

舉例而言，適合用於電流收集器或塗層之高導電性材料係銅、鋁、銀或金。若使用具有特殊鋼管之電流收集器，則高導電性材料亦可係鈉。儘管鈉將在習用操作溫度300℃下實際上係液體，但其由於S

特殊鋼管不能漏出。高導電性材料尤佳地係銅或鋁。

爲了確保電極單元之正確起作用，電流傳導構件必須高度導電地連接至置換器。當使用電流收集器時，此可(舉例而言)藉由在每一情形中將電流收集器焊接至置換器達成。然而，較佳的係將電流收集器夾緊於置換器之凹入部中。此處電流收集器較佳地配置於置換器之外側上。

舉例而言，可藉由使凹入部呈 Ω 形狀(其中 Ω 之直徑匹配線之外徑)來將電流收集器牢牢地連接至置換器。在給出凹入部之適當設計之情況下，在每一情形中，線可藉助穩定連接夾緊於凹入部中且形成在其整個長度上之與置換器之均勻接觸。

在上文說明中，在每一情形中，針對其中產生電流之放電程序陳述流動方向以及陽極材料及陰極材料之輸送路徑。輸送在相反方向上進行以用於給用於儲存電能之裝置充電。在此情形中，在放電期間產生之反應產物透過出口開口通過至多孔電極中、在多孔電極中反應以產生陽極材料及陰極材料且陰極材料透過入口開口自多孔電極往回通過出且流動至儲存容器中。在充電程序期間形成之陽離子透過固態電解質輸送、攝取電子且作為中性陽極材料透過置換器中之流動通道或透過環形饋送裝置輸送，陽極材料在充電期間透過該流動通道或環形饋送裝置往回流動至儲存容器中。

特定而言，根據本發明之電極單元適合在用於儲存電能之裝置中使用，藉助作為陽極材料之鹼金屬操作該等裝置。此處適合陽極材料係(舉例而言)鋰、鈉或鉀(較佳地鈉或鉀)。此處在所使用之鹼金屬呈液體形式之溫度處之溫度下操作用於儲存電能之裝置。舉例而言，可藉由同時構造存在於圓柱形固態電解質中作為加熱元件之置換器提供對應溫度，以使得置換器可用以將電極單元中之溫度保持於其中陽極材料係呈液體形式之範圍內。由於陽極材料係液體金屬，因此其係

導電的且可因此直接用作陽極。出於此目的所有需要的係使電流流動穿過之電導體與液體陽極材料接觸。

所使用之陰極材料係能夠與陽極材料起化學反應之材料。硫或多硫化物較佳地用作陰極材料。

在較佳實施例中，陶瓷用作固態電解質。特定而言， β -氧化鋁或 β'' -氧化鋁適合作為用於固態電解質之材料。舉例而言，較佳地藉助MgO或Li₂O來使此材料穩定。

作為 β -氧化鋁或 β'' -氧化鋁之替代方案，其他陶瓷材料亦可用作固態電解質。舉例而言，可使用稱為NASCION[®]之陶瓷(在EP-A 0 553 400中陳述該陶瓷之組分)。亦尤佳的係在日常語言中稱為「陶瓷」之陶瓷。鈉離子傳導玻璃或沸石及長石亦可用作陶瓷之替代。然而，特定而言，較佳的係鈉 β'' -氧化鋁、鈉 β -氧化鋁或鈉 β/β'' -氧化鋁。若固態電解質係為圓柱形構造，則鈉離子傳導陶瓷較佳地係在底部處之一端處閉合且在頂部處敞開之薄壁管。在此情形中，最佳的係管具有20 mm至50 mm之直徑且自0.5 m至2 m之範圍內之長度。壁厚度較佳地係在自0.5 mm至3 mm之範圍內，特定而言在自1.5 mm至2 mm之範圍內。

多孔電極由對於電化學反應中所使用之物質係惰性的之材料製成。舉例而言，碳(尤其呈石墨形式)適合作為電極材料。

根據本發明，電極係多孔的以使得參與電化學反應之物質可流動穿過其。舉例而言，由於多孔電極之材料呈氈或非織物形式而達成此目的。電極極佳地係石墨氈電極。

為了避免電極與固態電解質直接接觸，就電子傳導而言絕緣之多孔液體電解質填充層配置於多孔電極與固態電解質之間。出於本發明之目的，「就電子傳導而言絕緣」應視為意指展現具至少 10^8 Ohm*cm(且特定而言，具至少 10^9 Ohm*cm)之比電阻之材料。此處用s

於絕緣層之材料應經選擇以使得透過固態電解質輸送之陽離子亦可透過絕緣層通過至多孔電極而電子傳導性小到可忽視。配置於固態電解質與電極之間的適合電絕緣材料之實例係經陽極處理或硫化鈍化之鋁纖維、瓷纖維、玻璃纖維或碳纖維。使用非導電材料確保非傳導陰極材料(舉例而言，硫)不沈積於固態電解質上，因此限制在充電期間之電流流動。

多孔電極經由其電流傳導地連接至匯流排導體之段壁較佳地由金屬材料製成(特定而言，由鋼製成)。適合鋼與亦可用於置換器之彼等鋼相同。

若段壁由鋼製成，則較佳的係，與置換器一樣包含額外電流傳導構件。由於段壁在兩側上與硫及多硫化物接觸，因此此處不可能藉助高傳導性材料進行塗層。因此，此處所使用之電流傳導構件較佳地係由在兩端處閉合之特殊鋼管製成且具有高導電性芯之電流收集器，如上文關於置換器所闡述。使用電流傳導構件改良電極之導電率。在尤佳實施例中，匯流排導體之特殊鋼管係另外鍍鉻的。

如與置換器一樣，較佳的係藉助夾緊連接將導電線配置於係為波狀構造之延伸電極之槽谷中。

同樣地，形成通道之蓋罩較佳地由導電材料製成且在尤佳實施例中同時充當匯流排導體。另一選擇係，亦可能在蓋罩外側提供匯流排導體。同樣地，蓋罩較佳地由金屬材料製成(舉例而言，由鋼製成)。此處較佳地使用與段壁之材料相同之材料。

在圖中圖解說明且在以下說明中更詳細闡釋本發明之例示性實施例。

【圖式簡單說明】

圖1展示穿過根據本發明構造之電極單元之剖面表示，

圖2展示根據本發明構造之具有段壁之電極單元之平面圖，

圖3展示根據本發明之具有段壁之電極單元之三維表示，

圖4展示根據本發明構造之置換器之剖面表示，

圖5展示根據本發明經組態之延伸性電極之剖面表示。

圖1展示根據本發明之呈縱向剖面形式之電極單元。

電極單元1包括固態電解質3，在此處所展示之實施例中固態電解質3係為圓柱形構造且在一端處閉合。固態電解質3通常係特定陽離子可滲透之陶瓷薄膜。如上文所闡述， β "-氧化鋁(舉例而言)適合作為用於固態電解質3之材料。

藉由就電子傳導而言絕緣之夾層5鄰接固態電解質3。舉例而言，就電子傳導而言絕緣之夾層5係鈍化鋁纖維(舉例而言，經陽極處理或硫化鈍化之鋁纖維)或碳纖維或者由陶瓷纖維或玻璃纖維構成。另一選擇係，亦可能將特殊塗層施加至多孔電極作為就電子傳導而言絕緣之夾層5。在本上下文中，就電子傳導而言絕緣意指層之比電阻大於 $10^8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ ，較佳地大於 $10^9 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ 且特定而言大於 $2 \times 10^9 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ 。

藉由多孔電極7封圍就電子傳導而言絕緣之夾層5。舉例而言，多孔電極7由石墨氈製成。在較佳實施例中，如圖2及圖3中所展示，藉由段壁9封圍多孔電極7。在此處所展示之具有圓柱形固態電解質3之實施例中，段壁9採用套管形式。

藉由蓋罩11鄰接段壁9。在此處所展示之實施例中，蓋罩11採用具有波狀剖面之包覆管形式。以此方式，構造為包覆管形式之蓋罩11在每一情形中藉助槽谷抵靠於段壁9上且藉助槽峰沿著段壁9形成通道13。在充電或放電期間，陰極材料流動穿過通道13。如上文已闡述，陰極材料係(舉例而言)硫或鹼金屬多硫化物。

在圖2及圖3中所展示之實施例中，當電極單元1處於操作中時，在放電期間陰極材料自流動通道13流出穿過入口開口15至多孔電極7s

中，在多孔電極7中其電化學還原為負離子。負離子與同樣地透過固態電解質3輸送至多孔電極7中之陽離子反應以形成鹽。陽離子尤佳地係鹼金屬離子，以使得鹼金屬鹽(特定而言，鹼金屬多硫化物，極佳地多硫化鈉)形成於多孔電極7中。形成於多孔電極7中之反應產物(舉例而言，鹼金屬多硫化物)經由出口開口17自多孔電極7往回排出至流動通道13中。

此處用於段壁9之套管之數目取決於套管之高度及電極單元之長度且亦可大於此處所展示之數目。亦可能僅提供一個套管且在套管中形成複數列入口開口15及出口開口17。

爲了能夠輸出恆定電力而不管放電之狀態，藉由流動障壁19給多孔電極7分段。流動障壁19防止已形成於多孔電極7中之反應產物繼續向上流動穿過出口開口17之區中之多孔電極7。流動障壁19確保所有材料自多孔電極7排出至出口開口17之區中之流動通道13中。此確保將新陰極材料供應至下游段中之多孔電極7，因此改良電極單元1之效能。以使得已自出口開口17排出之材料不立即進入多孔電極之下一段，在出口開口17下游之入口開口15相對於出口開口17以交錯方式配置。

在放電期間經由電流端子21取走釋放之電流。爲此，多孔電極7之各別段與電流端子21接觸。舉例而言，經由段壁9及蓋罩11進行接觸。此處段壁9及蓋罩11兩者係爲導電構造。另一選擇係，亦可能在每一情形中將由段壁9封圍之多孔電極7連接至中心導體，該中心導體與電流端子21接觸。熟習此項技術者已知之電接觸多孔電極7之任何其他可能方式亦係可能的。

在圖5中所展示之經簡化實施例中，結構不包括段壁。多孔電極7與波狀蓋罩11直接接觸，以使得在此情形中形成過於垂直導向之流動通道13。電流供應線與多孔電極7直接電接觸。

在放電期間，多孔電極7係陰極。藉由位於固態電解質3離多孔電極7之相對側上之陽極材料形成陽極。在此處所展示之具有圓柱形固態電解質3之實施例中，陽極材料位於固態電解質3之內部中。爲了能夠將陽極材料量保持爲小，置換器23位於固態電解質3中。此處置換器23經構造以使得間隙25提供於固態電解質3與置換器23之間。陽極材料位於間隙25中。若鹼金屬用作陽極材料，則陽極材料自身係導電的且可直接用作電極(在放電期間用作陽極)。爲此，舉例而言，可能使置換器23係導電的且使置換器23形成電流端子。

通道27構造於置換器23中以用於饋送陽極材料。陽極材料流動穿過通道27至間隙25中且在電化學還原上形成陽離子，該等陽離子穿過陽離子傳導固態電解質3進入多孔電極7中，陽離子在多孔電極7中與形成於其中之負離子起中和反應。

此外，可能加熱置換器23以便建立操作所需之溫度以使得陽極材料及陰極材料保持熔融。舉例而言，可藉助加熱棒提供電加熱。

在一項特定實施例中，以在電極單元之長度上分佈之可變加熱功率提供加熱，以使得在頂部處提供較多加熱且在底部處提供最少加熱。此意指已經冷卻至低於熔點之鹼金屬及周圍陰極材料自上向下熔融爲熔錐形式，因此確保不能由於滯留熔體而產生破壞性壓力。

爲了充電，經由通道13供應之鹽(舉例而言，多硫化鈉)透過出口開口17進入至多孔電極中且藉由所施加之電壓分裂成鈉離子及硫，其中鈉離子可流動穿過固態電解質3至間隙25中且透過通道27排出。硫透過段壁9中之入口開口15自多孔電極7通過出至流動通道13中。藉由多硫化鈉與硫之間的密度差啓始流。由於多硫化鈉具有比硫高之密度，因此多硫化鈉向下沉降且形成流，以使得可連續地操作電極單元1(假設鹼金屬及硫之供應可用)。

硫及鹼金屬儲存於彼此分離地配置之儲存容器中，其中用於硫 S

之儲存容器亦可(舉例而言)封圍蓋罩11且該硫經由由蓋罩11形成之通道13流動至多孔電極7。同樣地，所得鹽然後收集於用於硫之儲存容器中。由於密度差，兩相系統形成，多硫化鈉位於下面且硫位於頂部上。

圖2展示根據本發明構造之電極單元1之平面圖。特定而言，圖2中所展示之平面圖揭示呈包覆管形式之蓋罩11之波狀設計。此處，波狀蓋罩11藉助槽谷29抵靠於段壁9上且個別通道13由槽峰31形成，槽峰31與槽谷29交替。在放電期間，陰極材料流動至由槽峰31形成之通道13中，且然後透過入口開口15進入至多孔電極中。不通過至多孔電極7中之材料向上流動穿過流動通道13。在出口開口17處，流動穿過通道之材料與排出材料混合，以使得混合物進入至在相同流動通道13中之下游入口開口15中，該混合物包括高於自出口開口排出之材料比例之未反應陰極材料。

圖3以三維方式展示根據本發明之電極單元，蓋罩11具有用以展示下伏組件之缺口。該缺口不存在於所安裝之電極單元1中。圖3中之表示揭示出口開口17相對於下游入口開口15以交錯方式配置。此防止來自出口開口17之材料能夠直接流動至下游入口開口15中。在此處所展示之實施例中，在每一情形中，入口開口15及出口開口17構造有矩形剖面，在每一情形中構造為套管的延伸電極9之延伸部33位於兩個入口開口15或兩個出口開口17之間，該延伸部係分別為與下游入口開口15或前述出口開口17相同之寬度。

在此處所展示之實施例中，延伸電極9製作為分離套管，該等套管在每一情形中在一端處包括入口開口15且在另一端處包括出口開口17。設計為個別套管促進安裝及產生。然而，另一選擇係，亦可能僅提供其中形成入口開口15及出口開口17之一個套管。然而，較佳的係具有其端分別包括入口開口15及出口開口17之分離套管之設計。在一

項尤佳實施例中，在每一情形中，一個套管上之入口開口15與出口開口17彼此軸向對準。此外，除此處所展示之矩形入口開口15及出口開口17之外，亦可能將入口開口及出口開口構造為任何其他所期望之形狀。若在每一情形中開口在套管之端處，則該等開口可因此(舉例而言)構造為半圓形或半橢圓形或甚至為三角形。若僅提供其中構造複數列入口開口15及出口開口17之一個延伸電極，則亦可將該等開口構造為任何其他所期望之形狀(舉例而言，具有如所期望之一樣多之頂角之橢圓形、圓形、三角形或多邊形)。

除此處所展示之具有圓柱形固態電解質3且因此類似圓柱形多孔電極7之實施例之外，亦可能構造具有任何其他所期望之剖面且亦作為延伸電極單元之電極單元1。然而，較佳地，電極單元1係圓柱形，如此處所展示。

為了形成較長電極單元1，可提供構造為此處所展示之套管之兩個以上段壁9。

圖4展示穿過根據本發明構造之置換器之剖面表示。

置換器23較佳地由特殊鋼製成。為了避免由置換器23之熱膨脹損壞固態電解質3，置換器23較佳地經組態以使得其彈性地抵靠於固態電解質3上。可(舉例而言)藉由具有凸出部35及凹入部37之設計達成以彈性方式抵靠於固態電解質上。舉例而言，此導致置換器23之波狀設計。此外，特定而言，若提供額外電流導體39，則亦可能使得將具有圓形剖面之電流導體39夾緊至其中之凹入部37呈 Ω 形狀。

在此處所展示之實施例中，電流導體39包括呈在兩端處閉合之管41形式之夾套及高導電性材料之芯43。此處，芯43之整個圓周抵靠於管41上。如上文已闡述，管較佳地由特殊鋼製成且芯係為鋁、銅、銀、金或鈉。使用電流導體39改良由具有相對不良導電性之特殊鋼製成之置換器23之導電率。

置換器習用地係內側中空的。置換器之內部區45可(舉例而言)用以容納包括鈉之容器。此處同樣地，容器較佳地由特殊鋼製成。

圖5展示本發明之一項實施例中之延伸電極之剖面表示。

藉由電絕緣層5及多孔電極7封圍固態電解質3。藉由蓋罩11鄰接多孔電極7，在此處所展示之實施例中蓋罩11係為波狀構造。硫及多硫化物透過其流動之流動通道13由蓋罩11之波狀設計形成。

若蓋罩11由鋼製成，則應提供額外電流導體47以改良電特性。此處電流導體47較佳地配置於蓋罩11之側上，蓋罩朝向固態電解質3面向。在此處所展示之實施例中，電流導體47容納於延伸電極之流動通道23中。此處流動通道23及電流導體47之幾何結構彼此適應以使得電流導體47在每一情形中連續地抵靠於流動通道13之壁上。爲了避免電流導體與硫或多硫化物之不想要之反應，與電流導體39一樣配置於置換器側上之電流導體47係用由在兩端處閉合之特殊鋼管49之夾套及高導電性材料之芯51製得。高導電性材料較佳地係銅、鋁、銀或金(尤佳地銅或鋁)。

如此處所展示，除配置於每隔一個流動通道13中之外，電流導體39之任何其他所期望之均勻或不均勻分佈係可能的。舉例而言，在均勻分佈之情形中，亦可能因此僅在每隔三個或每隔四個流動通道13中提供電流導體。

此外，除此處所展示之實施例之外，亦可能將電流導體配置於遠離固態電解質3之蓋罩11之側上。在此情形中，較佳地係，(舉例而言)藉由塗層或亦藉由由高導電性材料製成之線在遠離固態電解質3之波狀構造之蓋罩11之槽谷中之夾緊連接而使該高導電性材料與蓋罩11之材料直接接觸。爲了防止高導電性材料與硫或多硫化物之反應，在此情形中蓋罩(此處未展示其)封圍延伸電極且因此亦高導電性材料。此處，相同蓋罩材料較佳地經選擇作為蓋罩11之材料。

【符號說明】

1	電極單元
3	固態電解質
5	就電子傳導而言絕緣之層
7	多孔電極
9	段壁
11	蓋罩
13	流動通道
15	入口開口
17	出口開口
19	流動障壁
21	電流端子
23	置換器
25	間隙
27	通道
29	槽谷
31	槽峰
33	延伸部
35	凸出部
37	凹入部
39	電流導體
41	管
43	芯
45	置換器23之內部區
47	電流導體
49	特殊鋼管
51	芯

申請專利範圍

1. 一種用於儲存電能之電化學裝置之電極單元，其包括固態電解質(3)及多孔電極(7)，該固態電解質(3)劃分用於陰極材料之隔室及用於陽極材料之隔室且該多孔電極(7)延伸地連接至該固態電解質(3)且該陰極材料在放電期間沿著該多孔電極(7)流動，其中，在遠離該固態電解質(3)之側上，該多孔電極(7)朝向用於該陰極材料之該隔室覆蓋有段壁(9)，該段壁(9)包括在該陰極材料之流動方向上之入口開口(15)，該陰極材料透過該入口開口(15)滲透至該多孔電極(7)中、與該多孔電極(7)中之該陽極材料起化學反應且透過在該流動方向上之下游之出口開口(17)自該多孔電極(7)往回排出。
2. 如請求項1之電極單元，其中該段壁(9)包括橫向於該流動方向而定向之複數列入口開口(15)及出口開口(17)，該等入口開口(15)及出口開口(17)在該流動方向上交替，且在每一情形中，流動障壁(19)在該流動方向上在該等入口開口(15)之上游及該等出口開口(17)之下游容納於該多孔電極中。
3. 如請求項1之電極單元，其中在每一情形中一列出口開口(17)後面緊跟著一列入口開口(15)。
4. 如請求項1之電極單元，其中在該陰極材料之該流動方向上跟著該等出口開口(17)之該等入口開口(15)相對於該等出口開口(17)以交錯方式配置。
5. 如請求項1之電極單元，其中蓋罩(11)鄰接該段壁(9)，該蓋罩(11)經構造以使得該蓋罩(11)沿著該電極(7、9)形成流動通道(13)。
6. 如請求項5之電極單元，其中該蓋罩(11)係為波狀構造。

7. 如請求項1之電極單元，其中該固態電解質(3)係為圓柱形構造且該多孔電極(7)封圍該固態電解質(3)。
8. 如請求項7之電極單元，其中該段壁(9)係封圍該多孔電極(7)之至少一個套管，該等入口開口(15)及出口開口(17)形成於該套管中。
9. 如請求項7之電極單元，其中該段壁(9)包括至少兩個套管，在每一情形中該等入口開口(15)形成於該套管之一端處且該等出口開口形成於相對端處且該等套管在該多孔電極上相對於彼此旋轉以使得一個套管之該等出口開口(17)相對於下游套管之該等入口開口(15)以交錯方式配置。
10. 如請求項7之電極單元，其中該蓋罩(11)係包覆管且經組態以使得該等流動通道(13)在沿著該多孔電極(7)之軸向方向上定向。
11. 如請求項7之電極單元，其中置換器(23)容納於圓柱形構造之該固態電解質(3)中，該置換器(23)在圓周方向上不與該固態電解質(3)接觸。
12. 如請求項11之電極單元，其中通道(27)形成於該置換器(23)中，透過該通道供應該陽極材料。
13. 如請求項11之電極單元，其中該置換器(23)由特殊鋼製成。
14. 如請求項11之電極單元，其中該置換器(23)彈性地抵靠於該固態電解質(3)上。
15. 如請求項11之電極單元，其中該置換器(23)包括具有凸出部(35)及凹入部(37)之外輪廓。
16. 如請求項13之電極單元，其中該置換器(23)包括電流傳導構件(39)。
17. 如請求項15之電極單元，其中該電流傳導構件(39)包括在兩端處閉合之特殊鋼管(41)且具有高導電性材料之芯(43)且配置於該置

換器(23)之凹入部(37)中，或其中該電流傳導構件包括該置換器(23)之內側上之高導電性材料之塗層。

18. 如請求項15之電極單元，其中包括在兩端處閉合之特殊鋼管(41)且具有高導電性材料之芯(43)之該電流傳導構件(39)夾緊於該等凹入部(37)中。
19. 如請求項1之電極單元，其中非導電層(5)配置於該固態電解質(3)與該多孔電極(7)之間。
20. 如請求項1之電極單元，其中該固態電解質(3)由 β "-氧化鋁製成。
21. 如請求項1之電極單元，其中該多孔電極(7)係石墨氈電極。
22. 如請求項1之電極單元，其中該段壁(9)由鋼製成。
23. 如請求項22之電極單元，其中該段壁(9)係導電的且包括額外電流傳導構件。
24. 如請求項23之電極單元，其中該電流傳導構件包括在兩端處閉合之特殊鋼管(41)且具有高導電性材料之芯(43)且藉助夾緊連接配置於係為波狀構造之該蓋罩(11)之槽谷中。
25. 如請求項1之電極單元，其中該陽極材料係鹼金屬。
26. 如請求項1之電極單元，其中該陰極材料係硫或多硫化物。

圖式

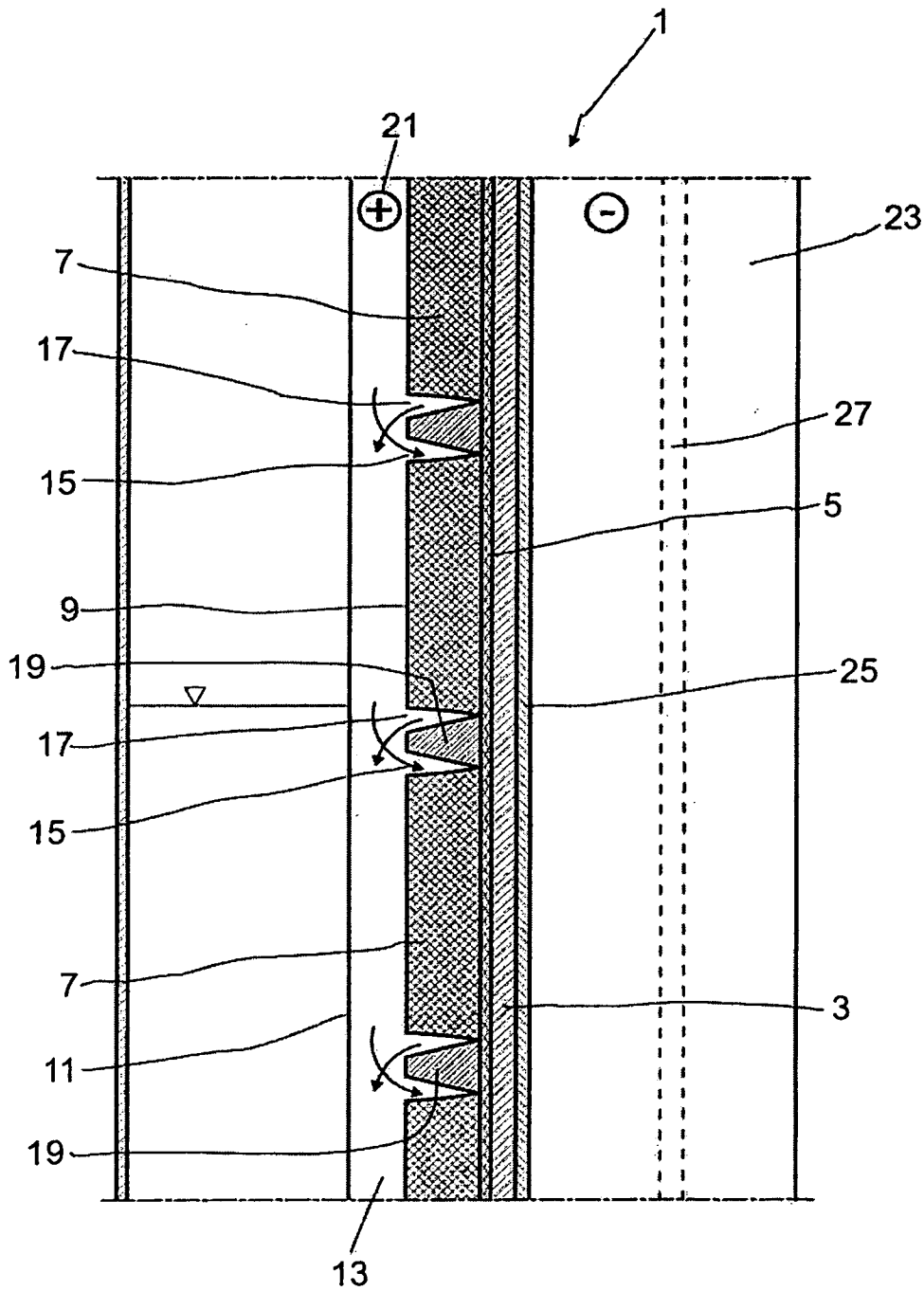


圖 1

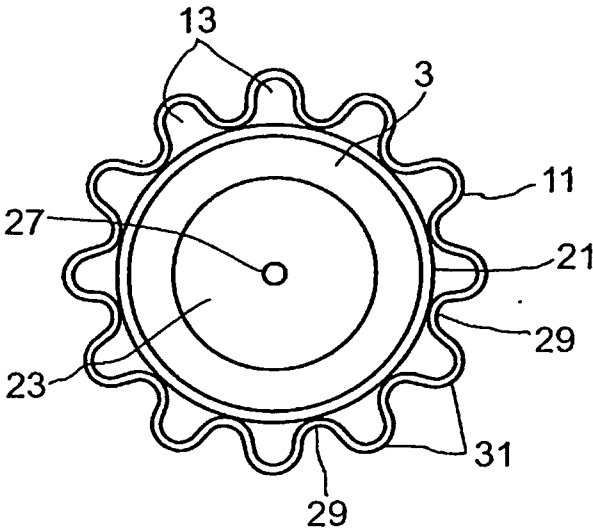


圖 2

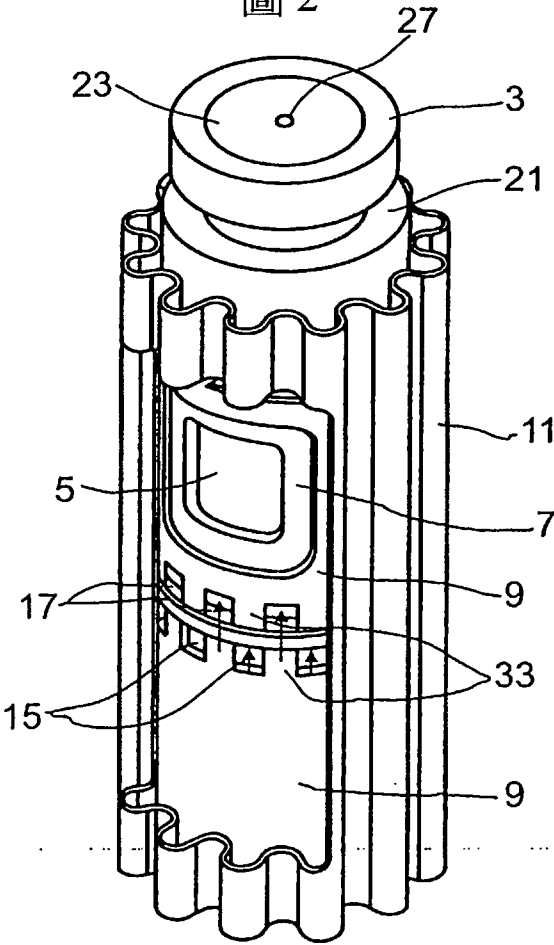


圖 3



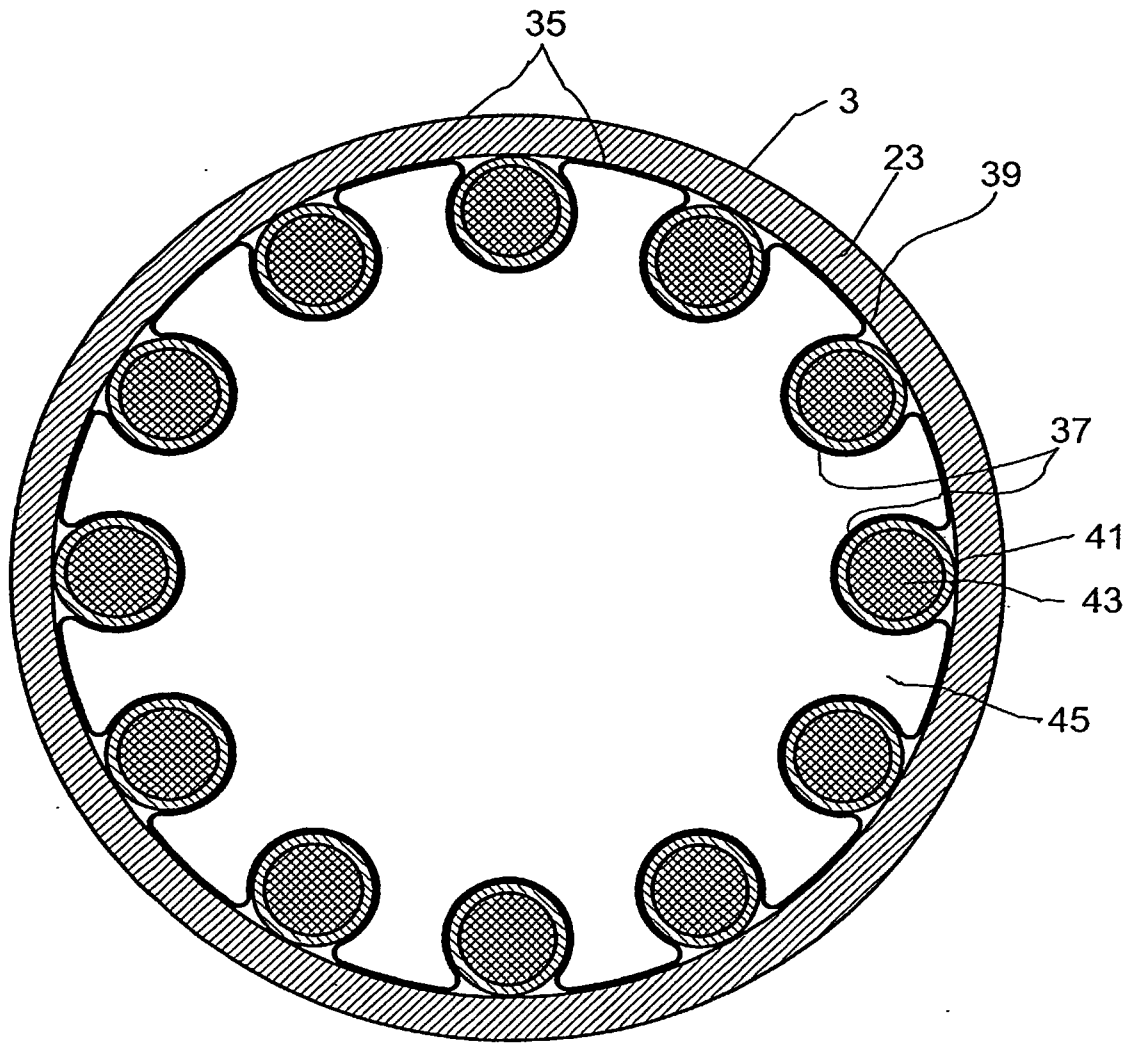


圖 4

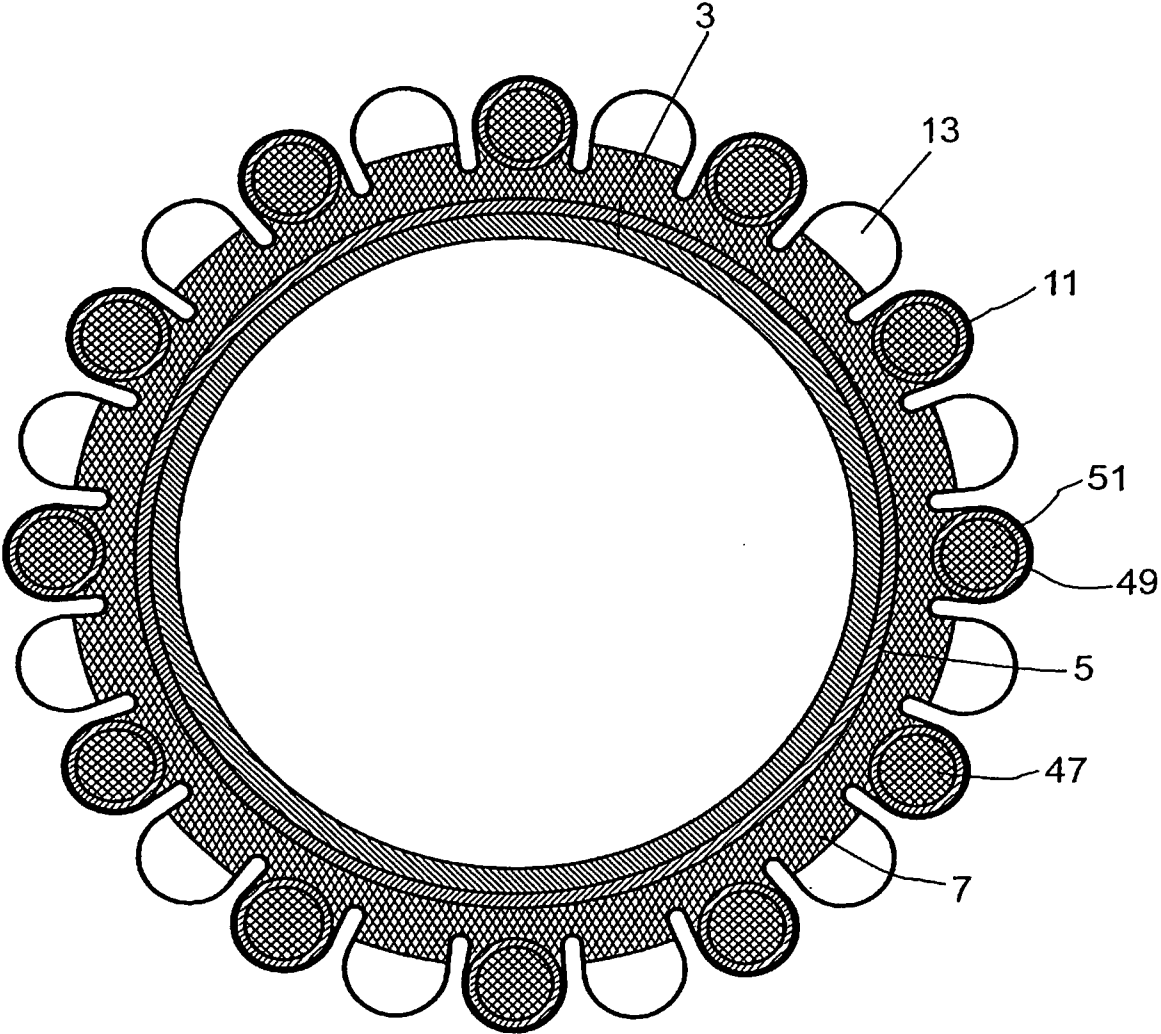


圖 5