

(由本局填寫)

承辦人代碼:
大類:
IPC 分類:

本案已向：

國際專利 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☒無主張優先權

2000 年 08 月 16 日 PCT/IT00/00342 號

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明大致揭示一種在氧化還原流之電池系統 (redox flow battery system) 中之可再更新電化學能量儲存器，更明確地即所謂全鈮氧化還原二次電池 (all-vanadium redox secondary batteries)。

鈮氧化還原流電池也稱為全鈮氧化還原電池室或簡稱鈮氧化還原電池室或電池，使用 $V(II)/V(III)$ 及 $V(IV)/V(V)$ 分別做為在負 (有時稱為陽極電解液) 及正 (有時稱為陰極電解液) 半電池室之電解質溶液中的兩種氧化還原電偶 (couples)。

在鈮電池中所使用典型電解質是由具有 +3 氧化狀態之 50% 鈮離子及具有 +4 氧化狀態之 50% 鈮離子的混合物來構成。

電解質通常分成兩等份，其分別地放置在電池之正及負隔間或更精確地在對流電路內。在開始條件中，電池具有通常為零之開路電壓。

當外部充分高輸出電壓源強制性電流經過電池時，在負電解質中之 V^{+4} (50%) 將還原成 V^{+3} ，同時在正電解質中之 V^{+3} (50%) 將氧化成 V^{+4} 。

在某一時間時，以負電解質循環泵 (pump) 使得連續地循環經過電池之個別電極隔間的負電解質將僅含 V^{+3} ，而以正電解質循環泵來循環經過電池個別電極隔間的正電解質將僅含 V^{+4} 。

五、發明說明 (2)

在此情況下，所述電池將具有零充電狀態 (null state of charge, SOC)，而電池之開路電壓將約 1.1V(伏特)。

以繼續強制性地 "充電" 電流經過電池，在負電極之 V^{+3} 將還原成 V^{+2} ，而在正電極之 V^{+4} 將氧化成 V^{+5} 。當此轉換完成時 (在充電過程結束時)，電池將具有開路電壓約 1.8V 而所稱電池將具有 SOC 等於 100%。

釩是市售之五氧化二釩 (或為釩酸鉍)。總之，其通常以 +5 氧化狀態來市售。

全釩氧化還原電池設備之儲存容量是以酸性電解質中所溶解之釩量來設定。對於預定電解質溶液之莫耳濃度，儲存量和兩種電解質之體積係成正比。

顯然地，有需要使用市售五氧化二釩 (或釩酸鉍) 做為開始 (進料) 材料，來生產釩之酸性溶液可適用為電解質，以首先充填氧化還原電池系統之兩個電路，及 / 或用於擴充現有電池裝置之儲存容量。

因此釩電解質之製備方法是包含在硫酸 (或其他酸) 中溶解 V_2O_5 及使得其還原成所需要 V^{+3} (約 50%) 及 V^{+4} (約 50%) 之混合物的一種方法。

細微研磨 (粉末) 之固體的五氧化二釩僅微溶在水中或酸，例如硫酸以溶解 V_2O_5 在酸中來製備電解質之簡單方法是不可能。

為了溶解 V_2O_5 ，其必需先將其還原成較低 (更可溶解) 氧化狀態。

五、發明說明（3）

已有各種方法提議，主要地利用還原混合物或複雜電解質及化學加工方法用於 V^{+5} 之溶解及還原。

歐洲專利第 EP-A-0 566 019 號發表一種方法，用於以五氧化二釩或釩酸鉍在濃縮硫酸中化學還原，跟著沈澱物之熱處理，來產生釩電解質溶液。

世界專利第 WO 95/12219 號及第 WO 96/35239 號發表一種電化學-化學過程，自固體的五氧化二釩來製備釩電解質溶液及一種使其穩定之方法。五氧化二釩是在一種特殊百葉窗式板陰極之離子交換膜電池上，使得五氧化二釩漿向下流動地接觸百葉窗板式陰極以實施溶解。

至今所開發用於製備適當釩電解質之方法及技術係很複雜及昂貴。另一方面，對全釩流氧化還原電池系統之總經濟結算而言，低成本之釩電解質溶液在成本效益評價中為氧化還原電池較其他能量儲存系統具可用性的重要因素。

符合這需求的基礎在利用很便宜固體五氧化二釩做為進給材料。

發明之目的及概述

現在已發現一種在酸性電解質中立即溶解及還原五氧化二釩之特別簡單且便宜的方法。

本發明尤其可使用於自五氧化二釩（或釩酸鉍），進料來製備釩電解質，而且使用極簡單及低成本電解池來實施同時降低溶液輔助處理到最少。

即使如此，本發明之方法即使自能量消耗之觀點，也保

五、發明說明（4）

持十分地有效率。

本發明之方法本質上是一種連續性方法，因而對循環釩電解質溶液之某一容積是以細微研磨或粉末形式來連續地進料固體五氧化二釩 (V_2O_5)、酸及水來保持溶液之特定莫耳濃度，同時連續地排放大致相同或不同於一期望濃度之含 V^{+3} 及 V^{+4} 的相等容積之電解質溶液。

電解質溶液之流出表示製程之產出。

基本上，本發明之方法在於：

重力式地使得電解質溶液通過接觸串聯之複數電解室之陰極，而逐步地使得進入第一電池室之溶液的部份或全部之 V^{+4} 含量還原成 V^{+3} ，而最後地即使自串聯的複數電池室之最後一個之電解池的電解質溶液流出口，其電解質溶液中也微量地轉成為 V^{+2} ；

使得自最後一個之電解池流出口的電解質溶液，其所如此還原之釩含量和於提供具攪拌裝置之溶解槽中，以化學計量比例之五氧化二釩反應而獲得電解質溶液，包含可幾乎完全地在 V^{+4} 狀態之所對應之溶解釩量；

添加酸、硫酸或任何其他同等酸及水到釩電解質溶液中（即接近 V^{+4} ）以保持其某特定之莫耳濃度；

使得電解質溶液循環通過串聯電解池，同時在串聯複數電池室中之電池室出口處，排放較佳地包含 V^{+3} 及 V^{+4} 大致相同濃度的電解質溶液。

電解質電池室之基本態樣，是在其陰極及陽極個別地具

五、發明說明（5）

有表面形態、幾何形狀及相互排列，使得在陽極表面上建立電流密度以 5 至 20 倍比在陰極表面上之電流密度更大，而且自陽極表面來析出氧。

實際上，陰極可以提碳毛氈或活性碳之毛氈或相同材料來提供很大表面面積，而且可具有管狀或甚至通道形狀形式；而陽極可以是細圓棒形式，沿著管狀或通道形狀陰極之幾何軸線來配置。

比較地，陰極之大比活性面積，比較陽極之比活性面積及其突起的面積比例，致使決定在活性陽極表面之電流密度以 5 至 20 倍大於在幾何形狀突起的陰極表面上之電流密度。

以在突起的面積約一至數百安培 / 平方公尺 (A/m^2) 之尺寸的陰極電流密度來作業，及以對管狀或同等地至少局部包圍陰極所同心地配置之陽極圓棒直徑的尺寸，可建立陽極之電流密度超過 $1000A/m^2$ 或甚至更高。

在具有明顯地不成比例之電流密度及相當高之陽極電流密度的條件下，雖然強制式電解池之電流調整，使得確保 V^{+4} 之陰極幾乎完全地還原成 V^{+3} 以保持陰極半電池室反應（即限制最大電流密度使得防止寄生反應諸如氫析出），陽極半電池室反應變成主要地由氧之析出（水電解）反應來支援。

事實上，具 V^{+3} 氧化成 V^{+4} 之熱力學優勢之陽極半電池室反應，實際上及效力上會受到遷移率及最後地由電解質主

五、發明說明（6）

體去充填在陽極及電池室所對著陽極表面之陰極表面間之間隙的 V^{+3} 離子擴散率的大大地不足所阻礙。

進一步對於釩離子對陽極表面之遷移及或擴散的重要阻礙，係出現在是以在很高電流密度下由陽極表面所劇烈地析出的氧氣泡而產生。

在電氣串聯中所強制地經過重力式地串聯之複數電解池的電流，可用電解質通過串聯電池室之流動速率的函數來調整，使得在離開最後一個串聯電池室之電解質中而產生全部 V^{+4} 實際地被完全還原成 V^{+3} 。

當然，其保有理想條件，事實上所強制地經過電池室在電流不足情形中會出現最小（殘餘） V^{+4} 量，或反之亦然；在電流超過之情形中，會發生 V^{+3} 開始還原成 V^{+2} ，使得在離開最後電池室之電解質中微量之 V^{+2} 會和 V^{+3} 一齊出現。

陽極具有低氧超電勢之電催化劑表面來促成氧析出，而總之可在陽極極化及氧排放之條件下耐得酸性電解質。

例如，陽極可以是圓棒閥型金屬，可耐得陽極衝擊，諸如鈦、鉭或其合金，提供有氧排放電催化劑之非鈍化活性塗層。

塗層可以具有混合氧化物或至少具有一種貴金屬，諸如銥、銱及鈳之氧化物混合物，及具有至少一種閥型金屬諸如鈦、鉭及銱。活性塗層替代性地可包含貴金屬塗層諸如散置在導電氧化物基體（conductive oxide matrix）之鉑、銥或銱或相同金屬。

五、發明說明（7）

在提供有一般機械攪拌裝置之溶解槽中，離開最後電池室之電解質溶液接觸細微（粉末）形式之化學計量比例之固體五氧化二釩（依在還原電解質溶液中所含之 V^{+3} (V^{+2}) 量），以研磨及 / 或篩選固體之五氧化二釩，使得導入粒子具有不大於 100 微米之最大尺寸。

於貯槽中回收傾析或過濾之溶液，而任何未溶解之五氧化二釩微粒可再循環回到溶解槽內。

如此之高含量溶液大致含 V^{+4} 狀態之釩，雖然很少量以 V^{+5} 存在之未溶解之釩。

最普通及最佳的酸，是硫酸、及水，被添加到高含量之釩及過濾之電解質溶液，以保持特定莫耳濃度及電解質溶液。當然，釩之莫耳含量愈高，電解質之功率 / 總容積的比值愈高，然而，溶液在臨界溫度條件下之穩定性的問題，會在相當高莫耳濃度時遭遇。最佳地，在硫酸溶液之情形中，釩之莫耳濃度含量範圍在 2 至 5 莫耳濃度。

溶液以泵打回到串聯電池室之第一電池室中的入口，經 V^{+4} (及任何 V^{+5} 之殘餘) 之電化學還原成 V^{+3} ，而甚至成 V^{+2} 。

電解質製造設備之生產，是含約相同量之 V^{+3} 及 V^{+4} 的溶液，其可在串聯電池室其中之一電池室的出口處排放再循環溶液之主要流線。

陽極表面之大到不成比例之電流密度使得大量之氧析出及相對應地少數 V^{+3} 氧化成 V^{+4} ，其為一種令人驚奇地用以

五、發明說明（8）

足夠保持加工過程之總效率大於可接收程度的條件；而且也認為在釩酸性電解質製備之任何加工過程之總經濟結算，其電能量成本佔很微小之比重。

在實施例之替代方案中可以利用包括在圓棒陽極及環包之圓柱陰極之間之屏篩或甚至微孔性分離器以增加效率。

屏篩或微孔性分離器產生有效的限制，在使在電解質中以浮力來上升之氧氣泡，因為其等繼續地生出及離開陽極表面，而如此使得在屏篩及陰極間之空間中所包含電解質主體的對流運動達最小，而進一步減少所還原釩離子(V^{+3})漂移及最後到達陽極之能力。

最有效微孔性分離器，可以是多孔性玻璃管，其底部封閉而包圍圓棒陽極（在本案情形中係自頂部來進入電池室），因而所析出氧氣泡一旦到達電解質之表面，可立即經通風口以自電池室中排放出去。替代性地，適當微孔性分離器可以是約 1 毫米厚度之聚丙二醇纖維(poly propylene fiber)之毛氈。

附圖之簡單說明

第 1 圖說明根據本發明用於自固體之 V_2O_5 進料來製備釩電解質溶液的設備；

第 2 圖是本發明之釩還原電池室的橫剖面圖；

第 3 圖是釩還原電池室實施例替代方案之橫剖面圖；及

第 4 圖是全部釩流氧化還原電池系統之基本示意圖，包括本發明在正電解質之電路中用於重新平衡作用的釩還原

五、發明說明（9）

電池室。

發明較佳實施例之詳細說明

參照第 1 圖之功能示意圖，根據本發明之鈳電解質製備設備，是由複數電解質鈳還原電池室 C1、C2、C3、...C6 以重力式串聯地連接，且其由適當直流(DC)供給 R1 以電氣串聯方式來供給電力。

離開串聯之最後一個電池室 C6 之溶液，被收集在具有攪拌裝置 S1 之溶解槽，T1。

五氧化二鈳以適當量藉由習用例之供料漏斗及利用馬達驅動以控制供料之機械來導入溶解槽 T1 內。

高鈳量之溶液，其最後地包含未溶解之五氧化二鈳殘餘固體微粒，可經由其液面排放口之高於溶解槽 T1 而流出，而且在沈澱槽 T2 中被傾析。

泵 P2 循環最後回到溶解槽 T1 之五氧化二鈳分離殘留的固體微粒，並在澄清槽 T2 之底部收集。

高鈳量及過濾溶液最後被收集在儲槽 T3。

在儲槽 T3 中所收集之高鈳量溶液，大致包含在 V^{+4} 狀態之鈳。含量對應出現在流出串聯之最後一個還原電池室 C6 之電化學還原溶液中及已溶解及已還原 V^{+5} 之還原量，與 V^{+3} 及最後地 V^{+2} 之和相等。事實上，殘留未反應量 V^{+5} 也可在 T3 中所被收集，如此高鈳量溶液之 V^{+4} 亦一起出現。

在已添加酸，通常相當量 H_2SO_4 及水 H_2O 來保持鈳電解質溶液之在一期望莫耳濃度後，溶液以泵 P1 來連續地循

五、發明說明 (10)

環經過串聯之釩還原電解池。

因此，進入第一還原電池室 C1 之釩電解質溶液大致含 V^{+4} 及可能地為 V^{+5} 殘留量。

在還原電池室 C1、C2、C3...C6 之負電極(陰極)處，主反應是：



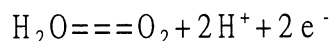
如果具有+5 氧化狀態之釩出現，另一反應是：



在負電極處沒有其他反應。氫析出(熱力學上傾向之半電池室反應)不會發生，因為碳毛氈電極具有很高氫過電壓，而且在陰極表面之有效電流密度保持在充分低值。

在正電極處，理論上主反應必需是所出現具有較低氧化狀態(+4、+3、+2)之任何釩離子被氧化成五氧化二釩(熱力學上傾向之半電池室反應)。

事實上，接近陽極表面之釩離子將立即氧化成 V^{+5} ，如此任何低氧化狀態之釩離子最後將漂移及擴散到陽極去。然而，因為鄰近正電極之釩離子轉換成 V^{+5} (被消耗掉)，所以陽極半電池室反應將開始受到其他唯一的半電池反應愈來愈多的支持，即氧氣根據下述反應之釋出及所結果的析出：



在本發明之非對稱電池室中，沒有排除實際上釩之氧化如在使用離子交換膜及含陰極電解質之釩及支援酸陽極電

五、發明說明 (11)

解液之分離電路的習用系統。實際上，可以到達電池室之陽極表面的釩離子，將立即地氧化成 V^{+5} 。

然而，所產生之電極電流密度使得陽極處在很高電流密度中工作，其高於釩離子在電解質溶液中往陽極表面之漂移及擴散過程的數量大小所支援，係為特別地不成比例。結果，在陽極表面上促成大量之氧氣析出，而且氧氣泡劇烈地析出而出現產生 V^{+3} 離子漂移到陽極之"機械"障礙。

藉由使用屏篩或可滲透(微孔性)隔膜來限定氧氣泡群靠近陰極可大幅地提昇對陰極所還原釩離子擴散到陽極的介入阻礙，且因而防止了在氣體限定屏篩及高量還原釩離子之陰極表面間的空間所包含之電解質群域中所引起之強烈對流移動。

低氧過電壓陽極之使用僅促成氧之析出。

當使用相當緊密的微孔性分離器來替代更可滲透屏篩或隔膜時，總感應效率明顯地增加，然而，電池室電壓也增加。因此，只要能量消耗和電流及電壓之乘積成比例，可以找出其最佳折衷點。

已發現欲確保感應效率超過 40%，可容易地以陰極/陽極電流比約 5 來達成；而且以增加電流/電壓之比達 20，則效率可到達 80%而甚至更高水準。使用氣體限定屏篩及更甚地以使用相當緊密微孔性分離器來獲得數字之明顯提昇。

在溶解槽 T1 中，電解還原釩電解質溶液中所含 V^{+3} 和固

五、發明說明 (12)

體五氧化二釩 V_2O_5 (或釩酸鉍) 來反應，而根據下述反應來將其還原成 V^{+4} ：

$(V^{+5} + V^{+3} == 2V^{+4})$ 或更精確地

$V_2O_5 + 2V^{+3} + 2H^+ == 4VO^{+2} + H_2O(1)$

及 (如果 V^{+2} 也出現)

$(2V^{+5} + V^{+2} == 3V^{+4})$ 或更精確地

$V_2O_5 + V^{+2} + 4H^+ == 3VO^{+2} + 2H_2O$

根據本發明之非對稱電池室的交叉作用 (crossaction)，使用在本發明之釩電解質製備設備，如第 2 圖所示。

第 2 圖所示實驗室測試電池室包含：圓柱管狀體 1，通常是金屬；插塞 2，化學性耐電解質之非導電性耐酸塑膠諸如 PVC，封閉在管狀體的底部；在管狀體 1 之下部具有入口 3，及上溢流口 4。

由具有數厘米厚度之碳毛氈 5 所構成圓柱形陰極可配置在及適當地錨定在管 1 之內圓柱表面。毛氈陰極可提供有用於 DC 電源電路之電池室的電氣連接之適當端子 6。

第 2 圖所示實驗室測試電池室中，陰極之內圓柱表面面積具有約 50 毫米直徑及高度接觸電解質溶液約 250mm。

陽極 7 是具有 6.3mm (1/4 英吋) 直徑之鈦圓棒，具有鈦及鉍之混合氧化物的塗層，而且浸在電解質內之長度約 250 毫米。

塗層鈦圓棒陽極 7 沿著圓柱形碳毛氈陰極之軸線來配置。

五、發明說明（13）

在如此所定實驗室電池室中，碳毛氈陰極之突起之面積約 353 厘米平方，而鈦圓棒陽極表面約 47 厘米平方。

以強制性電流通過 7A 之電池室，在鈦陽極表面之電流密度約具有 $0.1485\text{A}/\text{cm}^2=1500\text{A}/\text{m}^2$ ，而且碳毛氈之突起之面積的電流密度具有 $0.022\text{A}/\text{cm}^2=220\text{A}/\text{m}^2$ 。然而，由於碳纖維毛氈形式之陰極的開放及立即滲透形態，在碳上之實際或有效之陰極電流密度依估計比較在碳毛氈陰極之幾何突起之圓柱面積上所計算電流密度以 2 至 10 倍小於。

第 3 圖所示是根據替代性實施例之鈦還原電池室的交互作用。

唯一差異的是以流體滲透屏篩或隔膜或微孔性分離器出現來呈現，其插置在圓柱陰極表面及同軸配置圓棒陽極間而界定在圓棒陽極 7 周圍之空間，其中大致保持繼續生出及最後脫離陽極表面之浮出氧氣泡限制在周圍電解質內。

屏篩隔膜 8 在接近其中產生 V^{+4} 變成 V^{+3} 而最後 V^{+2} 之在期望還原的陰極表面處，大致防止了在電解質群域內感應強烈之對流移動。

具有小而密緻且均勻分佈孔隙之塑膠管可以作為令人滿意之氣泡限制屏篩，然而，氧氣泡限制屏篩 8，其替代性也可以是耐用材料，諸如例如鈦線網或塑膠纖維織品的細網。更佳地是，氣體限制屏篩 8 可以為多孔性或微多孔性管體，例如多孔性玻璃管或諸如燒結後鈦之耐金屬微粒管。

五、發明說明（14）

實例

具有內徑 8 公分之 1/2 公升玻璃燒杯以用來證明本發明技術之有效性。

具有約 6 毫米(1/4 英吋)厚度之碳毛氈放置在燒杯的內壁，而且電氣連接到 DC 電源供給之負極。

具有約 6 毫米(1/4 英吋)外徑之 $\text{IrO}_x\text{-ZrO}_y$ 混合氧化物塗層鈦圓棒，沿著燒杯之幾何軸線來垂直地定位，而且電氣地連接到 DC 電源供給之正極。

在突起之陰極面積及陽極面積間之比值約 10.7。

約 1 毫米厚度之聚乙烯氈來形成圓管形狀，底部封閉，具有約 12 毫米內直徑且放置在燒杯內，同心圓地在塗層鈦圓棒陽極周圍。

燒杯充填 5 莫耳硫酸溶液 473 毫升，及五氧化二釩粉末 90.9 公克(0.5 摩爾)，混合物之總體積是 0.51。

理論上，需要 26.8Ah(安培小時)以自氧化+5 狀態成為氧化+4 狀態還原 1 莫耳之釩。

混合物以電磁攪拌器來攪拌，且黃色粉末之五氧化二釩大致數天不溶解。

接通 DC 之電源供給且調整其輸出之電壓且強制 8A(安培)之 DC 電流流經電池室。正電極(陽極)電流密度約 5013A/m^2 ，而在碳毛氈之突起之面積上的負電極(陰極)電流密度約 468A/m^2 。

電池室電壓大致保持固定在約 3.8-4.0 伏特。

五、發明說明 (15)

懸浮體以電磁攪拌器輕微地攪拌，而且在通過電流 5.26 小時之後，黃色粉末似乎可完全地溶解。

如此所獲得之藍色溶液經分析而發現含有釩 (2 克分子溶液) 2 莫耳而釩之氧化狀態為 +3.55。

其過程之感應 (電流) 效率預估為 92.28%。

用降低之電流 5A 來重覆測試，而所需要時間為 9.87 小時。感應 (電流) 效率已降低到約 78.74%，但是所具有電池室電壓約 2.8V。

以薄聚乙炔織布來替代毛氈，電流效率減小到約 47%，如沒有任何可滲透限制元素，則到約 20~25%。

即使不是在最佳實驗室設定測試條件 (具有攪拌之玻璃燒杯) 中，所產生之釩電解質具每公升之電力消耗在 0.2 至 0.5kWh (仟瓦小時) 左右，表示其在製備釩電解質之總經濟結算中為很低的成本數字。

為有效率地及便宜地修改酸性電解質溶液中所分解釩含量之氧化狀態，本發明之非對稱釩電解池的能力，獲得本發明之相當簡單及低成本、可大致未微細分之非對稱電池室，可理想地適用於重新平衡作業中之電池之正及負釩電解質的充電狀態，而不用於氧化還原電池設備沒有使用條件中其實施昂貴及耗時過程，每次到達電池所不再可容許之不平衡。

為了更理解在操作釩電池能量儲存系統可能發生問題之性質，對於簡單回應導致累積明顯不平衡之主要機構應會

五、發明說明 (16)

有幫助。

理論上，假設在鈎氧化還原電池之充電及放電期間所發生唯一過程為電化學氧化及鈎之還原，而且沒有其也副反應正在發生，則鈎電池充電及放電之過程係對稱之過程。

在充電期間，流經電池之電流使得在正電解質隔間內之 V^{+4} 氧化成 V^{+5} ，而且同時及同速率地在負電解質隔間內使得 V^{+3} 成為 V^{+2} 。相對氧化及還原反應在放電期間係發生在正及負電解質隔間。

不幸地，實際上情形並不同。

鈎之電化學氧化及還原不是唯一正在發生之過程。下述副反應可能在作業之臨界條件下發生：

- 1) 在負電極處氫氣之電化學析出；
- 2) 在正電極處氧氣之電化學析出(*)；
- 3) V^{+2} 化學氧化成 V^{+3} ；
- 4) V^{+5} 化學還原成 V^{+4} 。

(*)如果正電極是由碳製成，則氧之析出局部地或全部由二氧化碳之析出來取代。

一旦到達充電 100% 狀態時，反應 1) 及 2) 變成唯一之反應。實際上，在正隔間之電解質中出現之全部 V^{+4} 氧化成 V^{+5} 後，在可支援電流之正極上唯一反應是氧之析出(或二氧化碳)。同樣地，當在正隔間之電解質中所出現全部 V^{+3} 還原成 V^{+2} 時，可支援電流之負極上唯一反應是氫之析出。當充電狀態變成高於 90% 時，在電池充電雖然在很小量

五、發明說明 (17)

之期間，這些反應將開始發生。

在釩氧化或還原時之電壓隨所產生種類及所消耗種類間之比值比例地遞增(Nernst 方程式)，因此，在充電之高狀態時，電池室電壓上升到約 1.5 伏特之氫及氧(水電解)析出的電壓。如果充電以過度高速率(電流)來發生，在電池放電雖然相當小量期間反應 1 及 2)也發生。

因為電流密度接近極限電流，所以氫及氧之析出開始發生為副(寄生)電極反應。

極限電流是在電極表面上釩之氧化或還原速率等於釩離子自電解質之群域經空乏層來擴散到電極表面的電流。

反應 3)之 V^{+2} 氧化成 V^{+3} 是在釩電池作業期間最常再發生之副反應。 V^{+2} 在空氣出現時立即氧化成 V^{+3} 。因此，除非可嚴密地防止大氣空氣接觸負電解質(以氮氣阻斷或以蠟來覆蓋電解質之表面)，否則此副反應將立即發生。

因為上述副反應，在電池作業經許多循環後，對稱會開始明顯地喪失。

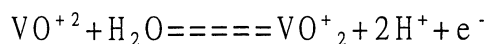
電解質變成不平衡之另一原因，是因為所使用隔膜不是完美之分離器。陰離子隔膜也無可避免地受到小數量正離子(H^+ 及 V^{+n})所滲透。

陽離子隔膜通常較佳地為電池之電池室分離器，因為比較陰離子隔膜時，其有更高耐機械及化學性。

事實上，陽離子隔膜主要地可滲透氫離子(H^+ 之擴散速率十分高於釩離子)。

五、發明說明（18）

在電池充電期間，在正隔間內根據下述反應所產生氫離子：



立即和少數較不流動釩離子一起經由隔膜來遷移到負隔間。

釩離子之漂移將使得在負隔間內所出現相對應量之還原釩離子來氧化 (V^{+3} 及 V^{+2})，但是過程沒有完全地可逆，因為不同氧化狀態之釩離子自己不同地配位溶劑分子（水、硫酸），而且在隔膜之陽離子交換樹脂中具有不同之流動性。事實上，在後續放電階段期間，在相反方向中通過隔膜之釩離子數量將不完全地等同於在充電階段期間已經漂移的數量。

在電極間累積之不平衡將造成許多問題，其中：

- 1) 電池容量（照電解質之 kWh/liter（仟瓦小時 / 公升））比例地遞減；
- 2) 在充電期間，兩種電解質中其一可變成完全地充電，而另一種則保持局部未充電。

實際上，尤其通常不完美之小電池自負隔間來消除空氣，在正隔間內之釩離子可完全地氧化成 V^{+5} ，而在負隔間內保持相當量之 V^{+3} 。本情形十分重要，因為如果在個別電解質內沒有小心地控制氧化狀態，但僅量測開路電壓，則充電將繼續到達 V^{+4} 完全氧化成 V^{+5} 之點。本情形中，在碳電極上氧之大量析出將氧化及損壞電極。

五、發明說明（19）

根據普通情形，在數次之充電及放電循環後，兩種電解質（負及正）混合，量測氧化狀態，如果發現不同於+3.5，則化學性地調整到+3.5。

事實上，當停止電池及混合電解質在一起時，總是發現釩氧化狀態高於+3.5（主要地因為副反應 3 之優勢作用的影響）。

電解質係以添加還原劑（草酸、亞硫酸鹽等）來重新調整到+3.5之釩氧化狀態。

然後，相當量之能量必需消耗來使得系統回到零充電之狀態（在負電解質內之 V^{+3} 及在正電解質內之 V^{+4} ）。

週期地所消耗能量之量表示能量儲存過程之淨損失。

根據本發明之架構，此不可忽略之損失可以在負或更佳地在正電解質電路中，以安裝本發明之很小型釩還原非對稱電池室而大幅地降低，如第 4 圖之示意圖所示。

如圖示，正電解質可全部地或部份地循環（在後者情形中例如使用可調整三通閥或以任何裝置）通過很小型非對稱還原電池室來氧化還原。

電池室氧化還原可根據需要而連續地或斷續地來作業，以便保持非對稱電釩氧化狀態構造。

因為此輔助還原電池室氧化還原之出現所提供的可能性，所以混合兩種電解質在一起、調整氧化狀態到約+3.5 且使得電池預先充電以便回復零充電之狀態的需求，可以消除或僅在例外地需要才實施。

五、發明說明（20）

符號之說明

C1 ~ C6	電解質釩還原電池室
T1	溶解槽
S1	攪拌裝置
T2	澄清槽
T3	儲槽
1	圓柱管狀體
2	插塞
3	流入口
4	上溢流口
5	碳毛氈
6	端子
7	陽極
8	微孔性分離器
8	屏節隔膜

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

使用非對稱鈮還原電池之鈮電解質的製備方法，及
使用非對稱鈮還原電池以重新平衡作業中之鈮氧化
還原電池的電解質之充電狀態

一種自固體五氧化二鈮進料到電解質溶液以製造包含 V^{+3} 及 V^{+4} 在一期望濃度之酸性鈮電解質溶液，以使得電解質溶液循環通過串聯之複數電解池，在酸性電解質溶液中之所溶解鈮之至少一部份依電化學還原成為 V^{+3} 狀態；使得自該電解質電池所流出之電解質溶液中如此所還原的鈮含量和以化學計數量比例之五氧化二鈮反應，而獲得含大致為 V^{+4} 之鈮的電解質溶液；添加酸及水以保持該溶液在特定之莫耳濃度；及連續地使得電解質溶液循環通過串聯之電解池，同時排放在該串聯電池室其中之一的出口處所生產包含 V^{+3} 及 V^{+4} 在一期望濃度下之電解質溶液。

各電池室係不對稱地個別具有表面形態、幾何形狀及相互配置，使得在陽極表面上建立電流密度以 5 至 20 倍大於在突起的陰極表面上之電流密度，而且於陽極處析出氧。

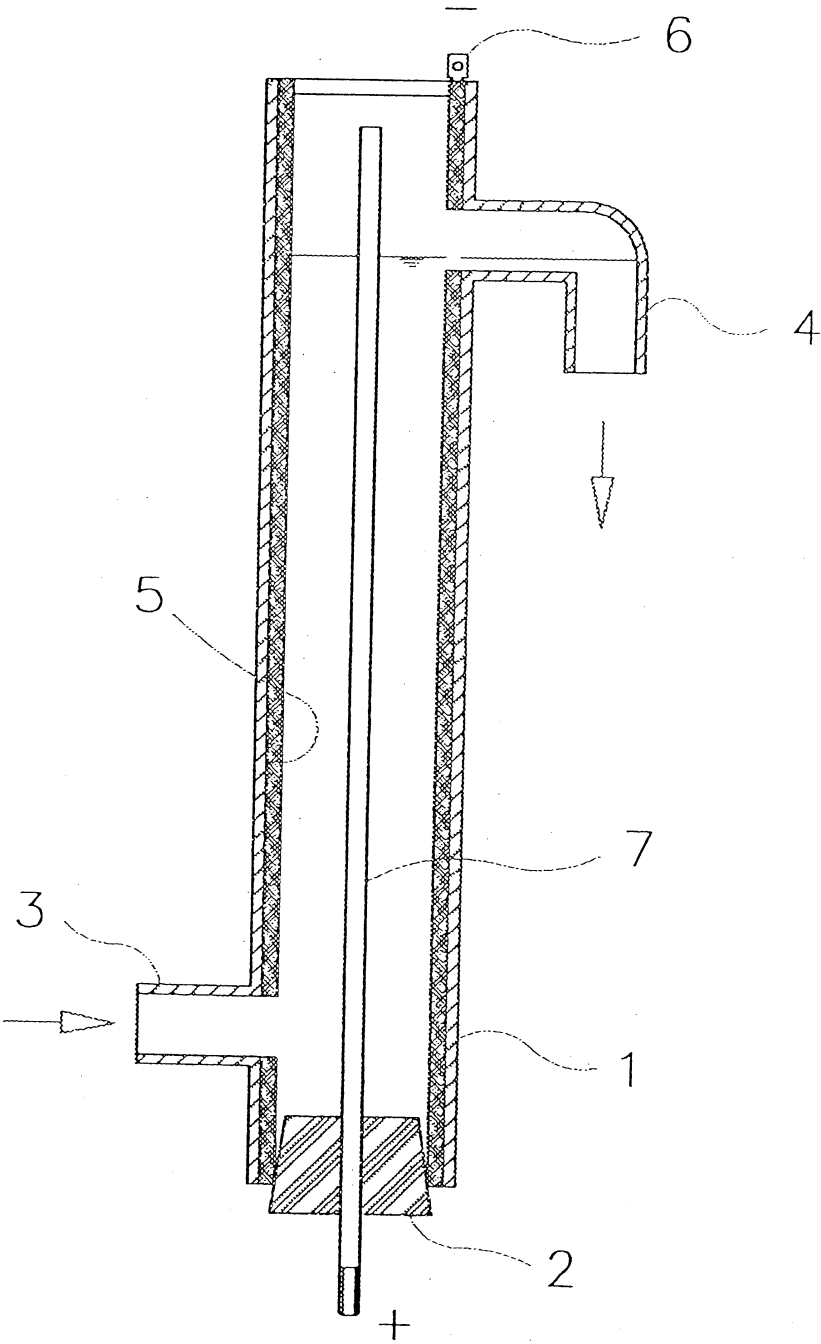
本態樣之一種不對稱電池可以使用在工作電池之正及負電解質其中之一的電路，用於重新平衡其鈮含量之個別氧化狀態。

四、英文發明摘要 (發明之名稱: Vanadium electrolyte preparation using) asymmetric vanadium reduction cells and use of an asymmetric vanadium reduction cell for rebalancing the state of charge of the electrolytes of an operating vanadium redox battery

An acid vanadium electrolyte solution containing V^{+3} and V^{+4} in a desired concentration ratio from solid vanadium pentoxide fed into the electrolyte solution, is produced by electrochemically reducing at least partly of the dissolved vanadium in the acid electrolyte solution by circulating the electrolyte solution through a plurality of electrolytic cells in cascade to at least partly to a V^{+3} state; reacting the so reduced vanadium content in electrolyte solution outlet from the last of said electrolytic cells with a stoichiometric quantity of vanadium pentoxide obtaining an electrolyte solution containing vanadium substantially in a V^{+4} ; adding acid and water to maintain certain molarity of the solution; and continuously recycling the electrolyte solution through the cascade of electrolytic cells while bleeding a stream of yielded electrolyte solution containing V^{+3} and V^{+4} in the desired concentrations at the exit of one of the cells of said cascade.

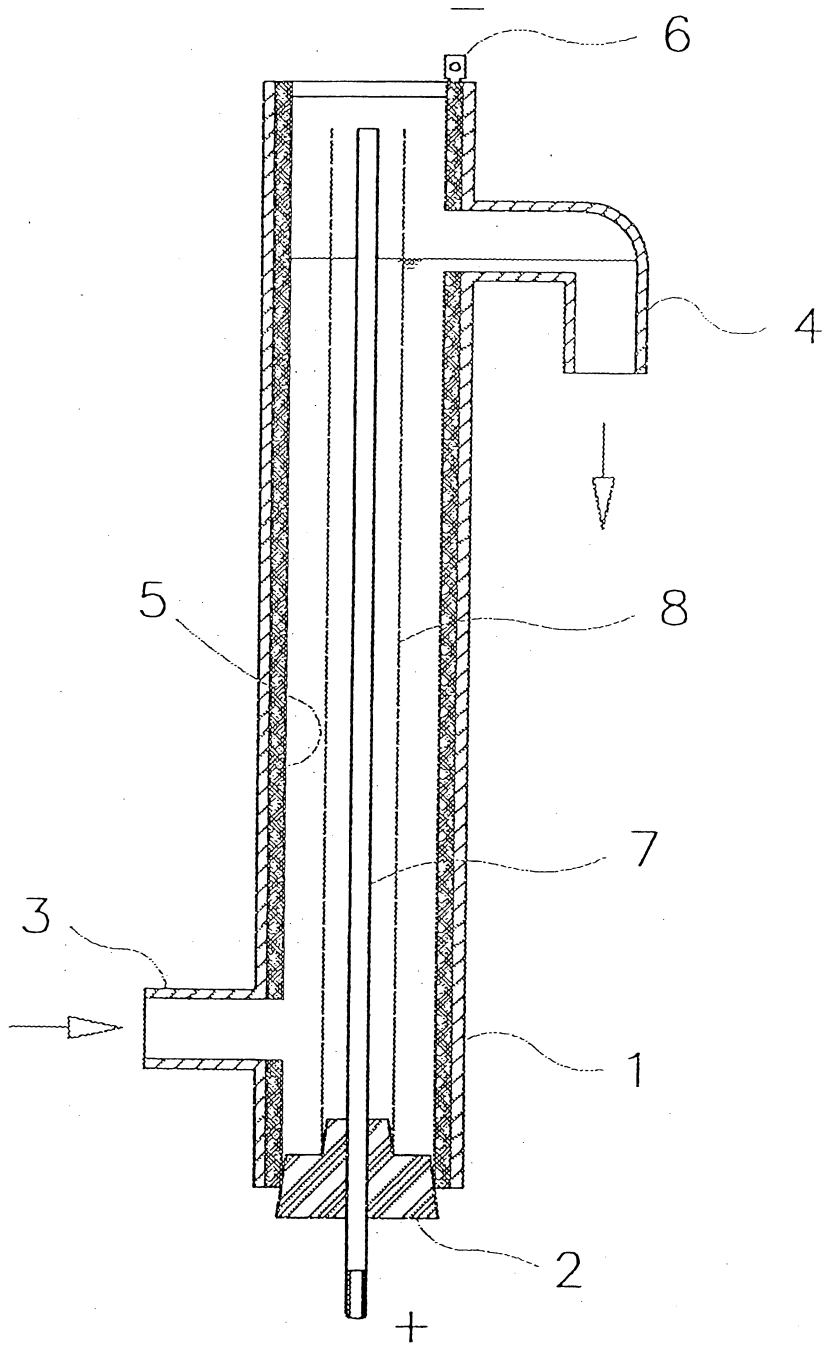
Each cell is highly asymmetric, having a cathode and an anode with respective surface morphologies, geometry and mutual disposition such to establish on the anode surface a current density from 5 to 20 times grater than the current density on the projected cathode surface and evolve oxygen at the anode.

An asymmetric cell of this type may be used in the circuit of one of the positive and negative electrolytes of a working battery for rebalancing the respective states of oxidation of their vanadium content.

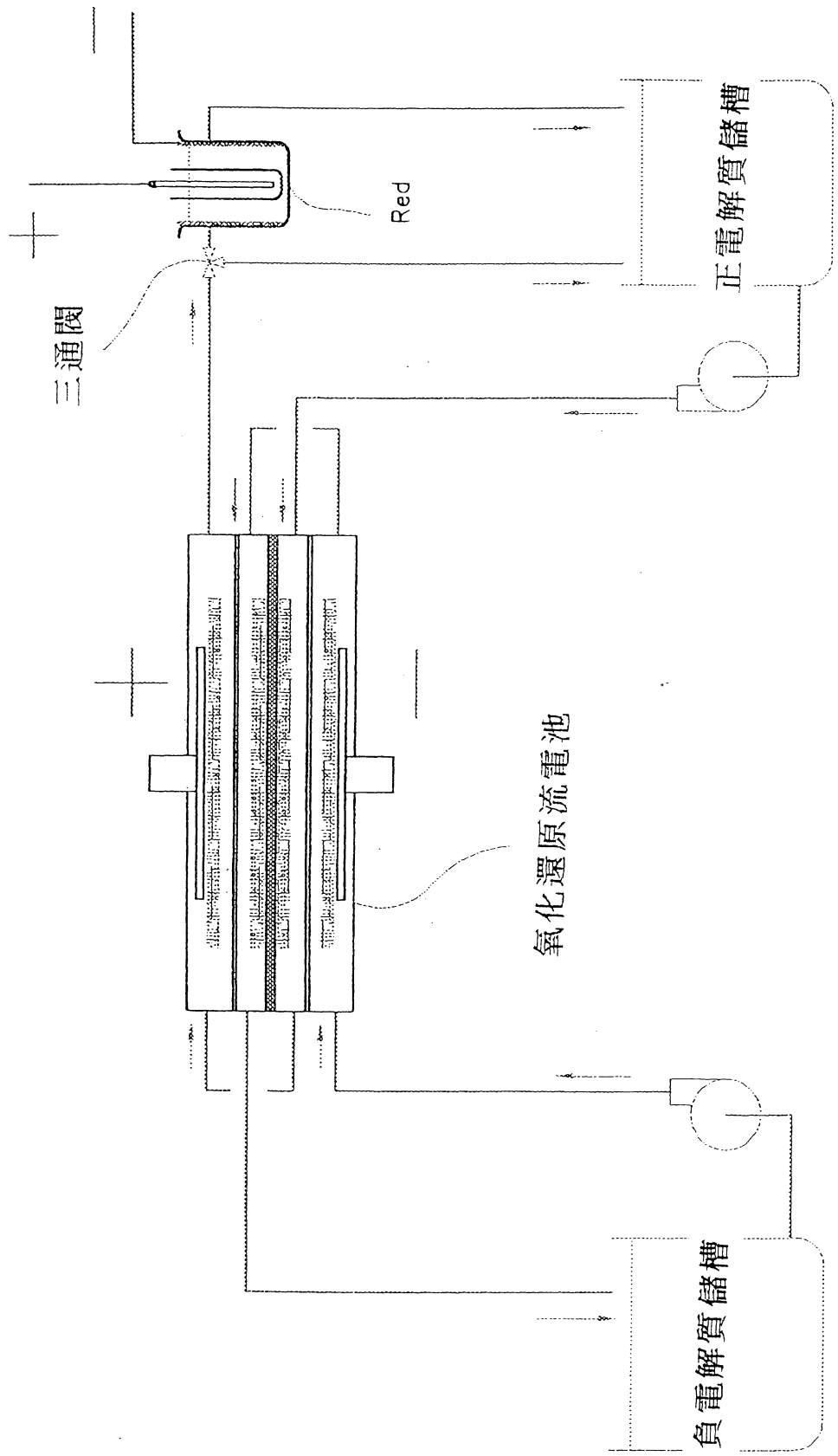


第 2 圖

3/4



第 3 圖



第 4 圖

公告本

申請日期	90. 8. 1
案 號	90118754
類 別	H01M 8/68, 8/8, 8/20



531934

(以上各欄由本局填註)

發明 專利說明書 (92年2月修正) 新型

一、發明 名稱	中 文	使用非對稱釩還原電池之釩電解質的製備方法，及使用非對稱釩還原電池以重新平衡作業中之釩氧化還原電池的電解質之充電狀態
	英 文	Vanadium electrolyte preparation using asymmetric vanadium reduction cells and use of an asymmetric vanadium reduction cell for rebalancing the state of charge of the electrolytes of an operating vanadium redox battery
二、發明 創作人	姓 名	1. 布羅曼貝瑞麥可(BROMAN Barry Michael) 2. 皮利葛瑞亞伯托(PELLEGRI Alberto)
	國 籍	1. 美國 2. 義大利
	住、居所	1. 美國華盛頓州 98033 克科地東北第 105 道 4325 號 2. 義大利吉米格納加 21010 費利什維路 47/C 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	松鼠控股公司 Squirrel Holdings Ltd.
	國 籍	英屬開曼群島
	住、居所 (事務所)	英屬開曼群島大開曼喬治城 268 號 郵政信箱諾瓦史科堤亞大廈銀行
	代 表 人 姓 名	普雷西度 M.史帕山特 (Placido M. Spaziante)

六、申請專利範圍

第 90118754 號「使用非對稱鈮還原電池之鈮電解質的製備方法，及使用非對稱鈮還原電池以重新平衡作業中之鈮氧化還原電池的電解質之充電狀態」專利案

(92 年 2 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種製造酸性鈮電解質溶液之方法，其係由進料之固體的五氧化二鈮到電解質溶液，以獲得 V^{+3} 及 V^{+4} 含量在期望濃度比例之電解質溶液，包含下列步驟：
 - (1) 藉由電解質溶液之循環經過串聯之複數電解池，以逐級（池）地使得部份溶解在酸性電解質溶液中之鈮依電化學上還原為至少 V^{+3} 或更低之氧化狀態；
 - (2) 其含如此還原之鈮，且由該最後一級（池）電解以池計所流出之電解質溶液和化學計量比例之五氧化二鈮反應而獲得含有氧化狀態大致在 V^{+4} 之鈮的電解質溶液；
 - (3) 添加酸及水來保持溶液在特定的莫耳濃度；
 - (4) 連續地使電解質溶液循環通過串聯之電解池（級）；同時在該串聯電解池其中之一的出口處，排放產得之 V^{+3} 及 V^{+4} 含量在一期望濃度的電解質溶液；及
 - (5) 各電解池可個別具有其表面形態、幾何形狀及相

六、申請專利範圍

互配置之陰極及陽極，使得在陽極表面上建立電流密度以 5 至 20 倍大於在突起的陰極表面上之電流密度，而且於陽極處析出氧。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電解質溶液是硫酸溶液，而且鈮之莫耳數在 1 至 5 之間。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該突起的陰極表面上所包含電流密度在 100 及 300A/m^2 之間，而在該陽極表面上所包含電流密度在 1000 及 8000A/m^2 之間。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該二氧化鈮係呈粉末狀且其微粒尺寸不大於 100 微米。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在已還原的鈮電解質溶液和以化學計量比例之五氧化二鈮反應之後，其溶液可由分離任何殘留且未溶解的五氧化二鈮微粒而得。
6. 一種製備鈮電解質溶液之設備，其溶液係自固體的五氧化二鈮進料來製備其 V^{+3} 及 V^{+4} 在一期望濃度之溶液，包含：
 - (1) 複數之鈮還原電解池，以重力串聯方式連接 且其電力供應來自於調整後之串聯直流電源；
 - (2) 溶解槽，收集自該串聯電解池之最後一池(級)所流出之已還原的電解質溶液，其具有機械式攪拌裝置及進給機構來控制粉末的五氧化二鈮之進料

六、申請專利範圍

量；

- (3) 沈澱裝置，用於自該溶解槽所外流之高含量鈳溶液中分離出殘留的五氧化二鈳固體微粒；
- (4) 緩衝裝置，用於添加硫酸及水到高含量之鈳溶液來保持該溶液在特定之莫耳濃度；
- (5) 泵裝置，用於使得該電解質溶液循環通過串聯之鈳還原電解池；
- (6) 龍頭裝置 (tap means)，用於排放在該串聯電解池其中之一電解池的出口處所產得之在一期望濃度之 V^{+3} 及 V^{+3} 的電解質溶液；
- (7) 每一電解池，分別具有其表面形態、幾何形狀及相互配置之陰極及陽極，使得在其陽極表面上建立電流密度以 5 至 20 倍大於在該突起的陰極表面上之電流密度，而且於該陽極處析出氧。
7. 一種電解池，其於使得在酸性鈳電解質溶液中之 V^{+4} 及 / 式 V^{+5} 態之離子還原成 V^{+3} 及 / 或 V^{+2} ，其分別具有表面形態、幾何形狀及相互配置之陰極及陽極，使得在該陽極表面上建立電流密度以 5 至 20 倍大於在該突起的陰極表面上之電流密度，而且於該陽極處析出氧。
8. 如申請專利範圍第 7 項之電解池，其係由非導電性且耐酸性材料之圓管體所構成且具有流入口及溢流口，包含：

六、申請專利範圍

- (1) 碳毛氈陰極，配置在該圓管體之內圓柱表面上，
可提供用於該電解池電氣連接之端子；
 - (2) 閥狀金屬圓棒陽極，其具有非鈍化電解質之塗層，
被沿著該圓柱碳毛氈陰極之軸線所配置。
9. 如申請專利範圍第 7 項之電解池，其中包括可限制
依浮力上升之氧氣泡於該陽極周圍或鄰近之電解質
可滲透裝置。
 10. 如申請專利範圍第 9 項之電解池，其中該具有可限
制之可滲透裝置，其係屬於由網狀屏篩、織布、毛
氈、多孔性及微孔性之多孔玻璃及燒結體等之群組
所組成，全部材料對該電解質溶液具耐化學性。
 11. 如申請專利範圍第 7 項之電解池，其中該陽極是閥
型金屬並具有銦及鉍或鉛之混合氧化物塗層。
 12. 一種氧化還原狀態重新平衡之方法，係在兩種分離
鈳電解質呈現相對氧化狀態而於全部鈳流氧化還原
電池系統中循環而不須停止運作的情況下，包括使
得於鈳還原電解池中之兩不同電解質之其中一部份
循環，外部地循環到該電池，而且如申請專利範圍
第 7 至 11 項中任一項之電解池所製得；及於所需時
間下，強制地使電流通過該電解池，在該兩種電解
質流氧化還原電池系統中以重新建立鈳含量氧化狀
態之平衡。
 13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該電解質是在
該電池之正電極隔間內循環之正電解質。