



(21)申請案號：109143401

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl. : H01M4/131 (2010.01)

H01M4/94 (2006.01)

(30)優先權：2019/12/09 美國

62/945,729

(71)申請人：南韓商標準能量股份有限公司 (南韓) STANDARD ENERGY CO., LTD. (KR)
南韓(72)發明人：李東泳 LEE, DONGYOUNG (KR)；金富基 KIM, BUGI (KR)；金東欣 KIM,
DONGHEUN (KR)；朴相炫 PARK, SANGHYUN (KR)；崔康永 CHOE,
KANGYEONG (KR)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：80 項 圖式數：5 共 61 頁

(54)名稱

密封氧化還原電池

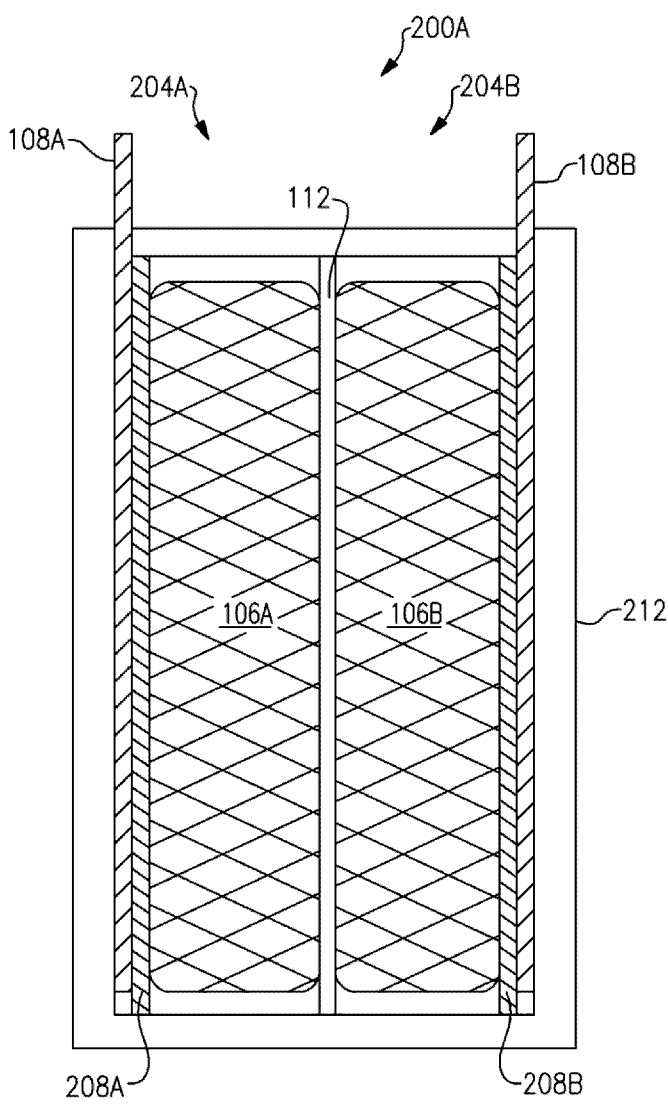
(57)摘要

所揭露技術大體上是關於能量儲存裝置，且更特定言之，是關於氧化還原電池。在一個態樣中，氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原電池另外包括分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器的離子交換膜。第一半電池、第二半電池以及離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

The disclosed technology generally relates to energy storage devices, and more particularly to redox batteries. In one aspect, a redox battery comprises a first half cell and a second half cell. The first half cell comprises a positive electrolyte reservoir comprising a first electrolyte contacting a positive electrode and has dissolved therein a first redox couple configured to undergo a first redox half reaction. The second half cell comprises a negative electrolyte reservoir comprising a second electrolyte contacting a negative electrode and has dissolved therein a second redox couple configured to undergo a second redox half reaction. The redox battery additionally comprises an ion exchange membrane separating the positive electrolyte reservoir and the negative electrolyte reservoir. The first half cell, the second half cell and the ion exchange membrane define a redox battery cell that is sealed in a casing.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 106A:正電解質儲集器
 - 106B:負電解質儲集器
 - 108A:正集電器
 - 108B:負集電器
 - 112:離子交換膜
 - 200A:密封氧化還原電池
 - 204A:第一半電池
 - 204B:第二半電池
 - 208A、208B:雙極板
 - 212:殼體



【圖2A】



202139502

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 密封氧化還原電池**【英文發明名稱】** SEALED REDOX BATTERY

【中文】所揭露技術大體上是關於能量儲存裝置，且更特定言之，是關於氧化還原電池。在一個態樣中，氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原電池另外包括分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器的離子交換膜。第一半電池、第二半電池以及離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【英文】 The disclosed technology generally relates to energy storage devices, and more particularly to redox batteries. In one aspect, a redox battery comprises a first half cell and a second half cell. The first half cell comprises a positive electrolyte reservoir comprising a first electrolyte contacting a positive electrode and has dissolved therein a first redox couple configured to undergo a first redox half reaction. The second half cell comprises a negative electrolyte reservoir comprising a second electrolyte contacting a negative electrode and has dissolved therein a second redox couple configured to undergo a second redox half reaction. The redox battery additionally comprises an ion exchange

membrane separating the positive electrolyte reservoir and the negative electrolyte reservoir. The first half cell, the second half cell and the ion exchange membrane define a redox battery cell that is sealed in a casing.

【指定代表圖】圖2A

【代表圖之符號簡單說明】

106A:正電解質儲集器

106B:負電解質儲集器

108A:正集電器

108B:負集電器

112:離子交換膜

200A:密封氧化還原電池

204A:第一半電池

204B:第二半電池

208A、208B:雙極板

212:殼體

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】密封氧化還原電池

【英文發明名稱】SEALED REDOX BATTERY

【技術領域】

【0001】 所揭露技術大體上是關於能量儲存裝置，且更特定言之，是關於密封氧化還原電池。

以引用任何優先權申請案的方式併入

【0002】 如本申請案所申請的申請案資料表單中確定國外或國內優先技術方案的任何及所有申請案均以引用的方式併入本文中。

【0003】 本申請案根據 2019 年 12 月 9 日主張申請的名稱為「封閉式微流氧化還原電池（ENCLOSED MICROFLUIDIC REDOX BATTERY）」的美國臨時專利申請案第 62/945,729 號的優先權，所述申請案的內容在此明確地以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

【0004】 伴隨全球暖化的全球經濟增長繼續使得對基於可再生能源（例如太陽能及風能）的可再生及可持續能量系統的需求的緊急程度增大。為了增強光柵網路的穩定性以抵禦由能量的間歇性供應而引起的波動，能量儲存系統（energy storage system；ESS）的先進技術用於儲存過量的電力，其可在需要時遞送至終端消費者或遞送至電網。尤其，基於電化學能量的 ESS（例如可充電電池或二次電池）可提供具成本效益的且清潔的能量儲存方案。電

化學能量儲存系統的實例包含鋰離子電池、鉛酸電池、鈉硫電池以及氧化還原液流電池。不同的應用需要不同的儲存時間：短期儲存、中期儲存以及長期儲存。不同類型的電化學能量儲存系統具有不同物理特性及/或化學特性。判定電化學能量儲存系統的特定應用的適合性的因素包含投資成本、功率、能量、使用期限、可循環性、效率、可擴展性以及維護成本，僅舉幾例。在選擇及設計適合的電化學儲存系統時權衡競爭因素。

【發明內容】

【0005】 在第一態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池（half cell）及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原電池另外包括分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器的離子交換膜。第一半電池、第二半電池以及離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元（battery cell）。

【0006】 在第二態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原

電池另外包括減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。

【0007】 在第三態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。第一電解質儲集器實質上儲存第一半電池的整個體積的第一電解質，且第二電解質儲集器實質上儲存第二半電池的整個體積的第二電解質。

【0008】 在第四態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原電池組態成使得第一電解質及第二電解質在第一半電池及第二半電池中的各別者內自循環。

【0009】 在第五態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二

氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。正電解質儲集器、負電解質儲集器以及離子交換膜安置在封閉式電池或密封電池中。

【0010】 在第六態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。正電解質儲集器或負電解質儲集器皆不連接至單獨電解質槽。

【0011】 在第七態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。氧化還原電池並不包含用於使第一電解質或第二電解質流動的泵送裝置。

【0012】 在第八態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行

第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。正電解質儲集器更包括並不參與第一氧化還原半反應的正電極，且負電解質儲集器更包括並不參與第二氧化還原半反應的負電極。

【0013】 在第九態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜轉移的情況下進行，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。正電解質儲集器、負電解質儲集器以及分隔件安置在封閉式電池或密封電池中。

【0014】 在第十態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜轉移的情況下進行，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。正電解質儲集器或負電解

質儲集器皆不連接至單獨電解質槽。

【0015】 在第十一態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過分隔件轉移的情況下進行，所述分隔件分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。氧化還原電池並不包含泵送裝置，所述泵送裝置用於使第一電解質流動至正電解質儲集器以及使第一電解質自正電解質儲集器流動或用於使第二電解質流動至負電解質儲集器以及使第二電解質自負電解質儲集器流動。

【0016】 在第十二態樣中，一種氧化還原電池包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對，其中正電解質儲集器更包括並不參與第一氧化還原半反應的正電極。氧化還原電池另外包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對，其中負電解質儲集器更包括並不參與第二氧化還原半反應的負電極。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜轉移的情況下進行，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 為實例氧化還原液流電池的示意圖。

圖 2A 為根據實施例的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 2B 為根據一些實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 2C 為根據一些其他實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 2D 為根據實施例的包括呈圓柱形堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 3A 示意性地示出根據一些實施例的組態成使用管道來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述管道連接在正電解質儲集器與負電極儲集器之間。

圖 3B、圖 3B-1 以及圖 3B-2 示意性地示出根據一些其他實施例的組態成使用離子交換膜來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其形成的一或多個開口。

圖 3C 示意性地示出根據另外一些其他實施例的組態成使用多孔離子交換膜來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。

圖 4 示意性地示出根據實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電解質儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。

圖 5A 至圖 5B 示意性地示出根據實施例的組態成減小或至少

部分地防止正電解質儲集器及負電解質儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。

【實施方式】

【0018】 如上文所論述，在選擇及設計適合的電化學能量儲存系統時針對特定應用權衡的競爭因素包含投資成本、功率、能量、使用期限、可循環性、效率、可擴展性以及維護成本，以及其他。在各種電化學能量儲存系統之中，氧化還原液流電池（redox flow battery；RFB）被認為有希望用於固定能量儲存。RFB 是電化學能量變換裝置，其利用溶解於溶液中的氧化還原物種的氧化還原過程。溶液儲存在外部槽中且在需要時引入至 RFB 單元中。RFB 技術的有利特徵中的一些為：功率及能量的獨立可擴展性、高放電深度（depth of discharge；DOD）以及減小的環境衝擊。此類特徵提供廣泛的操作功率及放電時間，從而使得 RFB 適合於儲存由可再生源產生的電力。

【0019】 圖 1 為實例氧化還原液流電池（RFB）的示意圖。RFB 100 包括電池單元 104。電池單元 104 具有藉由分隔件或離子交換膜 112 分隔開的第一半電池 104A 及第二半電池 104B。第一半電池 104A 包含正電解質儲集器 106A，其中安置有第一電解質或正電解質及正電極，且第二半電池 104B 包含負電解質儲集器 106B，其中安置有第二電解質或負電解質及負電極。正電極電連接至正集電器 108A 且負電極電連接至負集電器 108B。正電解質儲集器 106A 與正電解質槽 116A 流體連通且實體上連接至正電解質槽 116A，且負電解質儲集器 106B 與負電解質槽 116B 流體連通且實

體上連接至負電解質槽 116B。在操作中，使用正電解質泵 128A，正電解質經由出口管道 120A 及入口管道 124B 在正電解質槽 116A 與正電解質儲集器 106A 之間循環，如藉由箭頭展示。類似地，負電解質經由出口管道 120B 及入口管道 124B 在負電解質槽 116B 與負電解質儲集器 106B 之間循環。

【0020】 在一些組態中，多個電池單元 104-1、電池單元 104-2、...、電池單元 104-n 堆疊以形成 RFB 單元 150，其中每一單元以與電池單元 104 類似的方式組態。多個電池單元 104-1、電池單元 104-2、...、電池單元 104-n 包含可彼此流體連通的正電解質儲集器 106A 中的各別者以及可彼此流體連通的負電解質儲集器 106B 中的各別者。正電解質儲集器 106A 中的所連接者繼而與正電解質槽 116A 流體連通，且負電解質儲集器 106B 中的所連接者繼而與負電解質槽 116B 流體連通。

【0021】 相較於諸如鋰離子電池、鉛酸電池以及鈉硫電池的其他電化學儲存技術，RFB 提供若干優勢（包含將功率變換與能量儲存分隔開），因此允許獨立的功率及能量縮放。舉例而言，RFB 可取決於應用以可撓性及分散式方式採用，且按比例縮放以提供介於若干 kW/kWh（用於例如家用儲存）直至若干至數十 MW/MWh（用於柵格儲存）的系統的範圍內的功率及能量。另外，不同於燃料電池，RFB 中的反應為可逆的，由此使得相同電池能夠操作為將電力轉換為化學能且反之亦然之轉換器。RFB 藉由改變金屬離子價而不消耗離子金屬來操作，由此實現長週期使用壽命。部分地由於電解質的相對較高熱質量，可藉由調節電解質流動而相對容易地控制電池溫度。可經由電池電壓容易地監測充電狀態（state

of charge；SOC)，同時可實現極深放電深度（DOD）。

【0022】 不管 RFB 的各種優勢如何，相對於其他電化學儲存技術，RFB 的商業化尚未普及，但數十年來，已在所述技術上進行了相對較大的資金、研究及開發投資。特定言之，儘管最近 ESS 應用的電池需求激增且 RFB 明顯適用於此類應用（包含防火及防爆的更高安全性），但尚未實現廣泛商業化，表明 RFB 的商業化仍然存在長期需求，但存在實質性障礙。本發明人已認識到若干此類障礙，包含相對較低可靠性、低效率、大系統佔據面積以及高系統複雜度。

【0023】 RFB 廣泛商業化的第一個障礙是關於 RFB（諸如上文相對於圖 1 所描述的 RFB 100）的相對較高複雜度及相關聯可靠性問題。如上文所描述，RFB 包含多個管道 120A、管道 120B、管道 124A、管道 124B，所述多個管道用於將電解質轉移至電池單元 104、泵 128A、泵 128B 以及將電解質自所述電池單元 104、所述泵 128A、所述泵 128B 轉移以用於使電解質循環，且將電解質轉移至槽 116A、槽 116B 以及將電解質自所述槽 116A、所述槽 116B 轉移以用於儲存電解質。由於相對較高的複雜度，與電池單元 104 與槽 116A、槽 116B 之間的管道 120A、管道 120B、管道 124A、管道 124B 相關聯的各種連接點可導致可靠性故障，例如洩漏。故障的可能性及頻率與此類管道的數目成比例地增加，此類管道的數目按 ESS 的大小成比例調整。在故障發生時，故障導致非預定修復以及安全隱患。另外，減小此類故障的可能性以及經由預防維護確保連續操作使得運轉成本增加。

【0024】 RFB 廣泛商業化的第二個障礙是關於 RFB 的相對較低效

率。相對較低效率的一個原因是關於在使電解質循環時消耗的能量。舉例而言，釩類 RFB 的電解質包含硫酸，其可能具有相對較高的黏度。經由隨機定向的碳纖維氈類電極的微細多孔結構使電解質（尤其具有相對較高黏度的電解質）循環可能消耗相對大量的外部能量，由此降低 RFB 的外部效率。相對於諸如鋰離子電池（lithium ion battery；LIB）技術的競爭性二次電池技術，RFB 系統的較低外部效率是商業競爭性較低的主要原因之一。

【0025】 RFB 廣泛商業化的第三個障礙是關於與其他電化學儲存技術相比相對較低的功率密度及能量密度，阻礙其行動應用。如本文中所描述，功率及能量密度分別指儲存裝置相對於能量儲存裝置的總體積的功率輸出及能量儲存。因此，對於 RFB，功率及能量密度是指功率輸出及能量儲存與總體積的比，所述總體積包含電池體積、槽體積以及用於轉移電解質的管道的體積。為了部分地補償較低功率及能量密度，RFB 通常具有相對較大的電池主動區域及膜，從而增大電池尺寸，此繼而可導致電解質儲集器 116A、電解質儲集器 116B 內部電解質的橫向梯度高。因此，RFB 的平均電流密度及標稱電流可實質上比基於均勻最大電流密度的最大理論值低。另外，由於需要包含單獨槽及管道的循環系統，故整個系統級空間效率進一步降低。

【0026】 RFB 廣泛商業化的第四個障礙是關於系統複雜度，其可能與化學工廠的複雜度相當。RFB 系統的設計複雜度較高，此繼而增大開發週期，其繼而導致技術開發顯著緩慢。另外，系統複雜度是勞動及資本密集型的，且在 ESS 站點處的安裝、維護以及拆卸方面需要高水準的專門知識。系統複雜度阻止了消費者，因

為可能需要增加人員及訓練以建構及維護系統，以及隨之而來的成本的增加。

【0027】為了解決此等及其他限制同時保留 RFB 帶來的大多數益處，本揭露是關於密封氧化還原電池。

密封氧化還原電池

【0028】本文中所揭露的氧化還原電池的各種實施例是關於一種氧化還原電池。根據實施例的氧化還原電池保留 RFB 的優勢，同時至少部分地克服或減輕上文所論述的 RFB 商業化障礙中的一些或全部。特定言之，雖然使用參與氧化還原反應的氧化還原對，但不同於一些 RFB，本文中所揭露的氧化還原電池的實施例包含密封電池單元且並不具有連接至電池單元的單獨電解質槽，亦不具有電解質循環裝置，諸如用於自電池單元外部供應電解質的泵。

【0029】圖 2A 為根據實施例的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200A 包括第一半電池 204A 及第二半電池 204B。第一半電池 204A 包括正電解質儲集器 106A，其中安置有接觸正電極的第一電解質或正電解質。第一電解質中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對。第二半電池 204B 包括負電解質儲集器 106B，其中安置有接觸負電極的第二電解質或負電解質。第二電解質中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 定義用於各別半反應的反應空間。密封氧化還原電池 200A 另外包括分隔開正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 的離子交換膜 112。正電極電連接至正集電器 108A 且負電極電連接至負集電器 108B。在一些實施方案中，第一雙極板 208A 插入於

正集電器 108A 與正電解質儲集器 106A 之間，且第二雙極板 208B 插入於負集電器 108B 與負電解質儲集器 106B 之間。

【0030】 不同於習知 RFB，在密封氧化還原電池 200 中，第一半電池 204A、第二半電池 204B 以及離子交換膜 112 定義密封在殼體或框架 212 中的氧化還原電池單元。使得在正常操作下，可能無法自外部實體上獲取密封殼體 212 內部的內容物。亦即，正電解質及負電解質並不與諸如電解質槽的外部容器流體連通。殼體 212 可密閉地及/或永久地密封氧化還原電池 200A。此類組態與習知氧化還原液流電池相反，在習知氧化還原液流電池中，氧化還原電池單元與外部槽流體連通。亦即，在密封氧化還原電池 200A 中，不同於上文相對於圖 1 所描述的 RFB 100，封閉式電池中的正電解質儲集器 106A 或負電解質儲集器 106B 皆不與單獨電解質槽流體連通或實體上連接至單獨電解質槽，所述單獨電解質槽儲存第一電解質或第二電解質中的各別者。因而，實質上整個體積的正電解質及負電解質儲存於氧化還原電池單元內且由殼體 212 密封及封閉。亦即，第一電解質儲集器 106A 實質上儲存第一半電池 204A 的整個體積的第一電解質，且第二電解質儲集器 106B 實質上儲存第二半電池 204B 的整個體積的第二電解質。部分地由於密封氧化還原電池 200A 不連接至單獨儲存槽，故不同於圖 1 中所示出的 RFB 100，密封氧化還原電池 200A 有利地並不包含用於將電解質轉移至電池單元以及將電解質自所述電池單元轉移的管道 120A、管道 120B、管道 124A、管道 124B（圖 1），亦不包含用於使電解質循環的泵 128A、泵 128B（圖 1）。

【0031】 如上文所描述，密封氧化還原電池 200A 的顯著結構區別

在於無泵 128A、泵 128B（圖 1）。實際上，根據實施例的密封氧化還原電池 200A 組態成使得第一電解質及第二電解質在第一半電池 204A 的正電解質儲集器 106A 及第二半電池 204B 的負電解質儲集器 106B 中的各別者內自循環。在各種組態中，第一電解質及第二電解質的自循環由以下各項中的一或多者引起：第一電解質儲集器與第二電解質儲集器之間的滲透壓差；第一電解質及第二電解質中的一或兩者中的密度改變；第一電解質及第二電解質中的一或兩者的擴散或遷移；第一電解質及第二電解質中的一或兩者對第一電極及第二電極中的各別者的親和力；第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應；以及第一電解質及第二電解質中的一或兩者的熱膨脹或收縮。本發明人已發現，在圖 2A 的橫截面圖中的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的厚度並不超過 20 公分、15 公分、10 公分、5 公分、2 公分、1 公分或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值時，自循環可有效地提供穩定的功率及能量輸出。

【0032】 仍參考圖 2A，殼體 212 由適合的耐腐蝕材料形成以容納正電解質及負電解質，所述正電解質及所述負電解質可能是高酸性的。除了提供耐腐蝕性以外，殼體 212 可以是剛性殼體，以向密封氧化還原電池 200 提供機械支撐。在一些實施例中，根據實施例的殼體 212 的至少部分可由可撓性材料形成，所述可撓性材料組態成變形以適應正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內的內部壓力的改變。內部壓力的增大可例如由下文相對於壓控式密封氧化還原電池所描述的各種效應引起。在殼體的僅部分由可撓性材料形成的組態中，剩餘部分可由剛性材料形成。可

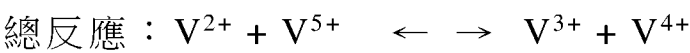
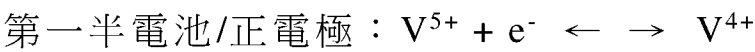
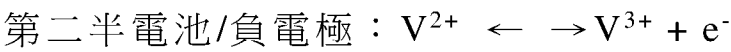
撓性部分可組態成例如回應於壓力的增大而膨脹，使得正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者可適應於大於 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10%、20%、50% 的各別體積增大。殼體 212 的適合材料可包含聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯 (PE)、聚苯乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP)、聚碳酸酯 (PC)、ABS、強化塑膠以及類似物。

【0033】 如此組態，密封氧化還原電池 200A 提供各種技術及商業優勢。舉例而言，實質上減少或消除與電池單元與槽之間的管道（例如導管接頭）以及用於使電解質循環的泵相關聯的各種可靠性故障，此繼而減少非預定修復以及安全隱患及與密封氧化還原電池 200 的操作相關聯的操作成本。另外，藉由不需要使用泵來使電解質在電池單元與槽之間循環（如上文相對於 RFB 100（圖 1）所描述），實質上改良外部效率。本發明人已意識到，取決於系統的大小，藉由不需要使電解質在電池與電解質槽之間循環，密封氧化還原電池 200A 可將功率或能量密度相較於習知 RFB 提高 2 倍至 50 倍。如上文所描述，功率或能量密度分別指儲存裝置相對於能量儲存裝置的總體積的功率或能量輸出。因此，對於密封氧化還原電池，功率或能量密度分別指功率或能量輸出與密封氧化還原電池的總體積的比。另外，藉由省略包含單獨槽、泵以及管道的循環系統，極大地改良空間效率。此外，極大地減小系統複雜度，由此極大地減少密封氧化還原電池 200 的商業實施的障礙。舉例而言，不同於習知 RFB，可以與用於模組化實施的鋰離子電池類似的封裝製造密封氧化還原電池 200A，使得所述密封氧化還原電池更適合於自動化及大批量生產，而不需要安裝習知 RFB 可

能需要的侵入式構造。

【0034】 在下文中，使用基於釩類氧化還原對的密封釩（V）氧化還原電池的實例來描述密封氧化還原電池 200A 的操作原理及態樣。然而，應理解，實施例不限於此，且本文中所描述的原理可應用於根據各種其他氧化還原對的氧化還原電池。

【0035】 在根據實施例的密封 V 氧化還原電池中，溶解於第一半電池 204A 的第一電解質或正電解質中的第一氧化還原對可以是 V^{4+}/V^{5+} 氧化還原對，且溶解於第二半電池 204B 的第二電解質或負電解質中的第二氧化還原對可以是 V^{2+}/V^{3+} 氧化還原對。可使用以下等式來描述充電及放電期間的氧化還原反應，其中 $\rightarrow$ 表示放電反應方向且 $\leftarrow$ 表示充電反應方向：



【0036】 在充電期間，在第一半電池 204A 中，四價釩離子 V^{4+} 氧化為五價釩離子 V^{5+} ，同時在第二半電池 204B 中，三價離子 V^{3+} 還原為二價離子 V^{2+} 。在放電期間，在第一半電池 204A 中，五價釩離子 V^{5+} 還原為四價釩離子 V^{4+} ，同時在第二半電池 204B 中，二價離子 V^{2+} 氧化為三價離子 V^{3+} 。在此等氧化還原反應發生的同時，電子經由外部電路轉移且某些離子跨過離子交換膜 112 擴散，以分別平衡正半電池及負半電池的電中性。

【0037】 其他氧化還原反應可實施於根據實施例的密封氧化還原電池 200 中。根據各種實施例，第一氧化還原對或第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、

鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鈦 (Ti)、鐵 (Fe)、銻 (Ce) 以及鈷 (Co)。在一些實施例中，第一氧化還原對及第二氧化還原對包含與上文所描述的 V 氧化還原電池相同金屬的離子。在此等實施例中，有利地，正電解質及負電解質的混合並不導致電解質交叉污染。

【0038】如本文中所描述，氧化還原電池的電解質為經由電離傳導電流的溶液。電解質用以支援氧化還原對的還原及氧化形式且亦支援對應陽離子及陰離子，以便在氧化還原對的氧化及還原期間平衡溶液中的離子的電荷。根據實施例的正電解質及負電解質包括酸性水溶液。對於密封 V 氧化還原電池，V 離子的濃度與電解質的能量密度有關。較高的能量密度可有利地用以減小給定能量及功率輸出所需的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的體積。然而，過高的 V 離子的濃度可能降低 V 離子的穩定性。因此，對於給定應用，存在最佳 V 離子範圍。舉例而言，溶解於第一電解質及第二電解質中的一或兩者中的釩離子可大於 1.0 M、1.5 M、2.0 M、2.5 M 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值。一方面，低於 1.0 M 的 V 離子濃度可能導致並不適用於一些應用的能量位準。另一方面，大於 2.5 M 的 V 離子濃度可能導致 V^{5+} 離子的較低穩定性（例如在高於 50°C 的操作溫度下），且可接近電解質中的 V^{2+} 離子及 V^{3+} 離子的溶解限度（例如在低於 -20°C 的操作溫度下）。

【0039】有利地，根據實施例，正電解質及負電解質可包含相同溶劑及/或相同金屬的離子。在此等實施例中，正電解質及負電解質的經由離子交換膜 112 的混合並不導致各別半電池的污染。另外，可根據相同起始溶劑及溶質製備正電解質及負電解質。舉例

而言，對於根據一些實施例的密封 V 氧化還原電池，正電解質及負電解質皆包括硫酸。可藉由例如以下來製備電解質：將 0.1 M 至 2.5 M VOSO_4 （硫酸氧釩）溶解於含 0.1 M 至 6 M H_2SO_4 的水溶液中，以形成四價釩離子（ V^{4+} ）及/或三價釩離子（ V^{3+} ）。四價/三價釩離子可經電化學氧化以形成正電解質（陰極電解質）其含有五價釩離子（ V^{5+} ）的溶液。相反地，四價/三價釩離子可經電化學還原以形成負電解質（陽極電解質），其含有二價釩離子（ V^{2+} ）的溶液。

【0040】 仍參考圖 2A，在各種實施例中，分別安置在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的正電極及負電極包括碳類材料，諸如碳或石墨氈、碳纖維布、碳黑、石墨粉末以及石墨烯，僅舉幾例。碳類材料有利地提供相對較大的工作範圍、良好的穩定性以及高可逆性。針對相對較高電化學活性、低體電阻率以及大特定面積，電極最佳化。電極的電化學活性的改良增大密封氧化還原電池 200A 的能量效率。為改良密封氧化還原電池 200A 的效能，可例如藉由利用金屬塗佈、增大表面粗糙度或利用添加劑進行摻雜來修改電極的表面。

【0041】 定義反應空間的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 部分地或完全地填充有離子交換膜 112（分別）與第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B（若存在）之間的或離子交換膜 112（分別）與正集電器 108A 及負集電器 108B 之間的各別電極。正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的在填充有各別電極之後的剩餘空間部分地或完全地填充有離子交換膜 112 與第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B（若存在）之間的或離子交換膜 112

與正集電器 108A 及負集電器 108B 之間的各別電解質。在各種實施例中，除了在如下文所描述的有意穿孔或變得多孔的情況下，離子交換膜 112 用以實質上分隔開兩個半電池，且用以實質上防止兩種電解質與氧化還原對混合，同時允許輸送諸如 H^+ 的離子，以在電流通過期間平衡兩個半電池之間的電荷以使電路完整。離子交換膜 112 可以是陰離子交換膜或陽離子交換膜。離子交換膜 112 可包含全氟化離聚物、部分氟化聚合物以及未氟化烴，僅列舉幾類材料。離子交換膜 112 的特定實例包含 Nafion®、Flemion®、NEOSEPTA-F® 以及 GoreSelect®，其提供良好的化學穩定性、高傳導性以及機械強度。

【0042】 雖然各種所示出的實施例包含對特定類型的離子（例如陽離子或陰離子）可具有選擇性的離子交換膜 112，但實施例不限於此。舉例而言，在各種實施例中，離子交換膜 112 可以是非選擇性膜，例如多孔膜。

【0043】 仍參考圖 2A，在一些實施例中，藉由連接（例如，串聯）多個單個氧化還原電池單元以形成電池堆疊，輸出功率可按比例調整。在此等組態中，第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 可有助於可移除的相鄰雙極板之間的單個電池與集電板 108A、集電板 108B 的串聯連接。第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 可由適合材料形成，所述適合材料諸如石墨、碳、碳塑膠或類似物，以提供高電導率及低內部電阻的電池堆疊。另外，第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 支援接觸壓力，所述接觸壓力是所述第一雙極板 208A 及所述第二雙極板 208B 壓在電極上以增大電導率時承受的壓力。另外，設置第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 以具有高

耐酸性，從而防止集電板 108A、集電板 108B 腐蝕或氧化。

【0044】 正集電器 108A 及負集電器 108B 包括具有高電導率的金屬，諸如銅或鋁，且用以在充電過程及放電過程期間使電流流動。

【0045】 由於上文所描述的單個密封氧化還原電池 200A 具有例如約 1.65 伏或小於 1.65 伏的輸出電壓（其是電化學反應的特性），額外電池可以電串聯或電並聯方式連接以分別實現更高的電壓及電流，如本文中所描述。

【0046】 圖 2B 為根據一些實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200B 包含可堆疊的多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n，其中每一單元以與密封氧化還原電池 200A（圖 2A）類似的方式組態。多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n 中的每一者包含正電解質儲集器 106A、負電解質儲集器 106B 以及離子交換膜 112。在所示出的實施例中，多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n 中的每一者藉由單獨殼體 212 封閉。多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n 可以電串聯方式連接以增大輸出電壓。

【0047】 圖 2C 為根據一些其他實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200C 包含可堆疊的多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n，其中多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 中的每一者以與密封氧化還原液流電池 200（圖 2A）類似的方式組態，包含正電解質儲集

器 106A、負電解質儲集器 106B 以及離子交換膜 112。然而，不同於密封氧化還原電池 200B（圖 2B），在所示出的實施例中，多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 藉由共同殼體 222 封閉。以與密封氧化還原電池 200B（圖 2B）類似的方式，多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 可以電串聯方式連接以增大輸出電壓。此外，在一些實施例中，多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 的正電解質儲集器 106A 可彼此流體連通，且多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 的負電解質儲集器 106B 可彼此流體連通。密封氧化還原電池 200C 可組態為袋型電池或硬殼型電池。

【0048】圖 2D 為根據實施例的包括呈圓柱形堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200D 包含可圓柱形地堆疊的多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n，其中多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 中的每一者以與密封氧化還原液流電池 200（圖 2A）類似的方式組態，包含正電解質儲集器 106A、負電解質儲集器 106B 以及離子交換膜 112。多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200C-n 可個別地以與上文相對於密封氧化還原電池 200B（圖 2B）所描述的類似方式封閉在殼體中。替代地，多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200C-n 可以與上文相對於密封氧化還原電池 200C（圖 2C）所描述的類似方式藉由共同殼體 222 封閉。以與密封氧化還原電池 200B（圖 2B）類似的方式，多個電池單元

200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 可以電串聯方式連接以增大輸出電壓。此外，在一些實施例中，多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 的正電解質儲集器 106A 可彼此流體連通，且多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 的負電解質儲集器 106B 可彼此流體連通。

【0049】 將瞭解，呈上文相對於圖 2B 至圖 2C 所描述的堆疊組態中的每一者的多個電池單元中的一些或全部可藉由適當地電連接單元中的一些或全部的相反極性的集電器而以電串聯方式連接，或藉由適當地電連接單元中的一些或全部的相同極性的集電器而以電並聯方式連接。

密封氧化還原電池與習知二次電池的區別

【0050】 上文已描述根據實施例的密封氧化還原電池相對於習知 RFB 的區別及優勢，包含省略電解質槽、泵送系統以及管道網路，其有助於習知 RFB 的緩慢商業實施。雖然可能沒有單獨電解質槽，但密封氧化還原電池 200A 至密封氧化還原電池 200D（圖 2A 至圖 2D）保留習知 RFB 中可用的獨特設計靈活性中的一些。舉例而言，由於液體的固有順應性，相較於習知二次電池，單元幾何結構的設計實質上更加靈活。此外，可例如藉由調整電解質體積相對於電極表面面積的比來在受限範圍內解耦及按比例調整功率及能量儲存容量。可使用例如正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的厚度來調整所述比，如上文所描述。另一方面，由於根據實施例的密封氧化還原電池完全被密封以實現模組化實施，故其亦具有習知電池的主要優勢。雖然根據實施例的密封氧化還

原電池及習知二次電池（例如 LIB）可具有使用類似術語提及的組件，但將瞭解，根據實施例的密封氧化還原電池的組件及其操作原理與習知二次電池的組件及其操作原理具有區別，如本文中所描述。在下文中，雖然可比較根據實施例的密封氧化還原電池與 LIB，但應理解，所述比較適用於其他習知二次電池。

【0051】 第一，根據實施例的密封氧化還原電池中的電解質的結構、功能作用以及操作原理與習知二次電池（例如 LIB）的彼等具有區別。在操作中，在 LIB 中，電解質自身並不儲存能量，在充電/放電過程中亦不參與電化學反應。實際上，LIB 中的電解質主要用以在充電/放電過程期間為在正電極與負電極之間輸送的鋰離子提供路徑。因此，電解質的移動實質上不受分隔件限制。相比之下，在根據實施例的密封氧化還原電池 200 中，電化學能量儲存在呈溶解的活性材料形式的電解質中，所述電解質例如溶解於正電解質及負電解質中的在充電/放電過程期間進行電化學反應的各別氧化還原對。因此，電解質可被稱為儲存根據實施例的密封氧化還原電池中的能量的介質。在 V 氧化還原電池的實例中，如上文所描述，溶解於正電解質及負電解質中的 V 離子物種的氧化態由各別半反應改變。因此，密封氧化還原電池中的正電解質及負電解質的化學組成物不同於 LIB 的電解質。進一步不同於 LIB，在根據實施例的密封氧化還原電池中，由於由正電解質及負電解質的化學組成物的差異引起的電動勢導致能量儲存，故正電解質及負電解質的混合導致損失所儲存能量。

【0052】 第二，根據實施例的密封氧化還原電池中的電極的結構、功能作用以及操作原理與習知二次電池（例如 LIB）的彼等

具有區別。在 LIB 中，電極中包含的活性材料直接參與電化學反應。在操作中，在 LIB 中，鋰離子在正電極的活性材料與負電極的活性材料之間移動以實現電化學平衡，且電極本身充當能量儲存的主要介質。相比之下，根據實施例的密封氧化還原電池的電極起非常不同的作用。密封氧化還原電池的正電極並不參與第一氧化還原半反應，且密封氧化還原電池的負電極並不參與第二氧化還原半反應。如本文中所描述，並不參與氧化還原半反應的電極並不妨礙電極的以與催化劑類似的方式為電化學反應提供物理位點的功能。然而，電極本身並不涉及電化學反應，且氧化還原離子在電池的充電及放電期間並不在正電極與負電極之間移動。取決於組成物，表面上可能存在充當催化劑的官能基。然而，此與如在 LIB 情況下主動參與電化學反應的電極具有區別。相反地，電極實質上被動地輸送由電化學反應產生的電子。

【0053】 第三，根據實施例的密封氧化還原電池中的離子交換膜的結構、功能作用以及操作原理與習知二次電池（例如 LIB）中的分隔件的彼等具有區別。在 LIB 中，發生電化學反應的電極的活性材料通常呈固體狀態，且安置在正電極與負電極之間的分隔件主要用以防止其間的電短路。因此，雖然分隔件用以防止正電極與負電極之間的電接觸，但在 LIB 中，分隔件並未特別設計成限制鋰離子穿過其的輸送，亦或限制其間的電化學反應。換言之，LIB 中的分隔件主要用以使正電極及負電極彼此電絕緣而不干擾離子的輸送，此為用於充電及放電的電化學反應的一部分。因此，LIB 的分隔件設計成在電極之間自由地輸送鋰離子。相比之下，在根據實施例的密封氧化還原電池中，氧化還原活性物種溶解於

電解質中，且離子交換膜 112（圖 2A）用以使正電解質與負電解質電分隔且防止其彼此混合。大體而言，離子交換膜 112 包括選擇性滲透膜，在選擇性滲透膜中，陽離子或陰離子在其間輸送以平衡兩個半電池之間的電荷。舉例而言，離子交換膜可組態成選擇性地使陽離子或陰離子自其通過。因此，在根據實施例的密封氧化還原電池中，由於儲存能量的電解質為液體（不具有離子交換膜 112），故無論正電極及負電極是否彼此接觸，皆發生因混合正電解質及負電解質而導致的電短路。因此，在根據實施例的密封氧化還原電池中，第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜 112 轉移的情況下進行，所述離子交換膜 112 分隔開正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B。如本文中所描述，實質上並不轉移氧化還原對的離子的離子交換膜 112 指用以實質上防止正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B（圖 2A）之間的電解質跨越的離子交換膜 112。因此，離子交換膜 112 的基底材料可理想地為一種膜，所述膜阻止電解質中的氧化還原物種（例如，V 氧化還原電池中的 V 離子）移動，同時選擇性地准許其他離子（例如，V 氧化還原電池中的 H^+ 離子）移動，以保持半電池之間的電荷平衡。然而，實質上並不轉移氧化還原對的離子的離子交換膜 112 仍可准許非預期跨越或受限的預期混合，以減輕內部壓力積累，如下文所描述。

壓控式密封氧化還原電池

【0054】 如上文所描述，部分地由於省略了電解質槽、泵送系統以及管道網路，根據實施例的密封氧化還原電池克服習知 RFB 商

業化的主要障礙。另一方面，部分地由於密封架構，根據實施例的密封氧化還原電池提供由習知二次電池提供的主要優勢，包含更簡單及緊湊的設計。雖然提供此等主要優勢，但本發明人已意識到，根據實施例的密封氧化還原電池的密封架構可能引起某些技術問題。在下文中，描述此等問題以及技術特徵以解決此等及其他問題。

【0055】 本發明人已意識到，與密封氧化還原電池相關聯的技術難題中的一者由離子交換膜的結構限制引起。如上文所描述，離子交換膜 112（圖 2A）的材料理想地使溶解有氧化還原活性物種（例如，V 氧化還原電池中的 V 離子）的正電解質及負電解質電分隔且防止所述正電解質及所述負電解質混合，同時選擇性地使特定離子（例如，V 氧化還原電池中的 H^+ 離子）自其通過。然而，實務上，確實發生穿過離子交換膜 112（圖 2A）的電解質與氧化還原活性物種的非所需混合。舉例而言，在 V 氧化還原電池中，發生跨過正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的離子交換膜 112 的水、硫酸以及 V 離子的混合。此現象（統稱為跨越）通常被視為減少長期使用期限並降低氧化還原電池的能量效率的現象。在充電/放電過程期間，跨越進一步加速。舉例而言，對於 V 氧化還原電池，在充電過程期間發生穿過離子交換膜（包括全氟磺酸（PFSA））自正電解質儲集器 106A 至負電解質儲集器 106B 的跨越，且在放電過程期間發生相反方向上的跨越。取決於離子交換膜的氧化還原化學反應及特徵，跨越可為網狀定向的。本發明人已發現，對於諸如 V 氧化還原電池的一些系統，放電過程期間的跨越程度大於充電過程期間的跨越程度，且隨著充電及

放電重複，正電解質的體積與負電解質的體積之間的不平衡積聚。此導致正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質量及離子濃度不平衡。此不平衡繼而可導致正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的負壓力積累或正壓力積累。隨著充電過程及放電過程重複，正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質體積的所積聚不平衡以及所得壓力積累導致能量容量及效率降低，且最終導致對密封氧化還原電池的永久性損壞。

【0056】 將瞭解，相較於習知 RFB，根據實施例的密封氧化還原電池中的由跨越引起的定向質量轉移的影響可能更嚴重。此是由於雖然 RFB 的電解質槽允許對正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的電解質體積的改變作出一些補償，故因為不存在電解質槽，所以根據實施例的密封氧化還原電池的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內部的體積相對固定。因此，正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質體積的不平衡以及所得壓力積累使得電池的各種組件變形及受損的可能性增大，所述電池的各種組件包含離子交換膜 112、正電極及負電極、正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 及/或殼體 212。除了由跨越引起的壓力積累以外，由於根據實施例的密封氧化還原電池相較於習知 RFB（其允許經由電池單元與電解質槽之間的電解質交換而進行一些熱交換）更加隔熱，故密封氧化還原電池可更易於受電解質的溫度改變的影響。較高溫度可能不僅引起電解質熱膨脹，且亦引起或加速副反應，諸如氫析出及 CO₂ 析出，此可能進一步增大密封氧化還原電池內部的壓力積累。在下文

中，描述各種實施例，其解決與密封氧化還原電池相關聯的此等及其他技術難題。

【0057】圖 3A 至圖 3C 示意性地示出根據實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。除了上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 的各種特徵以外，圖 3A 至圖 3C 中示出的密封氧化還原電池中的每一者亦包含減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。減壓構件組態成藉由可控制地混合（例如，直接混合）正電解質儲集器 106A 中的正電解質與負電解質儲集器 106B 中的負電解質來防止或至少部分地壓力積累。將瞭解，雖然電解質的混合可能導致根據實施例的密封氧化還原電池中的電池效率下降，但引起電池效率下降的任何功率輸出損失實質上可能低於用於使電解質循環的習知 RFB 中的能量消耗。在下文中，為了清楚起見，自所示出的密封氧化還原電池中省略殼體。然而，應理解，所示出的密封氧化還原電池組態中的每一者以與上文相對於圖 2A 至圖 2D 所描述類似的方式包含殼體 212。

【0058】圖 3A 示意地示出根據一些實施例的組態成藉由使用管道可控制地准許混合正電解質與負電解質來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電解質儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述管道連接正電解質儲集器及負電解質儲集器。密封氧化還原電池 300A 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化

還原電池 300A 更包括直接連接正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的減壓管道 304。為了減輕在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間產生的壓力差，管道 304 允許電解質自具有更高壓力的電解質儲集器至具有更低壓力的電解質儲集器的受控轉移，由此准許混合正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質。如上文所描述，大體而言，正電解質與負電解質的混合導致能量容量及效率降低，或甚至使密封氧化還原電池受損。然而，管道 304 適用於將電解質的混合量可控制地限制於與電解質跨越的體積成比例的受控低位準。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動量經控制為小於或等於在不存在管道 304 的情況下將發生的自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的電解質跨越的量。此藉由例如在管道 304 中提供緩衝體積來達成，所述緩衝體積等於或大於因跨越而轉移的電解質的量。根據實施例，每充電或放電週期在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間轉移或交叉轉移的電解質的體積可小於正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的電解質的體積的 0.001%、0.01%、0.1%、1%、10% 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的百分比。由管道 304 提供的緩衝體積可約等於或大於例如在一個充電或放電週期中在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間轉移或交叉轉移的電解質的體積。

【0059】 圖 3B、圖 3B-1 以圖及 3B-2 示意地示出根據一些其他實施例的組態成藉由使用離子交換膜可控制地准許正電解質及負電

解質的混合來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其的一或多個開口。參考圖 3B，所示出的密封氧化還原電池 300B 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 300B 包括離子交換膜 312B，所述離子交換膜 312B 包括穿過其形成的一或多個孔或開口 308。所示出的離子交換膜 312B 實質上可與圖 2A 中所示出的離子交換膜 112 類似，但具有一或多個開口 308。為了減輕在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間產生的壓力差，一或多個孔 308 允許電解質自具有更高壓力的電解質至具有更低壓力的電解質儲集器的受控轉移，由此准許混合正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質。孔 308 的大小、位置以及數目設計成准許有意混合的量為與電解質跨越的體積成比例的受控低位準。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動量經控制為小於或等於在不存在孔 308 的情況下將發生的自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的電解質跨越的量。根據實施例，孔 308 可具有橫向尺寸，例如大於 10 奈米、100 奈米、1 微米、10 微米、100 微米、1 毫米、10 毫米或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的直徑。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動的總體積及速率經控制為與上文相對於密封氧化還原電池 300A（上文相對於圖 3A 所描述）所描述的值類似。將瞭解，穿過離子交換膜 112（圖 2A）的跨越的速

率與功率輸出成比例地增大。因此，在較高功率輸出下，由增大的跨越引起的電解質不平衡應相對迅速地減輕。藉由有意地允許經由孔 308 的在相反方向上進行的混合來抵消電解質不平衡，可改良較高功率輸出下的功率輸出的穩定性。雖然增加的混合可導致電池效率下降，但使用密封氧化還原電池 300B 的組態，較高輸出下的功率輸出的增大的穩定性可至少部分地補償還原電池效率。

【0060】 圖 3B-1 示意地示出根據替代實施例的組態成使用離子交換膜減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其形成的一或多個開口。密封氧化還原電池 300B-1 以與密封氧化還原電池 300B（圖 3B）類似的方式組態，不同之處在於，替代實質上與離子交換膜 112（圖 2A）類似但具有一或多個開口 308（圖 3B）的離子交換膜 312B（圖 3B），密封氧化還原電池 300B-1 包括離子交換膜 312B-1，所述離子交換膜 312B-1 的一部分由一或多個緩衝體積結構 309 替換，所述一或多個緩衝體積結構 309 各自具有部分封閉的緩衝體積。部分封閉的緩衝體積由側壁定義，所述側壁各自具有穿過其形成的開口。在操作中，回應於如上文所描述的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的壓力增加，來自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者的電解質通過開口以利用正電解質及負電解質中的一或兩者填充部分封閉的緩衝體積。如此組態，部分封閉的緩衝體積可用以限制正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質的交叉混合。

【0061】 圖 3B-2 示意地示出根據另一替代實施例的組態成使用離子交換膜來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其形成的一或多個開口。密封氧化還原電池 300B-2 以與密封氧化還原電池 300B（圖 3B）類似的方式組態，不同之處在於，替代實質上與離子交換膜 112（圖 2A）類似但具有一或多個開口 308（圖 3B）的交換膜 312B（圖 3B），密封氧化還原電池 300B-2 包括離子交換膜 312B-2，所述離子交換膜 312B-2 的一部分由一或多個電短路防止結構 310 替換，所述一或多個電短路防止結構 310 各自具有穿過其形成的開口。電短路防止結構 310 中的每一者包括在朝著正集電器 108A 及負集電器 108B 的相對方向上突出的部分。在操作中，回應於如上文所描述的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的壓力增加，來自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者的電解質以與上文相對於圖 3B 所描述類似的方式通過開口。另外，電短路防止結構 309 用以防止正電極及負電極經由開口彼此接觸。此類接觸將產生電短路。

【0062】 將瞭解，在密封氧化還原電池 300B（圖 3B）、密封氧化還原電池 300B-1（圖 3B-1）以及密封氧化還原電池 300B-2（圖 3B-2）中的每一者中，在開口處或開口附近形成有緩衝體積，在所述緩衝體積中准許電解質混合同時防止電極彼此接觸。在氧化還原電池 300B（圖 3B）中，緩衝體積由離子交換膜 312B 中形成的開口 308 的體積形成。在氧化還原電池 300B-1（圖 3B-1）中，緩衝體積由部分封閉的緩衝體積及穿過緩衝體積結構 309 的側壁

的開口的體積形成。在氧化還原電池 300B-2 (圖 3B-2) 中，緩衝體積由穿過電短路防止結構 309 形成的開口的體積形成。密封氧化還原電池 300B (圖 3B)、密封氧化還原電池 300B-1 (圖 3B-1) 以及密封氧化還原電池 300B-2 (圖 3B-2) 中的每一者中設置的緩衝體積設計成等於或大於因跨越而轉移的電解質的體積。如上文所描述，每充電或放電週期在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間轉移或交叉轉移的電解質的體積可小於正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的電解質的體積的 0.001%、0.01%、0.1%、1%、10% 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的百分比。

【0063】圖 3C 示意地示出根據另外一些其他實施例的組態成藉由可控制地准許正電解質及負電解質的混合來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 300C 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 300C 包括具有多孔結構的離子交換膜 312C。為了減輕在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間產生的壓力差，多孔結構允許電解質自具有更高壓力的電解質至具有更低壓力的電解質儲集器的受控轉移，由此准許混合正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質。多孔結構的孔隙的大小及面積密度設計成准許有意混合的量為與電解質跨越的體積成比例的受控低位準。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動量經控制為小於或等於在利用無孔離子交換膜的情況下

將發生的自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的電解質跨越的量。根據實施例，離子交換膜 312C 的孔隙可具有橫向尺寸，例如大於 1 奈米、10 奈米、100 奈米、1 微米、10 微米、100 微米、1 毫米或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的直徑。在一些實施例中，離子交換膜包含多孔部分及無孔部分。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動的總量及速率經控制為與上文相對於密封氧化還原電池 300A（圖 3A）所描述的值類似。以與上文相對於密封氧化還原電池 300B（圖 3B）所描述類似的方式，雖然增加的混合可導致電池效率下降，但使用密封氧化還原電池 300C 的組態，較高輸出下的功率輸出的增大的穩定性可至少部分地補償還原電池效率。

【0064】圖 4 示意地示出根據一些其他實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 400 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於除了上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 的各種特徵以外，圖 4 中所示出的密封氧化還原電池 400 更包含減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。減壓構件組態成藉由適應於正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內部的液體或氣體的體積增大而防止或至少部分地防止壓力積累。在所示出的實施例中，減壓構件包括形成在正電解質 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的過量或自由

體積 404。如本文中所描述，過量或自由體積是指正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內的有意地未填充有各別電解質的體積。因此，在此等實施例中，正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者僅部分地填充有正電解質及負電解質中的各別者。在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的電解質膨脹（例如由於如上文所描述的跨越或由於電解質的熱膨脹）時，過量或自由體積 404 可適應於增大的體積以減小或防止正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的壓力積累。舉例而言，在密封氧化還原電池 400 內部的溫度由於內部產生的熱量或由於來自外部環境的熱量而升高時，自其產生的壓力積累可由過量或自由體積 404 藉由適應於因熱膨脹而導致的電解質的體積增大而至少部分地適應。此類壓力積累可因以下而產生：例如，電解質的熱膨脹，因溶解度降低而自電解質中析出的溶解氣體，以及氣體在電池內部的產生或膨脹。過量或自由體積 404 的大小可基於電解質的預期熱膨脹及氣體在預期峰值溫度（例如 60°C）下的相對於基礎溫度（例如室溫）的預期產生及/或膨脹來判定。根據實施例，按各別正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的總體積計，過量或自由體積 404 可佔據大於 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10%、20%、50% 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的體積。

【0065】 圖 5A 及圖 5B 示意性地示出根據一些其他實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。除了上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 的各種特徵以外，圖 5A 及圖 5B

中所示出的密封氧化還原電池 500A 及密封氧化還原電池 500B 中的每一者分別亦包含減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。減壓構件組態成藉由減小正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止壓力積累。如上文所描述，充電及/或放電期間的副反應可產生氣體，諸如因水分解而產生的氫、自碳類電極的氧化而產生的 CO_2 ，以及 O_2 ，僅舉幾例。此等副反應可導致密封氧化還原電池內部的壓力積累，且壓力積累的程度可在較高溫度下加速。

【0066】圖 5A 示意地示出組態成藉由減小正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 500A 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的類似方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 500A 更包括形成在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的氣體減少層 504。氣體減少層 504 可組態成減少（例如，選擇性地減少）可能藉由適合方式（例如，吸收、反應或催化轉化）而在操作中產生的氣體物種。雖然氣體減少層 504 示出為形成在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的上部內表面上，但實施例不限於此，且氣體減少層 504 可形成在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內的任何表面（包含各別電極的表面）上。

【0067】在一個實施例中，氣體減少層 504 選擇性地組態成減少

如上文所描述可能在副反應中產生的氫氣。舉例而言，氣體減少層 504 可包括鉑 (Pt)，其用作將氫及氧轉化為熱量及水的催化劑。氣體減少層 504 可包括鉑碳 (Pt/C) 複合材料或鉑碳聚合物 (Pt/C/聚合物) 複合材料。Pt/C 或 Pt/C/聚合物複合材料可包含形成在碳類結構 (諸如碳黑 (carbon black; CB)) 的表面的奈米晶 Pt 鉑。對於給定體積，奈米晶 Pt 具有相對較大的表面體積比，以用於高效催化轉化氫及氧。如此組態，氣體減少層 504 可實質上減小或消除可能由氫氣及氧氣產生而導致的氣體積累。可基於預期在操作溫度範圍內產生的氣體量來判定氣體減少層 504 的量。根據實施例，按各別正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的總體積計，氣體減少層可佔據大於 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10%、20% 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的體積。

【0068】圖 5B 示意地示出組態成藉由減小正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 500B 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 500B 更包括氣體釋放閥 508，所述氣體釋放閥 508 連接至正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者以及過量或自由體積 404 以用於容納氣體。氣體釋放閥 508 可組態成將可能已積聚於電池中的氣體釋放至第一及/或正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 外部，同時防止液體自其釋放。氣體釋放閥 508 可組態成使得在過量體積 404

內部的氣體壓力達到設定壓力時，自其釋放氣體以減小或部分地防止正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內部的壓力積累。

【0069】 除非上下文另外明確要求，否則貫穿說明書及申請專利範圍，詞「包括(*comprise*、*comprising*)」、「包含(*include*、*including*)」以及類似者應以包含性意義解釋，而非排他性或窮盡性意義解釋；換言之，以「包含但不限於」的意義來解釋。如本文一般所使用的詞「耦接」指可直接連接或藉助於一或多個中間元件連接的兩個或大於兩個元件。同樣，如本文一般所使用的詞「連接」指可直接連接或藉助於一或多個中間元件連接的兩個或大於兩個元件。另外，當用於本申請案中時，詞「本文中」、「上文」、「下文」以及類似意義之詞應指本申請案整體而非本申請案的任何特定部分。在上下文准許的情況下，上文實施方式中使用單數或複數數目的詞亦可分別包含複數或單數數目。涉及兩個或大於兩個項目清單的詞「或」，彼詞涵蓋所有以下對所述詞的解釋：清單中的項目中的任一者、清單中的所有項目以及清單中的項目的任何組合。

【0070】 此外，除非另外特定陳述，或使用時以其他方式在上下文內理解，否則本文中所使用的條件性語言（諸如，「能」、「可能」、「可」、「可以」、「例如」、「舉例而言」、「諸如」以及類似者）大體意欲傳達某些實施例包含而其他實施例不包含某些特徵、元件及/或狀態。因此，此條件性語言並非大體上意欲暗示以任何方式需要特徵、元件及/或狀態用於一或多個實施例，或此等特徵、元件及/或狀態是否包含於或有待於任何特定實施例中予以執行。

【0071】 雖然已描述某些實施例，但此等實施例僅藉助於實例提出，且並不意欲限制本揭露的範疇。實際上，可以多種其他形式體現本文中所描述的新穎設備、方法以及系統；此外，在不脫離本揭露的精神的情況下，可對本文中所描述的方法及系統的形式進行各種省略、取代以及改變。舉例而言，儘管以給定配置呈現區塊，但替代實施例可使用不同組件及/或電路拓樸結構執行類似功能性，且一些區塊可被刪除、移動、添加、再分、組合及/或修改。此等區塊中的每一者可以多種不同方式實施。上文所描述的各種實施例的元件及動作的任何適合組合可經組合以提供其他實施例。上文所描述的各種特徵及過程可彼此獨立地實施，或可以各種方式組合。本揭露的特徵的所有可能組合及子組合意欲在本揭露的範疇內。

【符號說明】

【0072】

100:氧化還原液流電池

104 、 104-1~104-n 、 200B-1~200B-n 、 200C-1~200C-n 、
200D-1~200D-n:電池單元

104A 、 204A:第一半電池

104B 、 204B:第二半電池

106A:正電解質儲集器

106B:負電解質儲集器

108A:正集電器

108B:負集電器

112、312B、312B-1、312B-2、312C:離子交換膜

116A:正電解質槽

116B:負電解質槽

120A、120B、124A、124B:管道

128A、128B:泵

150:RFB 單元

200A、200B、200C、200D、300A、300B、300B-1、300B-2、
300C、400、500A、500B:密封氧化還原電池

208A、208B:雙極板

212:殼體

222:共同殼體

304:管道

308:孔/開口

309:緩衝體積結構

310:電短路防止結構

404:過量體積

504:氣體減少層

508:氣體釋放閥

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質；以及

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器，

其中所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項2】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項3】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、鈰（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項4】 如請求項 3 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項5】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中封閉式電池中的所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電解質槽。

【請求項6】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還

原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項7】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，更包括減壓結構，所述減壓結構用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一者或兩者中的壓力積累。

【請求項8】 如請求項 7 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構組態成藉由可控制地混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項9】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括直接連接所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器的減壓管道。

【請求項10】 如請求項 9 所述的氧化還原電池，其中所述減壓管道具有介於所述第一電解質及所述第二電解質的總體積的 0.001% 與 10%之間的體積。

【請求項11】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括穿過所述離子交換膜形成的一個或多個開口。

【請求項12】 如請求項 11 所述的氧化還原電池，其中所述一個或多個開口具有 10 奈米至 1 毫米的橫向尺寸。

【請求項13】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括具有多孔結構的所述離子交換膜。

【請求項14】 如請求項 13 所述的氧化還原電池，其中所述多孔結構具有橫向尺寸為 1 奈米至 100 微米的多個孔隙。

【請求項15】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結

構包括所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者中的未填充有所述第一電解質及所述第二電解質中的各別者的過量自由體積。

【請求項16】如請求項 15 所述的氧化還原電池，其中所述過量自由體積介於所述第一電解質及所述第二電解質的總體積的 0.001% 與 50% 之間。

【請求項17】如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括所述離子交換膜，所述離子交換膜的一部分由具有包圍緩衝體積的側壁的緩衝體積結構替換，其中所述側壁中的每一者具有穿過其形成的孔。

【請求項18】如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括所述離子交換膜，所述離子交換膜的一部分由包括突出至所述正電解質儲集器及/或所述負電解質儲集器中的突出部的電短路防止結構替換，其中所述電短路防止結構具有穿過其形成的孔。

【請求項19】如請求項 7 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括由組態成回應於所述壓力積累而彈性地膨脹的可撓性材料形成的所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者。

【請求項20】如請求項 7 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項21】如請求項 20 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括形成在所述第一半電池及所述第二半電池中的一者或兩者

中的氣體減少層。

【請求項22】如請求項 21 所述的氧化還原電池，其中所述氣體減少層組態成選擇性地減少氫氣。

【請求項23】如請求項 22 所述的氧化還原電池，其中所述氣體減少層包括鉑（Pt）。

【請求項24】如請求項 20 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括氣體釋放閥，所述氣體釋放閥組態成自其將所述氣體選擇性地釋放至所述第一半電池或所述第二半電池的外部，同時防止液體自其釋放。

【請求項25】如請求項 1 所述的氧化還原電池，包括多個所述氧化還原電池單元，多個所述氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項26】如請求項 25 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項27】如請求項 25 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

【請求項28】如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與所述第二氧化還原半反應。

【請求項29】一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質；

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器；以及

減壓構件，用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一兩或兩者中的壓力積累。

【請求項30】如請求項 29 所述的氧化還原電池，其中所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項31】如請求項 29 所述的氧化還原電池，其中封閉式電池中的所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不藉由管道連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電解質槽。

【請求項32】如請求項 31 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項33】如請求項 32 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項34】如請求項 32 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一兩或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積

累。

【請求項35】如請求項 29 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項36】如請求項 29 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一者或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、銻（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項37】如請求項 31 所述的氧化還原電池，所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項38】如請求項 29 所述的氧化還原電池，包括多個所述氧化還原電池單元，多個所述氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項39】如請求項 38 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項40】如請求項 38 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

【請求項41】如請求項 29 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與所述第二氧化還原半反應。

【請求項42】一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於接觸正電極的第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於接觸負電極的第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對；以及

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器，

其中所述第一電解質儲集器實質上儲存所述第一半電池的整個體積的所述第一電解質，且

其中所述第二電解質儲集器實質上儲存所述第二半電池的整個體積的所述第二電解質。

【請求項43】如請求項 42 所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電解質槽。

【請求項44】如請求項 43 所述的氧化還原電池，更包括減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一者或兩者中的壓力積累。

【請求項45】如請求項 44 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項46】如請求項 44 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項47】如請求項 44 所述的氧化還原電池，其中所述第一半

電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項48】如請求項 44 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項49】如請求項 42 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項50】如請求項 42 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、銻（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項51】如請求項 49 所述的氧化還原電池，所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項52】如請求項 42 所述的氧化還原電池，包括多個所述氧化還原電池單元，多個所述氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項53】如請求項 52 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項54】如請求項 47 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

【請求項55】如請求項 52 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與

所述第二氧化還原半反應。

【請求項56】一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質；以及

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器，

其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項57】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中微流電池並不包含用於循環所述第一電解質或所述第二電解質的泵送裝置。

【請求項58】如請求項 57 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質儲集器及所述第二電解質儲集器之間的滲透壓差引起。

【請求項59】如請求項 57 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者中的密度改變引起。

【請求項60】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還

原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者跨過所述離子交換膜的擴散引起。

【請求項61】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者對所述第一電極及所述第二電極中的各別者的親和力引起。

【請求項62】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一氧化還原半反應及所述第二氧化還原半反應引起。

【請求項63】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者的熱膨脹或收縮引起。

【請求項64】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述第一電解質儲集器實質上儲存所述第一半電池的整個體積的所述第一電解質，且其中所述第二電解質儲集器實質上儲存所述第二半電池的整個體積的所述第二電解質。

【請求項65】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電解質槽。

【請求項66】如請求項 56 所述的氧化還原電池，更包括減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一者或兩者中的壓力積

累。

【請求項67】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項68】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項69】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項70】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項71】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項72】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、鈰（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項73】如請求項 72 所述的氧化還原電池，所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項74】如請求項 56 所述的氧化還原電池，包括多個氧化還

原電池單元，所述多個氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項75】如請求項 74 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項76】如請求項 74 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

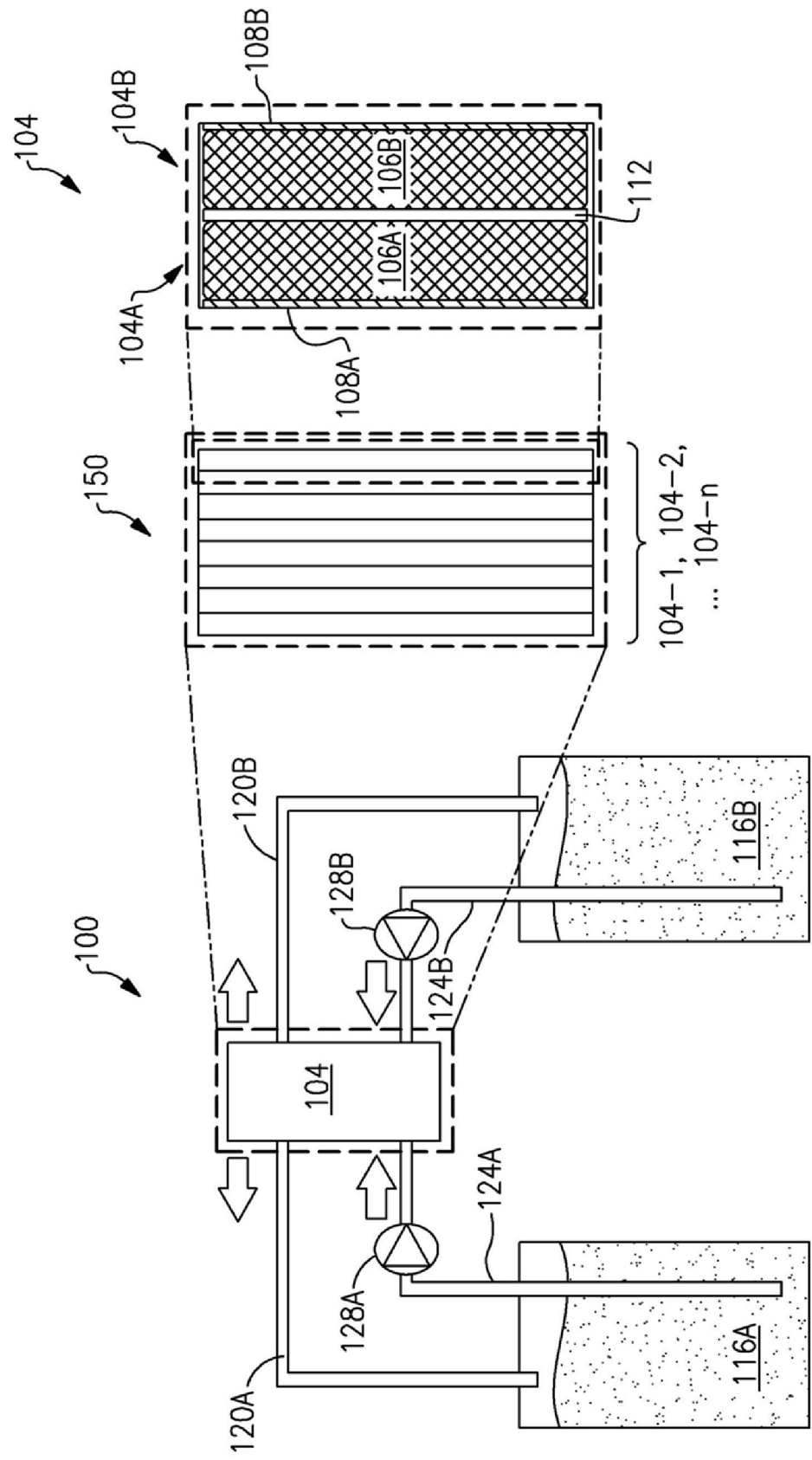
【請求項77】如請求項 56 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與所述第二氧化還原半反應。

【請求項78】如請求項 1 至請求項 77 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質及所述負電解質中的一者或兩者在正交於所述離子膜的表面的方向上具有並不超過 20 公分的厚度。

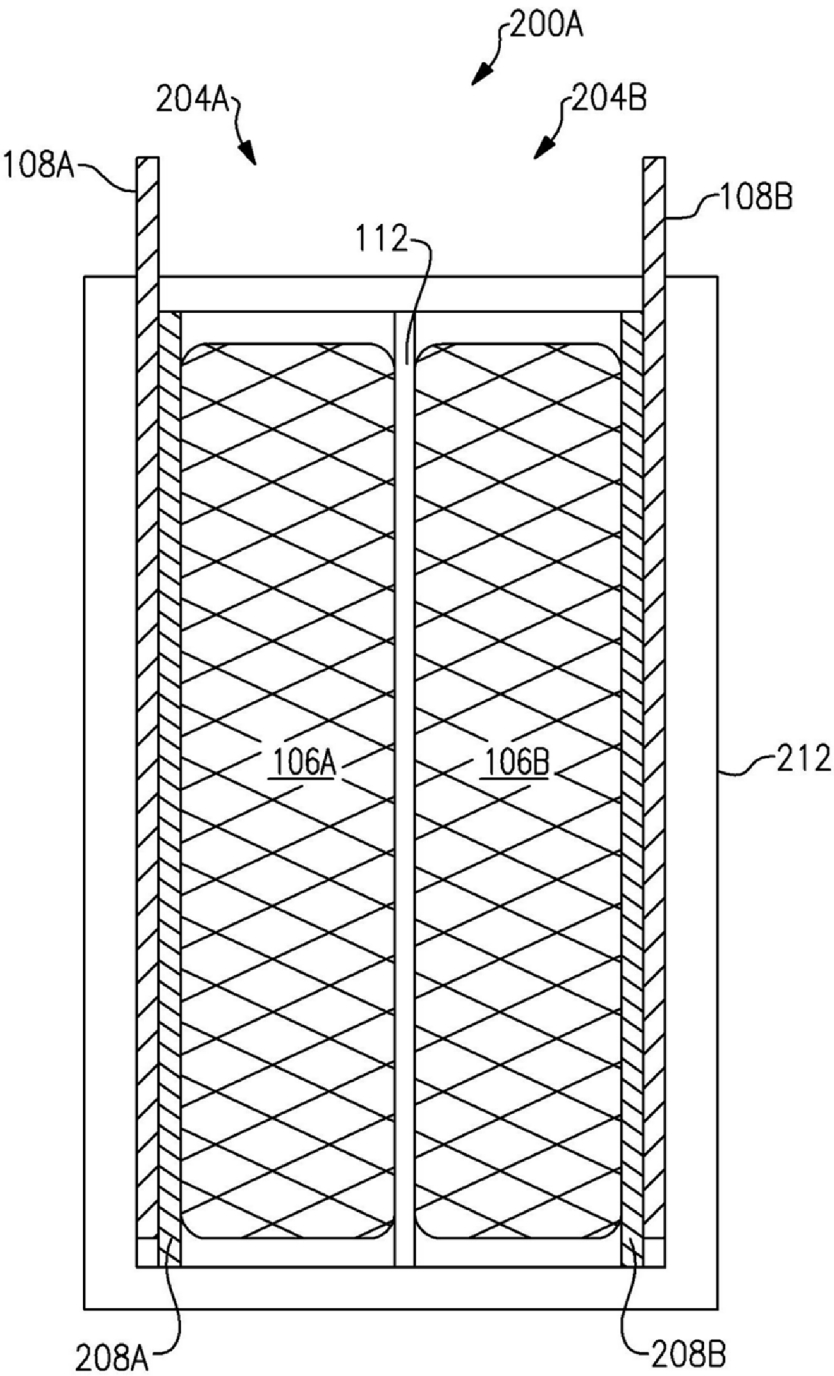
【請求項79】如請求項 1 至請求項 78 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由組態成彈性地膨脹的可撓性材料形成。

【請求項80】如請求項 1 至請求項 79 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由以下各項中的一或多者形成：聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物或強化塑膠。

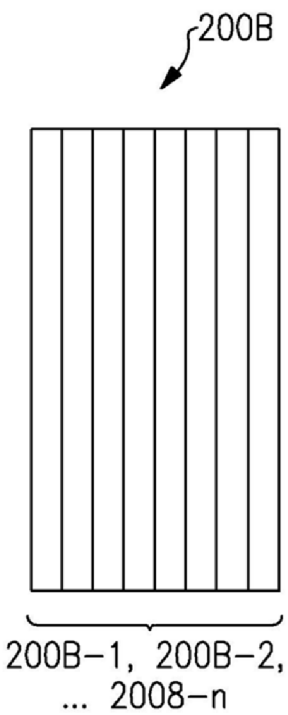
【發明圖式】



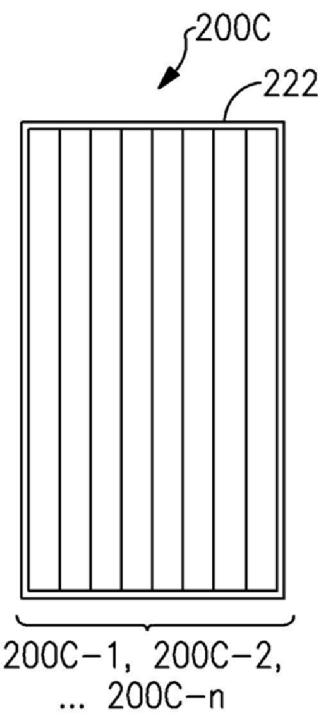
【圖1】



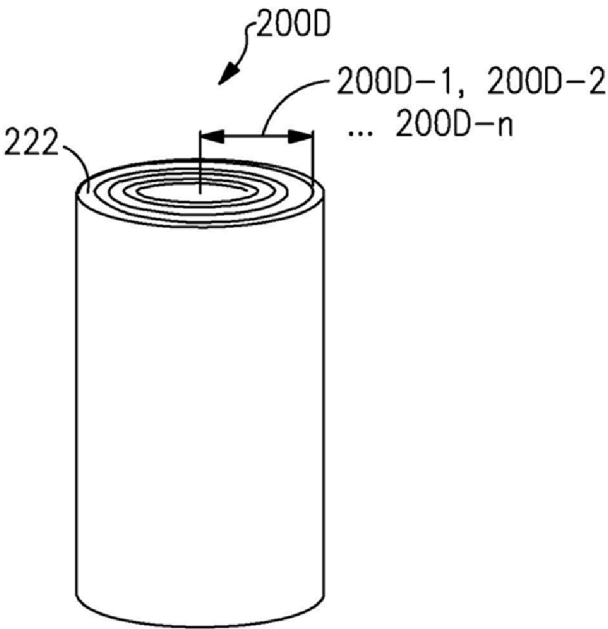
【圖2A】



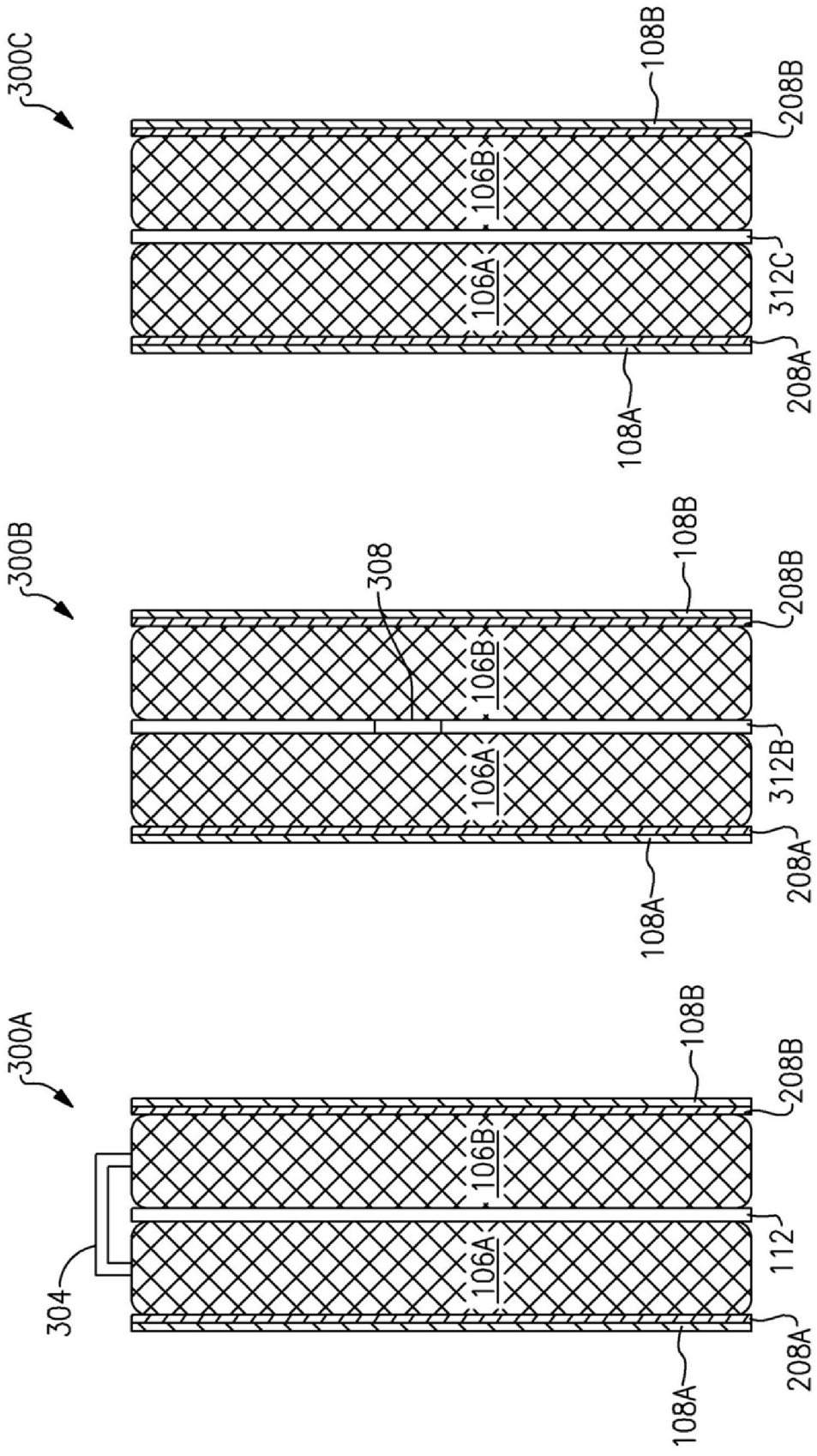
【圖2B】



【圖2C】



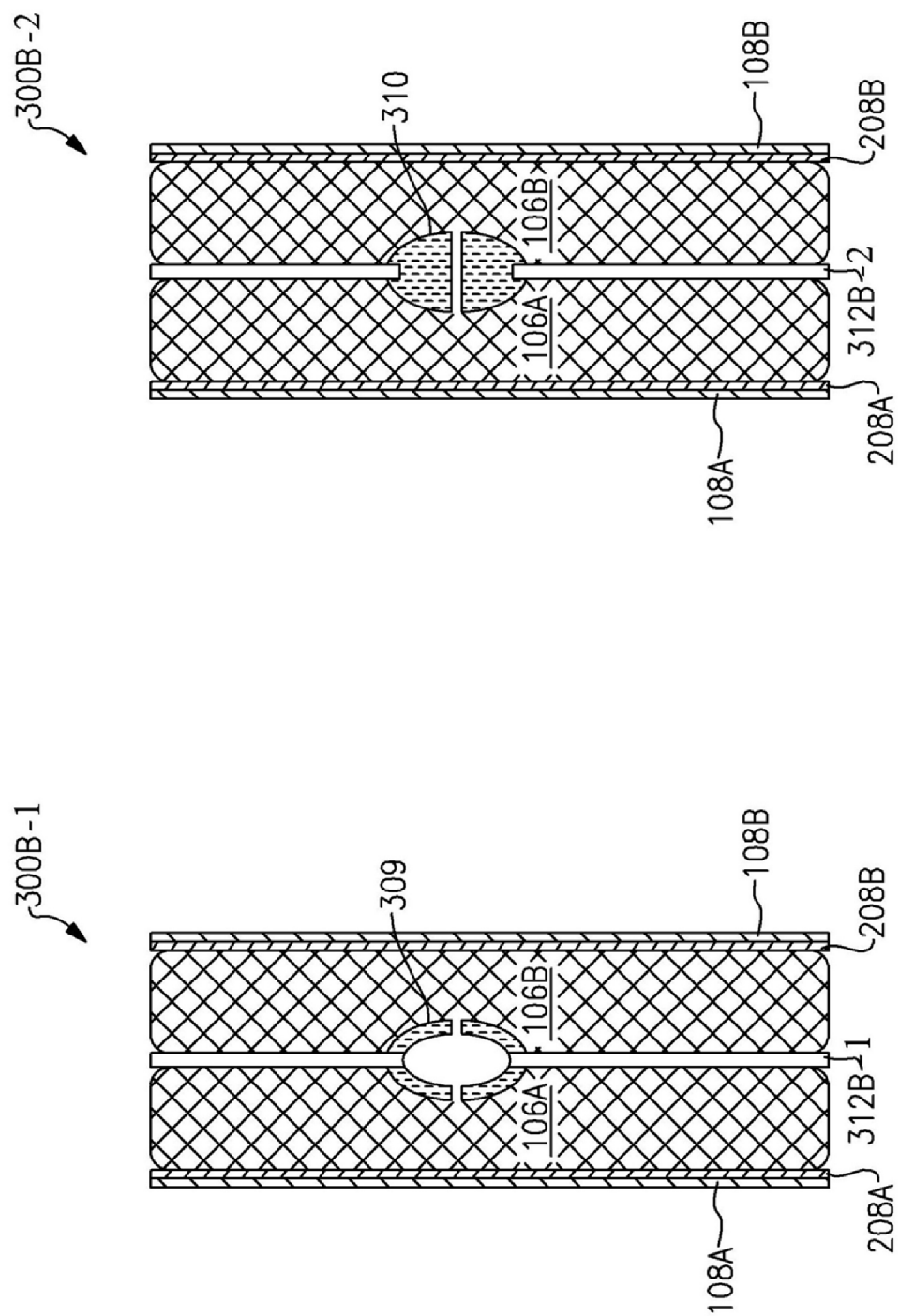
【圖2D】



【圖3A】

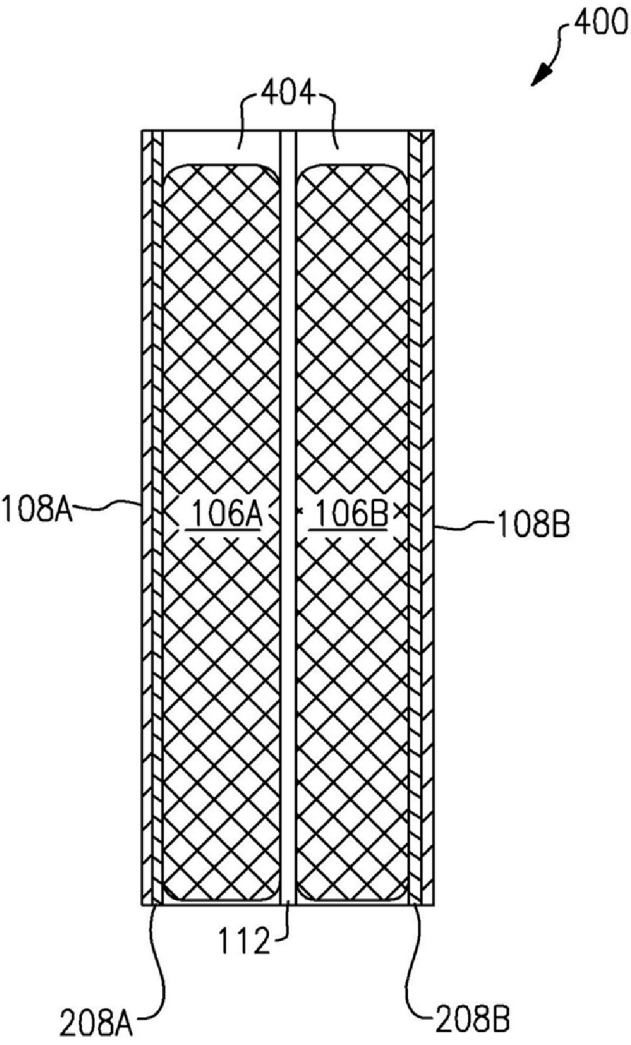
【圖3B】

【圖3C】

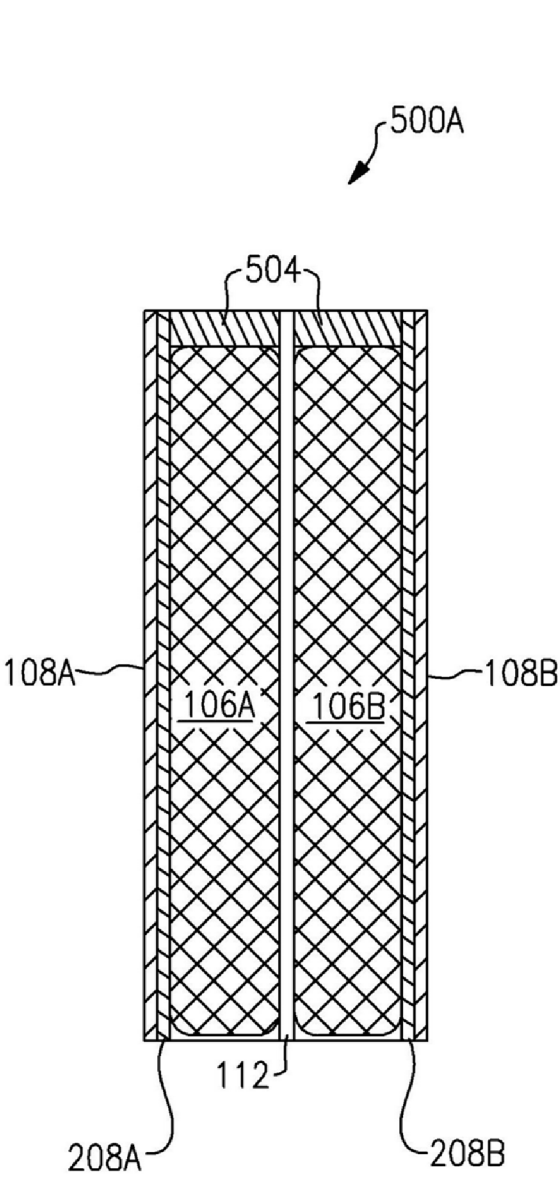


【圖3B-2】

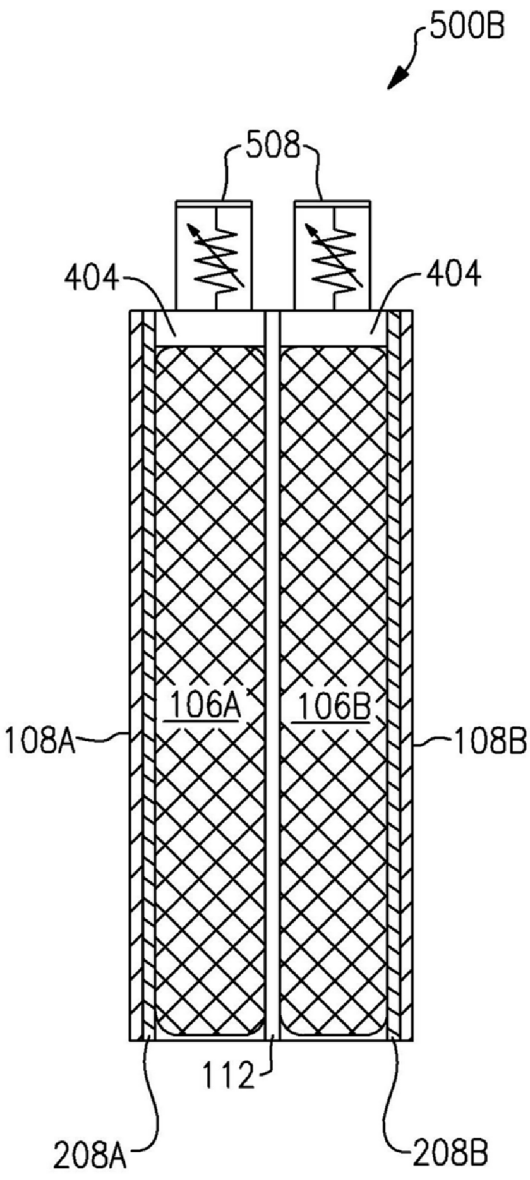
【圖3B-1】



【圖4】



【圖5A】



【圖5B】



【發明摘要】

【中文發明名稱】密封氧化還原電池

【英文發明名稱】SEALED REDOX BATTERY

【中文】提供一種氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原電池另外包括分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器的離子交換膜。第一半電池、第二半電池以及離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【英文】A redox battery comprising a first half cell and a second half cell is provided. The first half cell comprises a positive electrolyte reservoir comprising a first electrolyte contacting a positive electrode and has dissolved therein a first redox couple configured to undergo a first redox half reaction. The second half cell comprises a negative electrolyte reservoir comprising a second electrolyte contacting a negative electrode and has dissolved therein a second redox couple configured to undergo a second redox half reaction. The redox battery additionally comprises an ion exchange membrane separating the positive electrolyte reservoir and the negative electrolyte reservoir. The first half cell, the

second half cell and the ion exchange membrane define a redox battery cell that is sealed in a casing.

【指定代表圖】圖2A

【代表圖之符號簡單說明】

106A:正電解質儲集器

106B:負電解質儲集器

108A:正集電器

108B:負集電器

112:離子交換膜

200A:密封氧化還原電池

204A:第一半電池

204B:第二半電池

208A、208B:雙極板

212:殼體

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 密封氧化還原電池

【英文發明名稱】 SEALED REDOX BATTERY

【技術領域】

【0001】 所揭露技術大體上是關於能量儲存裝置，且更特定言之，是關於密封氧化還原電池。

以引用任何優先權申請案的方式併入

【0002】 如本申請案所申請的申請案資料表單中確定國外或國內優先技術方案的任何及所有申請案均以引用的方式併入本文中。

【0003】 本申請案根據 2019 年 12 月 9 日主張申請的名稱為「封閉式微流氧化還原電池（ENCLOSED MICROFLUIDIC REDOX BATTERY）」的美國臨時專利申請案第 62/945,729 號的優先權，所述申請案的內容在此明確地以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

【0004】 伴隨全球暖化的全球經濟增長繼續使得對基於可再生能源（例如太陽能及風能）的可再生及可持續能量系統的需求的緊急程度增大。為了增強光柵網路的穩定性以抵禦由能量的間歇性供應而引起的波動，能量儲存系統（energy storage system；ESS）的先進技術用於儲存過量的電力，其可在需要時遞送至終端消費者或遞送至電網。尤其，基於電化學能量的 ESS（例如可充電電池或二次電池）可提供具成本效益的且清潔的能量儲存方案。電

化學能量儲存系統的實例包含鋰離子電池、鉛酸電池、鈉硫電池以及氧化還原液流電池。不同的應用需要不同的儲存時間：短期儲存、中期儲存以及長期儲存。不同類型的電化學能量儲存系統具有不同物理特性及/或化學特性。判定電化學能量儲存系統的特定應用的適合性的因素包含投資成本、功率、能量、使用期限、可循環性、效率、可擴展性以及維護成本，僅舉幾例。在選擇及設計適合的電化學儲存系統時權衡競爭因素。

【發明內容】

【0005】 在第一態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池（half cell）及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原電池另外包括分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器的離子交換膜。第一半電池、第二半電池以及離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元（battery cell）。

【0006】 在第二態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原

電池另外包括減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。

【0007】 在第三態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。第一電解質儲集器實質上儲存第一半電池的整個體積的第一電解質，且第二電解質儲集器實質上儲存第二半電池的整個體積的第二電解質。

【0008】 在第四態樣中，一種氧化還原電池包括第一半電池及第二半電池。第一半電池包括正電解質儲集器，正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質。第二半電池包括負電解質儲集器，負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質。氧化還原電池組態成使得第一電解質及第二電解質在第一半電池及第二半電池中的各別者內自循環。

【0009】 在第五態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二

氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。正電解質儲集器、負電解質儲集器以及離子交換膜安置在封閉式電池或密封電池中。

【0010】 在第六態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。正電解質儲集器或負電解質儲集器皆不連接至單獨電解質槽。

【0011】 在第七態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。氧化還原電池並不包含用於使第一電解質或第二電解質流動的泵送裝置。

【0012】 在第八態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行

第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。氧化還原電池另外包括離子交換膜，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器且組態成實質上禁止第一電解質或第二電解質跨過其轉移。正電解質儲集器更包括並不參與第一氧化還原半反應的正電極，且負電解質儲集器更包括並不參與第二氧化還原半反應的負電極。

【0013】 在第九態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜轉移的情況下進行，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。正電解質儲集器、負電解質儲集器以及分隔件安置在封閉式電池或密封電池中。

【0014】 在第十態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜轉移的情況下進行，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。正電解質儲集器或負電解

質儲集器皆不連接至單獨電解質槽。

【0015】 在第十一態樣中，一種氧化還原電池包括：正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；以及負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過分隔件轉移的情況下進行，所述分隔件分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。氧化還原電池並不包含泵送裝置，所述泵送裝置用於使第一電解質流動至正電解質儲集器以及使第一電解質自正電解質儲集器流動或用於使第二電解質流動至負電解質儲集器以及使第二電解質自負電解質儲集器流動。

【0016】 在第十二態樣中，一種氧化還原電池包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對，其中正電解質儲集器更包括並不參與第一氧化還原半反應的正電極。氧化還原電池另外包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於第二電解質中且組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對，其中負電解質儲集器更包括並不參與第二氧化還原半反應的負電極。第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜轉移的情況下進行，所述離子交換膜分隔開正電解質儲集器與負電解質儲集器。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 為實例氧化還原液流電池的示意圖。

圖 2A 為根據實施例的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 2B 為根據一些實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 2C 為根據一些其他實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 2D 為根據實施例的包括呈圓柱形堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。

圖 3A 示意性地示出根據一些實施例的組態成使用管道來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述管道連接在正電解質儲集器與負電極儲集器之間。

圖 3B、圖 3B-1 以及圖 3B-2 示意性地示出根據一些其他實施例的組態成使用離子交換膜來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其形成的一或多個開口。

圖 3C 示意性地示出根據另外一些其他實施例的組態成使用多孔離子交換膜來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。

圖 4 示意性地示出根據實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電解質儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。

圖 5A 至圖 5B 示意性地示出根據實施例的組態成減小或至少

部分地防止正電解質儲集器及負電解質儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。

【實施方式】

【0018】 如上文所論述，在選擇及設計適合的電化學能量儲存系統時針對特定應用權衡的競爭因素包含投資成本、功率、能量、使用期限、可循環性、效率、可擴展性以及維護成本，以及其他。在各種電化學能量儲存系統之中，氧化還原液流電池（redox flow battery；RFB）被認為有希望用於固定能量儲存。RFB 是電化學能量變換裝置，其利用溶解於溶液中的氧化還原物種的氧化還原過程。溶液儲存在外部槽中且在需要時引入至 RFB 單元中。RFB 技術的有利特徵中的一些為：功率及能量的獨立可擴展性、高放電深度（depth of discharge；DOD）以及減小的環境衝擊。此類特徵提供廣泛的操作功率及放電時間，從而使得 RFB 適合於儲存由可再生源產生的電力。

【0019】 圖 1 為實例氧化還原液流電池（RFB）的示意圖。RFB 100 包括電池單元 104。電池單元 104 具有藉由分隔件或離子交換膜 112 分隔開的第一半電池 104A 及第二半電池 104B。第一半電池 104A 包含正電解質儲集器 106A，其中安置有第一電解質或正電解質及正電極，且第二半電池 104B 包含負電解質儲集器 106B，其中安置有第二電解質或負電解質及負電極。正電極電連接至正集電器 108A 且負電極電連接至負集電器 108B。正電解質儲集器 106A 與正電解質槽 116A 流體連通且實體上連接至正電解質槽 116A，且負電解質儲集器 106B 與負電解質槽 116B 流體連通且實

體上連接至負電解質槽 116B。在操作中，使用正電解質泵 128A，正電解質經由出口管道 120A 及入口管道 124A 在正電解質槽 116A 與正電解質儲集器 106A 之間循環，如藉由箭頭展示。類似地，負電解質經由出口管道 120B 及入口管道 124B 在負電解質槽 116B 與負電解質儲集器 106B 之間循環。

【0020】 在一些組態中，多個電池單元 104-1、電池單元 104-2、...、電池單元 104-n 堆疊以形成 RFB 單元 150，其中每一單元以與電池單元 104 類似的方式組態。多個電池單元 104-1、電池單元 104-2、...、電池單元 104-n 包含可彼此流體連通的正電解質儲集器 106A 中的各別者以及可彼此流體連通的負電解質儲集器 106B 中的各別者。正電解質儲集器 106A 中的所連接者繼而與正電解質槽 116A 流體連通，且負電解質儲集器 106B 中的所連接者繼而與負電解質槽 116B 流體連通。

【0021】 相較於諸如鋰離子電池、鉛酸電池以及鈉硫電池的其他電化學儲存技術，RFB 提供若干優勢（包含將功率變換與能量儲存分隔開），因此允許獨立的功率及能量縮放。舉例而言，RFB 可取決於應用以可撓性及分散式方式採用，且按比例縮放以提供介於若干 kW/kWh（用於例如家用儲存）直至若干至數十 MW/MWh（用於柵格儲存）的系統的範圍內的功率及能量。另外，不同於燃料電池，RFB 中的反應為可逆的，由此使得相同電池能夠操作為將電力轉換為化學能且反之亦然之轉換器。RFB 藉由改變金屬離子價而不消耗離子金屬來操作，由此實現長週期使用壽命。部分地由於電解質的相對較高熱質量，可藉由調節電解質流動而相對容易地控制電池溫度。可經由電池電壓容易地監測充電狀態（state

of charge；SOC)，同時可實現極深放電深度（DOD）。

【0022】 不管 RFB 的各種優勢如何，相對於其他電化學儲存技術，RFB 的商業化尚未普及，但數十年來，已在所述技術上進行了相對較大的資金、研究及開發投資。特定言之，儘管最近 ESS 應用的電池需求激增且 RFB 明顯適用於此類應用（包含防火及防爆的更高安全性），但尚未實現廣泛商業化，表明 RFB 的商業化仍然存在長期需求，但存在實質性障礙。本發明人已認識到若干此類障礙，包含相對較低可靠性、低效率、大系統佔據面積以及高系統複雜度。

【0023】 RFB 廣泛商業化的第一個障礙是關於 RFB（諸如上文相對於圖 1 所描述的 RFB 100）的相對較高複雜度及相關聯可靠性問題。如上文所描述，RFB 包含多個管道 120A、管道 120B、管道 124A、管道 124B，所述多個管道用於將電解質轉移至電池單元 104、泵 128A、泵 128B 以及將電解質自所述電池單元 104、所述泵 128A、所述泵 128B 轉移以用於使電解質循環，且將電解質轉移至槽 116A、槽 116B 以及將電解質自所述槽 116A、所述槽 116B 轉移以用於儲存電解質。由於相對較高的複雜度，與電池單元 104 與槽 116A、槽 116B 之間的管道 120A、管道 120B、管道 124A、管道 124B 相關聯的各種連接點可導致可靠性故障，例如洩漏。故障的可能性及頻率與此類管道的數目成比例地增加，此類管道的數目按 ESS 的大小成比例調整。在故障發生時，故障導致非預定修復以及安全隱患。另外，減小此類故障的可能性以及經由預防維護確保連續操作使得運轉成本增加。

【0024】 RFB 廣泛商業化的第二個障礙是關於 RFB 的相對較低效

率。相對較低效率的一個原因是關於在使電解質循環時消耗的能量。舉例而言，釩類 RFB 的電解質包含硫酸，其可能具有相對較高的黏度。經由隨機定向的碳纖維氈類電極的微細多孔結構使電解質（尤其具有相對較高黏度的電解質）循環可能消耗相對大量的外部能量，由此降低 RFB 的外部效率。相對於諸如鋰離子電池（lithium ion battery；LIB）技術的競爭性二次電池技術，RFB 系統的較低外部效率是商業競爭性較低的主要原因之一。

【0025】 RFB 廣泛商業化的第三個障礙是關於與其他電化學儲存技術相比相對較低的功率密度及能量密度，阻礙其行動應用。如本文中所描述，功率及能量密度分別指儲存裝置相對於能量儲存裝置的總體積的功率輸出及能量儲存。因此，對於 RFB，功率及能量密度是指功率輸出及能量儲存與總體積的比，所述總體積包含電池體積、槽體積以及用於轉移電解質的管道的體積。為了部分地補償較低功率及能量密度，RFB 通常具有相對較大的電池主動區域及膜，從而增大電池尺寸，此繼而可導致電解質儲集器 106A、電解質儲集器 106B 內部電解質的橫向梯度高。因此，RFB 的平均電流密度及標稱電流可實質上比基於均勻最大電流密度的最大理論值低。另外，由於需要包含單獨槽及管道的循環系統，故整個系統級空間效率進一步降低。

【0026】 RFB 廣泛商業化的第四個障礙是關於系統複雜度，其可能與化學工廠的複雜度相當。RFB 系統的設計複雜度較高，此繼而增大開發週期，其繼而導致技術開發顯著緩慢。另外，系統複雜度是勞動及資本密集型的，且在 ESS 站點處的安裝、維護以及拆卸方面需要高水準的專門知識。系統複雜度阻止了消費者，因

為可能需要增加人員及訓練以建構及維護系統，以及隨之而來的成本的增加。

【0027】 為了解決此等及其他限制同時保留 RFB 帶來的大多數益處，本揭露是關於密封氧化還原電池。

密封氧化還原電池

【0028】 本文中所揭露的氧化還原電池的各種實施例是關於一種氧化還原電池。根據實施例的氧化還原電池保留 RFB 的優勢，同時至少部分地克服或減輕上文所論述的 RFB 商業化障礙中的一些或全部。特定言之，雖然使用參與氧化還原反應的氧化還原對，但不同於一些 RFB，本文中所揭露的氧化還原電池的實施例包含密封電池單元且並不具有連接至電池單元的單獨電解質槽，亦不具有電解質循環裝置，諸如用於自電池單元外部供應電解質的泵。

【0029】 圖 2A 為根據實施例的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200A 包括第一半電池 204A 及第二半電池 204B。第一半電池 204A 包括正電解質儲集器 106A，其中安置有接觸正電極的第一電解質或正電解質。第一電解質中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對。第二半電池 204B 包括負電解質儲集器 106B，其中安置有接觸負電極的第二電解質或負電解質。第二電解質中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對。正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 定義用於各別半反應的反應空間。密封氧化還原電池 200A 另外包括分隔開正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 的離子交換膜 112。正電極電連接至正集電器 108A 且負電極電連接至負集電器 108B。在一些實施方案中，第一雙極板 208A 插入於

正集電器 108A 與正電解質儲集器 106A 之間，且第二雙極板 208B 插入於負集電器 108B 與負電解質儲集器 106B 之間。

【0030】 不同於習知 RFB，在密封氧化還原電池 200A 中，第一半電池 204A、第二半電池 204B 以及離子交換膜 112 定義密封在殼體或框架 212 中的氧化還原電池單元。使得在正常操作下，可能無法自外部實體上獲取密封殼體 212 內部的內容物。亦即，正電解質及負電解質並不與諸如電解質槽的外部容器流體連通。殼體 212 可密閉地及/或永久地密封氧化還原電池 200A。此類組態與習知氧化還原液流電池相反，在習知氧化還原液流電池中，氧化還原電池單元與外部槽流體連通。亦即，在密封氧化還原電池 200A 中，不同於上文相對於圖 1 所描述的 RFB 100，封閉式電池中的正電解質儲集器 106A 或負電解質儲集器 106B 皆不與單獨電解質槽流體連通或實體上連接至單獨電解質槽，所述單獨電解質槽儲存第一電解質或第二電解質中的各別者。因而，實質上整個體積的正電解質及負電解質儲存於氧化還原電池單元內且由殼體 212 密封及封閉。亦即，第一電解質儲集器 106A 實質上儲存第一半電池 204A 的整個體積的第一電解質，且第二電解質儲集器 106B 實質上儲存第二半電池 204B 的整個體積的第二電解質。部分地由於密封氧化還原電池 200A 不連接至單獨儲存槽，故不同於圖 1 中所示出的 RFB 100，密封氧化還原電池 200A 有利地並不包含用於將電解質轉移至電池單元以及將電解質自所述電池單元轉移的管道 120A、管道 120B、管道 124A、管道 124B（圖 1），亦不包含用於使電解質循環的泵 128A、泵 128B（圖 1）。

【0031】 如上文所描述，密封氧化還原電池 200A 的顯著結構區別

在於無泵 128A、泵 128B（圖 1）。實際上，根據實施例的密封氧化還原電池 200A 組態成使得第一電解質及第二電解質在第一半電池 204A 的正電解質儲集器 106A 及第二半電池 204B 的負電解質儲集器 106B 中的各別者內自循環。在各種組態中，第一電解質及第二電解質的自循環由以下各項中的一或多者引起：第一電解質儲集器與第二電解質儲集器之間的滲透壓差；第一電解質及第二電解質中的一或兩者中的密度改變；第一電解質及第二電解質中的一或兩者的擴散或遷移；第一電解質及第二電解質中的一或兩者對第一電極及第二電極中的各別者的親和力；第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應；以及第一電解質及第二電解質中的一或兩者的熱膨脹或收縮。本發明人已發現，在圖 2A 的橫截面圖中的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的厚度並不超過 20 公分、15 公分、10 公分、5 公分、2 公分、1 公分或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值時，自循環可有效地提供穩定的功率及能量輸出。

【0032】 仍參考圖 2A，殼體 212 由適合的耐腐蝕材料形成以容納正電解質及負電解質，所述正電解質及所述負電解質可能是高酸性的。除了提供耐腐蝕性以外，殼體 212 可以是剛性殼體，以向密封氧化還原電池 200A 提供機械支撐。在一些實施例中，根據實施例的殼體 212 的至少部分可由可撓性材料形成，所述可撓性材料組態成變形以適應正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內的內部壓力的改變。內部壓力的增大可例如由下文相對於壓控式密封氧化還原電池所描述的各種效應引起。在殼體的僅部分由可撓性材料形成的組態中，剩餘部分可由剛性材料形成。可

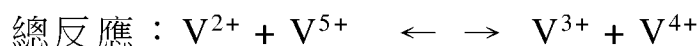
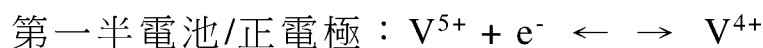
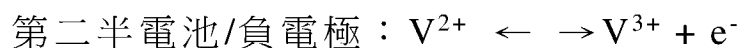
撓性部分可組態成例如回應於壓力的增大而膨脹，使得正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者可適應於大於 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10%、20%、50% 的各別體積增大。殼體 212 的適合材料可包含聚氯乙烯 (PVC)、聚乙烯 (PE)、聚苯乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP)、聚碳酸酯 (PC)、ABS、強化塑膠以及類似物。

【0033】 如此組態，密封氧化還原電池 200A 提供各種技術及商業優勢。舉例而言，實質上減少或消除與電池單元與槽之間的管道（例如導管接頭）以及用於使電解質循環的泵相關聯的各種可靠性故障，此繼而減少非預定修復以及安全隱患及與密封氧化還原電池 200A 的操作相關聯的操作成本。另外，藉由不需要使用泵來使電解質在電池單元與槽之間循環（如上文相對於 RFB 100（圖 1）所描述），實質上改良外部效率。本發明人已意識到，取決於系統的大小，藉由不需要使電解質在電池與電解質槽之間循環，密封氧化還原電池 200A 可將功率或能量密度相較於習知 RFB 提高 2 倍至 50 倍。如上文所描述，功率或能量密度分別指儲存裝置相對於能量儲存裝置的總體積的功率或能量輸出。因此，對於密封氧化還原電池，功率或能量密度分別指功率或能量輸出與密封氧化還原電池的總體積的比。另外，藉由省略包含單獨槽、泵以及管道的循環系統，極大地改良空間效率。此外，極大地減小系統複雜度，由此極大地減少密封氧化還原電池 200A 的商業實施的障礙。舉例而言，不同於習知 RFB，可以與用於模組化實施的鋰離子電池類似的封裝製造密封氧化還原電池 200A，使得所述密封氧化還原電池更適合於自動化及大批量生產，而不需要安裝習知

RFB 可能需要的侵入式構造。

【0034】 在下文中，使用基於釩類氧化還原對的密封釩（V）氧化還原電池的實例來描述密封氧化還原電池 200A 的操作原理及態樣。然而，應理解，實施例不限於此，且本文中所描述的原理可應用於根據各種其他氧化還原對的氧化還原電池。

【0035】 在根據實施例的密封 V 氧化還原電池中，溶解於第一半電池 204A 的第一電解質或正電解質中的第一氧化還原對可以是 V^{4+}/V^{5+} 氧化還原對，且溶解於第二半電池 204B 的第二電解質或負電解質中的第二氧化還原對可以是 V^{2+}/V^{3+} 氧化還原對。可使用以下等式來描述充電及放電期間的氧化還原反應，其中 $\rightarrow$ 表示放電反應方向且 $\leftarrow$ 表示充電反應方向：



【0036】 在充電期間，在第一半電池 204A 中，四價釩離子 V^{4+} 氧化為五價釩離子 V^{5+} ，同時在第二半電池 204B 中，三價離子 V^{3+} 還原為二價離子 V^{2+} 。在放電期間，在第一半電池 204A 中，五價釩離子 V^{5+} 還原為四價釩離子 V^{4+} ，同時在第二半電池 204B 中，二價離子 V^{2+} 氧化為三價離子 V^{3+} 。在此等氧化還原反應發生的同時，電子經由外部電路轉移且某些離子跨過離子交換膜 112 擴散，以分別平衡正半電池及負半電池的電中性。

【0037】 其他氧化還原反應可實施於根據實施例的密封氧化還原電池 200A 中。根據各種實施例，第一氧化還原對或第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、

鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鈦 (Ti)、鐵 (Fe)、銻 (Ce) 以及鈷 (Co)。在一些實施例中，第一氧化還原對及第二氧化還原對包含與上文所描述的 V 氧化還原電池相同金屬的離子。在此等實施例中，有利地，正電解質及負電解質的混合並不導致電解質交叉污染。

【0038】 如本文中所描述，氧化還原電池的電解質為經由電離傳導電流的溶液。電解質用以支援氧化還原對的還原及氧化形式且亦支援對應陽離子及陰離子，以便在氧化還原對的氧化及還原期間平衡溶液中的離子的電荷。根據實施例的正電解質及負電解質包括酸性水溶液。對於密封 V 氧化還原電池，V 離子的濃度與電解質的能量密度有關。較高的能量密度可有利地用以減小給定能量及功率輸出所需的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的體積。然而，過高的 V 離子的濃度可能降低 V 離子的穩定性。因此，對於給定應用，存在最佳 V 離子範圍。舉例而言，溶解於第一電解質及第二電解質中的一或兩者中的釩離子可大於 1.0 M、1.5 M、2.0 M、2.5 M 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值。一方面，低於 1.0 M 的 V 離子濃度可能導致並不適用於一些應用的能量位準。另一方面，大於 2.5 M 的 V 離子濃度可能導致 V^{5+} 離子的較低穩定性（例如在高於 50°C 的操作溫度下），且可接近電解質中的 V^{2+} 離子及 V^{3+} 離子的溶解限度（例如在低於 -20°C 的操作溫度下）。

【0039】 有利地，根據實施例，正電解質及負電解質可包含相同溶劑及/或相同金屬的離子。在此等實施例中，正電解質及負電解質的經由離子交換膜 112 的混合並不導致各別半電池的污染。另外，可根據相同起始溶劑及溶質製備正電解質及負電解質。舉例

而言，對於根據一些實施例的密封 V 氧化還原電池，正電解質及負電解質皆包括硫酸。可藉由例如以下來製備電解質：將 0.1 M 至 2.5 M VOSO_4 （硫酸氧釩）溶解於含 0.1 M 至 6 M H_2SO_4 的水溶液中，以形成四價釩離子（ V^{4+} ）及/或三價釩離子（ V^{3+} ）。四價/三價釩離子可經電化學氧化以形成正電解質（陰極電解質）其含有五價釩離子（ V^{5+} ）的溶液。相反地，四價/三價釩離子可經電化學還原以形成負電解質（陽極電解質），其含有二價釩離子（ V^{2+} ）的溶液。

【0040】 仍參考圖 2A，在各種實施例中，分別安置在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的正電極及負電極包括碳類材料，諸如碳或石墨氈、碳纖維、碳黑、石墨粉末以及石墨烯，僅舉幾例。碳類材料有利地提供相對較大的工作範圍、良好的穩定性以及高可逆性。針對相對較高電化學活性、低體電阻率以及大特定面積，電極最佳化。電極的電化學活性的改良增大密封氧化還原電池 200A 的能量效率。為改良密封氧化還原電池 200A 的效能，可例如藉由利用金屬塗佈、增大表面粗糙度或利用添加劑進行摻雜來修改電極的表面。

【0041】 定義反應空間的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 部分地或完全地填充有離子交換膜 112（分別）與第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B（若存在）之間的或離子交換膜 112（分別）與正集電器 108A 及負集電器 108B 之間的各別電極。正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的在填充有各別電極之後的剩餘空間部分地或完全地填充有離子交換膜 112 與第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B（若存在）之間的或離子交換膜 112

與正集電器 108A 及負集電器 108B 之間的各別電解質。在各種實施例中，除了在如下文所描述的有意穿孔或變得多孔的情況下，離子交換膜 112 用以實質上分隔開兩個半電池，且用以實質上防止兩種電解質與氧化還原對混合，同時允許輸送諸如 H^+ 的離子，以在電流通過期間平衡兩個半電池之間的電荷以使電路完整。離子交換膜 112 可以是陰離子交換膜或陽離子交換膜。離子交換膜 112 可包含全氟化離聚物、部分氟化聚合物以及未氟化烴，僅列舉幾類材料。離子交換膜 112 的特定實例包含 Nafion®、Flemion®、NEOSEPTA-F®以及 GoreSelect®，其提供良好的化學穩定性、高傳導性以及機械強度。

【0042】 雖然各種所示出的實施例包含對特定類型的離子（例如陽離子或陰離子）可具有選擇性的離子交換膜 112，但實施例不限於此。舉例而言，在各種實施例中，離子交換膜 112 可以是非選擇性膜，例如多孔膜。

【0043】 仍參考圖 2A，在一些實施例中，藉由連接（例如，串聯）多個單個氧化還原電池單元以形成電池堆疊，輸出功率可按比例調整。在此等組態中，第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 可有助於可移除的相鄰雙極板之間的單個電池與集電板 108A、集電板 108B 的串聯連接。第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 可由適合材料形成，所述適合材料諸如石墨、碳、碳塑膠或類似物，以提供高電導率及低內部電阻的電池堆疊。另外，第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 支援接觸壓力，所述接觸壓力是所述第一雙極板 208A 及所述第二雙極板 208B 壓在電極上以增大電導率時承受的壓力。另外，設置第一雙極板 208A 及第二雙極板 208B 以具有高

耐酸性，從而防止集電板 108A、集電板 108B 腐蝕或氧化。

【0044】 正集電器 108A 及負集電器 108B 包括具有高電導率的金屬，諸如銅或鋁，且用以在充電過程及放電過程期間使電流流動。

【0045】 由於上文所描述的單個密封氧化還原電池 200A 具有例如約 1.65 伏或小於 1.65 伏的輸出電壓（其是電化學反應的特性），額外電池可以電串聯或電並聯方式連接以分別實現更高的電壓及電流，如本文中所描述。

【0046】 圖 2B 為根據一些實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200B 包含可堆疊的多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n，其中每一單元以與密封氧化還原電池 200A（圖 2A）類似的方式組態。多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n 中的每一者包含正電解質儲集器 106A、負電解質儲集器 106B 以及離子交換膜 112。在所示出的實施例中，多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n 中的每一者藉由單獨殼體 212 封閉。多個電池單元 200B-1、電池單元 200B-2、...、電池單元 200B-n 可以電串聯方式連接以增大輸出電壓。

【0047】 圖 2C 為根據一些其他實施例的包括呈堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200C 包含可堆疊的多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n，其中多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 中的每一者以與密封氧化還原液流電池 200（圖 2A）類似的方式組態，包含正電解質儲集

器 106A、負電解質儲集器 106B 以及離子交換膜 112。然而，不同於密封氧化還原電池 200B（圖 2B），在所示出的實施例中，多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 藉由共同殼體 222 封閉。以與密封氧化還原電池 200B（圖 2B）類似的方式，多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 可以電串聯方式連接以增大輸出電壓。此外，在一些實施例中，多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 的正電解質儲集器 106A 可彼此流體連通，且多個電池單元 200C-1、電池單元 200C-2、...、電池單元 200C-n 的負電解質儲集器 106B 可彼此流體連通。密封氧化還原電池 200C 可組態為袋型電池或硬殼型電池。

【0048】圖 2D 為根據實施例的包括呈圓柱形堆疊組態的多個密封氧化還原電池單元的密封氧化還原電池的示意圖。所示出的密封氧化還原電池 200D 包含可圓柱形地堆疊的多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n，其中多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 中的每一者以與密封氧化還原液流電池 200（圖 2A）類似的方式組態，包含正電解質儲集器 106A、負電解質儲集器 106B 以及離子交換膜 112。多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 可個別地以與上文相對於密封氧化還原電池 200B（圖 2B）所描述的類似方式封閉在殼體中。替代地，多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 可以與上文相對於密封氧化還原電池 200C（圖 2C）所描述的類似方式藉由共同殼體 222 封閉。以與密封氧化還原電池 200B（圖 2B）類似的方式，多個電池單元

200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 可以電串聯方式連接以增大輸出電壓。此外，在一些實施例中，多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 的正電解質儲集器 106A 可彼此流體連通，且多個電池單元 200D-1、電池單元 200D-2、...、電池單元 200D-n 的負電解質儲集器 106B 可彼此流體連通。

【0049】 將瞭解，呈上文相對於圖 2B 至圖 2C 所描述的堆疊組態中的每一者的多個電池單元中的一些或全部可藉由適當地電連接單元中的一些或全部的相反極性的集電器而以電串聯方式連接，或藉由適當地電連接單元中的一些或全部的相同極性的集電器而以電並聯方式連接。

密封氧化還原電池與習知二次電池的區別

【0050】 上文已描述根據實施例的密封氧化還原電池相對於習知 RFB 的區別及優勢，包含省略電解質槽、泵送系統以及管道網路，其有助於習知 RFB 的緩慢商業實施。雖然可能沒有單獨電解質槽，但密封氧化還原電池 200A 至密封氧化還原電池 200D（圖 2A 至圖 2D）保留習知 RFB 中可用的獨特設計靈活性中的一些。舉例而言，由於液體的固有順應性，相較於習知二次電池，單元幾何結構的設計實質上更加靈活。此外，可例如藉由調整電解質體積相對於電極表面面積的比來在受限範圍內解耦及按比例調整功率及能量儲存容量。可使用例如正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的厚度來調整所述比，如上文所描述。另一方面，由於根據實施例的密封氧化還原電池完全被密封以實現模組化實施，故其亦具有習知電池的主要優勢。雖然根據實施例的密封氧化還

原電池及習知二次電池（例如 LIB）可具有使用類似術語提及的組件，但將瞭解，根據實施例的密封氧化還原電池的組件及其操作原理與習知二次電池的組件及其操作原理具有區別，如本文中所描述。在下文中，雖然可比較根據實施例的密封氧化還原電池與 LIB，但應理解，所述比較適用於其他習知二次電池。

【0051】 第一，根據實施例的密封氧化還原電池中的電解質的結構、功能作用以及操作原理與習知二次電池（例如 LIB）的彼等具有區別。在操作中，在 LIB 中，電解質自身並不儲存能量，在充電/放電過程中亦不參與電化學反應。實際上，LIB 中的電解質主要用以在充電/放電過程期間為在正電極與負電極之間輸送的鋰離子提供路徑。因此，電解質的移動實質上不受分隔件限制。相比之下，在根據實施例的密封氧化還原電池 200 中，電化學能量儲存在呈溶解的活性材料形式的電解質中，所述電解質例如溶解於正電解質及負電解質中的在充電/放電過程期間進行電化學反應的各別氧化還原對。因此，電解質可被稱為儲存根據實施例的密封氧化還原電池中的能量的介質。在 V 氧化還原電池的實例中，如上文所描述，溶解於正電解質及負電解質中的 V 離子物種的氧化態由各別半反應改變。因此，密封氧化還原電池中的正電解質及負電解質的化學組成物不同於 LIB 的電解質。進一步不同於 LIB，在根據實施例的密封氧化還原電池中，由於由正電解質及負電解質的化學組成物的差異引起的電動勢導致能量儲存，故正電解質及負電解質的混合導致損失所儲存能量。

【0052】 第二，根據實施例的密封氧化還原電池中的電極的結構、功能作用以及操作原理與習知二次電池（例如 LIB）的彼等

具有區別。在 LIB 中，電極中包含的活性材料直接參與電化學反應。在操作中，在 LIB 中，鋰離子在正電極的活性材料與負電極的活性材料之間移動以實現電化學平衡，且電極本身充當能量儲存的主要介質。相比之下，根據實施例的密封氧化還原電池的電極起非常不同的作用。密封氧化還原電池的正電極並不參與第一氧化還原半反應，且密封氧化還原電池的負電極並不參與第二氧化還原半反應。如本文中所描述，並不參與氧化還原半反應的電極並不妨礙電極的以與催化劑類似的方式為電化學反應提供物理位點的功能。然而，電極本身並不涉及電化學反應，且氧化還原離子在電池的充電及放電期間並不在正電極與負電極之間移動。取決於組成物，表面上可能存在充當催化劑的官能基。然而，此與如在 LIB 情況下主動參與電化學反應的電極具有區別。相反地，電極實質上被動地輸送由電化學反應產生的電子。

【0053】 第三，根據實施例的密封氧化還原電池中的離子交換膜的結構、功能作用以及操作原理與習知二次電池（例如 LIB）中的分隔件的彼等具有區別。在 LIB 中，發生電化學反應的電極的活性材料通常呈固體狀態，且安置在正電極與負電極之間的分隔件主要用以防止其間的電短路。因此，雖然分隔件用以防止正電極與負電極之間的電接觸，但在 LIB 中，分隔件並未特別設計成限制鋰離子穿過其的輸送，亦或限制其間的電化學反應。換言之，LIB 中的分隔件主要用以使正電極及負電極彼此電絕緣而不干擾離子的輸送，此為用於充電及放電的電化學反應的一部分。因此，LIB 的分隔件設計成在電極之間自由地輸送鋰離子。相比之下，在根據實施例的密封氧化還原電池中，氧化還原活性物種溶解於

電解質中，且離子交換膜 112（圖 2A）用以使正電解質與負電解質電分隔且防止其彼此混合。大體而言，離子交換膜 112 包括選擇性滲透膜，在選擇性滲透膜中，陽離子或陰離子在其間輸送以平衡兩個半電池之間的電荷。舉例而言，離子交換膜可組態成選擇性地使陽離子或陰離子自其通過。因此，在根據實施例的密封氧化還原電池中，由於儲存能量的電解質為液體（不具有離子交換膜 112），故無論正電極及負電極是否彼此接觸，皆發生因混合正電解質及負電解質而導致的電短路。因此，在根據實施例的密封氧化還原電池中，第一氧化還原半反應及第二氧化還原半反應在第一氧化還原對或第二氧化還原對的離子實質上沒有跨過離子交換膜 112 轉移的情況下進行，所述離子交換膜 112 分隔開正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B。如本文中所描述，實質上並不轉移氧化還原對的離子的離子交換膜 112 指用以實質上防止正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B（圖 2A）之間的電解質跨越的離子交換膜 112。因此，離子交換膜 112 的基底材料可理想地為一種膜，所述膜阻止電解質中的氧化還原物種（例如，V 氧化還原電池中的 V 離子）移動，同時選擇性地准許其他離子（例如，V 氧化還原電池中的 H⁺離子）移動，以保持半電池之間的電荷平衡。然而，實質上並不轉移氧化還原對的離子的離子交換膜 112 仍可准許非預期跨越或受限的預期混合，以減輕內部壓力積累，如下文所描述。

壓控式密封氧化還原電池

【0054】 如上文所描述，部分地由於省略了電解質槽、泵送系統以及管道網路，根據實施例的密封氧化還原電池克服習知 RFB 商

業化的主要障礙。另一方面，部分地由於密封架構，根據實施例的密封氧化還原電池提供由習知二次電池提供的主要優勢，包含更簡單及緊湊的設計。雖然提供此等主要優勢，但本發明人已意識到，根據實施例的密封氧化還原電池的密封架構可能引起某些技術問題。在下文中，描述此等問題以及技術特徵以解決此等及其他問題。

【0055】 本發明人已意識到，與密封氧化還原電池相關聯的技術難題中的一者由離子交換膜的結構限制引起。如上文所描述，離子交換膜 112（圖 2A）的材料理想地使溶解有氧化還原活性物種（例如，V 氧化還原電池中的 V 離子）的正電解質及負電解質電分隔且防止所述正電解質及所述負電解質混合，同時選擇性地使特定離子（例如，V 氧化還原電池中的 H^+ 離子）自其通過。然而，實務上，確實發生穿過離子交換膜 112（圖 2A）的電解質與氧化還原活性物種的非所需混合。舉例而言，在 V 氧化還原電池中，發生跨過正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的離子交換膜 112 的水、硫酸以及 V 離子的混合。此現象（統稱為跨越）通常被視為減少長期使用期限並降低氧化還原電池的能量效率的現象。在充電/放電過程期間，跨越進一步加速。舉例而言，對於 V 氧化還原電池，在充電過程期間發生穿過離子交換膜（包括全氟磺酸（PFSA））自正電解質儲集器 106A 至負電解質儲集器 106B 的跨越，且在放電過程期間發生相反方向上的跨越。取決於離子交換膜的氧化還原化學反應及特徵，跨越可為網狀定向的。本發明人已發現，對於諸如 V 氧化還原電池的一些系統，放電過程期間的跨越程度大於充電過程期間的跨越程度，且隨著充電及

放電重複，正電解質的體積與負電解質的體積之間的不平衡積聚。此導致正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質量及離子濃度不平衡。此不平衡繼而可導致正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的負壓力積累或正壓力積累。隨著充電過程及放電過程重複，正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質體積的所積聚不平衡以及所得壓力積累導致能量容量及效率降低，且最終導致對密封氧化還原電池的永久性損壞。

【0056】 將瞭解，相較於習知 RFB，根據實施例的密封氧化還原電池中的由跨越引起的定向質量轉移的影響可能更嚴重。此是由於雖然 RFB 的電解質槽允許對正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的電解質體積的改變作出一些補償，故因為不存在電解質槽，所以根據實施例的密封氧化還原電池的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內部的體積相對固定。因此，正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質體積的不平衡以及所得壓力積累使得電池的各種組件變形及受損的可能性增大，所述電池的各種組件包含離子交換膜 112、正電極及負電極、正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 及/或殼體 212。除了由跨越引起的壓力積累以外，由於根據實施例的密封氧化還原電池相較於習知 RFB（其允許經由電池單元與電解質槽之間的電解質交換而進行一些熱交換）更加隔熱，故密封氧化還原電池可更易於受電解質的溫度改變的影響。較高溫度可能不僅引起電解質熱膨脹，且亦引起或加速副反應，諸如氫析出及 CO_2 析出，此可能進一步增大密封氧化還原電池內部的壓力積累。在下文

中，描述各種實施例，其解決與密封氧化還原電池相關聯的此等及其他技術難題。

【0057】 圖 3A 至圖 3C 示意性地示出根據實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。除了上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 的各種特徵以外，圖 3A 至圖 3C 中示出的密封氧化還原電池中的每一者亦包含減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。減壓構件組態成藉由可控制地混合（例如，直接混合）正電解質儲集器 106A 中的正電解質與負電解質儲集器 106B 中的負電解質來防止或至少部分地壓力積累。將瞭解，雖然電解質的混合可能導致根據實施例的密封氧化還原電池中的電池效率下降，但引起電池效率下降的任何功率輸出損失實質上可能低於用於使電解質循環的習知 RFB 中的能量消耗。在下文中，為了清楚起見，自所示出的密封氧化還原電池中省略殼體。然而，應理解，所示出的密封氧化還原電池組態中的每一者以與上文相對於圖 2A 至圖 2D 所描述類似的方式包含殼體 212。

【0058】 圖 3A 示意地示出根據一些實施例的組態成藉由使用管道可控制地准許混合正電解質與負電解質來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電解質儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述管道連接正電解質儲集器及負電解質儲集器。密封氧化還原電池 300A 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化

還原電池 300A 更包括直接連接正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的減壓管道 304。為了減輕在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間產生的壓力差，管道 304 允許電解質自具有更高壓力的電解質儲集器至具有更低壓力的電解質儲集器的受控轉移，由此准許混合正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質。如上文所描述，大體而言，正電解質與負電解質的混合導致能量容量及效率降低，或甚至使密封氧化還原電池受損。然而，管道 304 適用於將電解質的混合量可控制地限制於與電解質跨越的體積成比例的受控低位準。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動量經控制為小於或等於在不存在管道 304 的情況下將發生的自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的電解質跨越的量。此藉由例如在管道 304 中提供緩衝體積來達成，所述緩衝體積等於或大於因跨越而轉移的電解質的量。根據實施例，每充電或放電週期在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間轉移或交叉轉移的電解質的體積可小於正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的電解質的體積的 0.001%、0.01%、0.1%、1%、10%或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的百分比。由管道 304 提供的緩衝體積可約等於或大於例如在一個充電或放電週期中在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間轉移或交叉轉移的電解質的體積。

【0059】 圖 3B、圖 3B-1 以圖及 3B-2 示意地示出根據一些其他實施例的組態成藉由使用離子交換膜可控制地准許正電解質及負電

解質的混合來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其的一或多個開口。參考圖 3B，所示出的密封氧化還原電池 300B 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 300B 包括離子交換膜 312B，所述離子交換膜 312B 包括穿過其形成的一或多個孔或開口 308。所示出的離子交換膜 312B 實質上可與圖 2A 中所示出的離子交換膜 112 類似，但具有一或多個開口 308。為了減輕在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間產生的壓力差，一或多個孔 308 允許電解質自具有更高壓力的電解質至具有更低壓力的電解質儲集器的受控轉移，由此准許混合正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質。孔 308 的大小、位置以及數目設計成准許有意混合的量為與電解質跨越的體積成比例的受控低位準。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動量經控制為小於或等於在不存在孔 308 的情況下將發生的自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的電解質跨越的量。根據實施例，孔 308 可具有橫向尺寸，例如大於 10 奈米、100 奈米、1 微米、10 微米、100 微米、1 毫米、10 毫米或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的直徑。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動的總體積及速率經控制為與上文相對於密封氧化還原電池 300A（上文相對於圖 3A 所描述）所描述的值類似。將瞭解，穿過離子交換膜 112（圖 2A）的跨越的速

率與功率輸出成比例地增大。因此，在較高功率輸出下，由增大的跨越引起的電解質不平衡應相對迅速地減輕。藉由有意地允許經由孔 308 的在相反方向上進行的混合來抵消電解質不平衡，可改良較高功率輸出下的功率輸出的穩定性。雖然增加的混合可導致電池效率下降，但使用密封氧化還原電池 300B 的組態，較高輸出下的功率輸出的增大的穩定性可至少部分地補償還原電池效率。

【0060】 圖 3B-1 示意地示出根據替代實施例的組態成使用離子交換膜減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其形成的一或多個開口。密封氧化還原電池 300B-1 以與密封氧化還原電池 300B（圖 3B）類似的方式組態，不同之處在於，替代實質上與離子交換膜 112（圖 2A）類似但具有一或多個開口 308（圖 3B）的離子交換膜 312B（圖 3B），密封氧化還原電池 300B-1 包括離子交換膜 312B-1，所述離子交換膜 312B-1 的一部分由一或多個緩衝體積結構 309 替換，所述一或多個緩衝體積結構 309 各自具有部分封閉的緩衝體積。部分封閉的緩衝體積由側壁定義，所述側壁各自具有穿過其形成的開口。在操作中，回應於如上文所描述的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的壓力增加，來自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者的電解質通過開口以利用正電解質及負電解質中的一或兩者填充部分封閉的緩衝體積。如此組態，部分封閉的緩衝體積可用以限制正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質的交叉混合。

【0061】 圖 3B-2 示意地示出根據另一替代實施例的組態成使用離子交換膜來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池，所述離子交換膜具有穿過其形成的一或多個開口。密封氧化還原電池 300B-2 以與密封氧化還原電池 300B（圖 3B）類似的方式組態，不同之處在於，替代實質上與離子交換膜 112（圖 2A）類似但具有一或多個開口 308（圖 3B）的交換膜 312B（圖 3B），密封氧化還原電池 300B-2 包括離子交換膜 312B-2，所述離子交換膜 312B-2 的一部分由一或多個電短路防止結構 310 替換，所述一或多個電短路防止結構 310 各自具有穿過其形成的開口。電短路防止結構 310 中的每一者包括在朝著正集電器 108A 及負集電器 108B 的相對方向上突出的部分。在操作中，回應於如上文所描述的正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的壓力增加，來自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者的電解質以與上文相對於圖 3B 所描述類似的方式通過開口。另外，電短路防止結構 309 用以防止正電極及負電極經由開口彼此接觸。此類接觸將產生電短路。

【0062】 將瞭解，在密封氧化還原電池 300B（圖 3B）、密封氧化還原電池 300B-1（圖 3B-1）以及密封氧化還原電池 300B-2（圖 3B-2）中的每一者中，在開口處或開口附近形成有緩衝體積，在所述緩衝體積中准許電解質混合同時防止電極彼此接觸。在氧化還原電池 300B（圖 3B）中，緩衝體積由離子交換膜 312B 中形成的開口 308 的體積形成。在氧化還原電池 300B-1（圖 3B-1）中，緩衝體積由部分封閉的緩衝體積及穿過緩衝體積結構 309 的側壁

的開口的體積形成。在氧化還原電池 300B-2 (圖 3B-2) 中，緩衝體積由穿過電短路防止結構 309 形成的開口的體積形成。密封氧化還原電池 300B (圖 3B)、密封氧化還原電池 300B-1 (圖 3B-1) 以及密封氧化還原電池 300B-2 (圖 3B-2) 中的每一者中設置的緩衝體積設計成等於或大於因跨越而轉移的電解質的體積。如上文所描述，每充電或放電週期在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間轉移或交叉轉移的電解質的體積可小於正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的電解質的體積的 0.001%、0.01%、0.1%、1%、10% 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的百分比。

【0063】圖 3C 示意地示出根據另外一些其他實施例的組態成藉由可控制地准許正電解質及負電解質的混合來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 300C 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 300C 包括具有多孔結構的離子交換膜 312C。為了減輕在正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間產生的壓力差，多孔結構允許電解質自具有更高壓力的電解質至具有更低壓力的電解質儲集器的受控轉移，由此准許混合正電解質儲集器 106A 與負電解質儲集器 106B 之間的電解質。多孔結構的孔隙的大小及面積密度設計成准許有意混合的量為與電解質跨越的體積成比例的受控低位準。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動量經控制為小於或等於在利用無孔離子交換膜的情況下

將發生的自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的電解質跨越的量。根據實施例，離子交換膜 312C 的孔隙可具有橫向尺寸，例如大於 1 奈米、10 奈米、100 奈米、1 微米、10 微米、100 微米、1 毫米或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的直徑。在一些實施例中，離子交換膜包含多孔部分及無孔部分。根據實施例，電解質自正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一者至另一者的所准許流動的總量及速率經控制為與上文相對於密封氧化還原電池 300A（圖 3A）所描述的值類似。以與上文相對於密封氧化還原電池 300B（圖 3B）所描述類似的方式，雖然增加的混合可導致電池效率下降，但使用密封氧化還原電池 300C 的組態，較高輸出下的功率輸出的增大的穩定性可至少部分地補償還原電池效率。

【0064】圖 4 示意地示出根據一些其他實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 400 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於除了上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 的各種特徵以外，圖 4 中所示出的密封氧化還原電池 400 更包含減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。減壓構件組態成藉由適應於正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內部的液體或氣體的體積增大而防止或至少部分地防止壓力積累。在所示出的實施例中，減壓構件包括形成在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的過量

或自由體積 404。如本文中所描述，過量或自由體積是指正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內的有意地未填充有各別電解質的體積。因此，在此等實施例中，正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者僅部分地填充有正電解質及負電解質中的各別者。在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的電解質膨脹（例如由於如上文所描述的跨越或由於電解質的熱膨脹）時，過量或自由體積 404 可適應於增大的體積以減小或防止正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的壓力積累。舉例而言，在密封氧化還原電池 400 內部的溫度由於內部產生的熱量或由於來自外部環境的熱量而升高時，自其產生的壓力積累可由過量或自由體積 404 藉由適應於因熱膨脹而導致的電解質的體積增大而至少部分地適應。此類壓力積累可因以下而產生：例如，電解質的熱膨脹，因溶解度降低而自電解質中析出的溶解氣體，以及氣體在電池內部的產生或膨脹。過量或自由體積 404 的大小可基於電解質的預期熱膨脹及氣體在預期峰值溫度（例如 60°C）下的相對於基礎溫度（例如室溫）的預期產生及/或膨脹來判定。根據實施例，按各別正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的總體積計，過量或自由體積 404 可佔據大於 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10%、20%、50%或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的體積。

【0065】 圖 5A 及圖 5B 示意性地示出根據一些其他實施例的組態成減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。除了上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 的各種特徵以外，圖 5A 及圖 5B

中所示出的密封氧化還原電池 500A 及密封氧化還原電池 500B 中的每一者分別亦包含減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累。減壓構件組態成藉由減小正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止壓力積累。如上文所描述，充電及/或放電期間的副反應可產生氣體，諸如因水分解而產生的氫、自碳類電極的氧化而產生的 CO_2 ，以及 O_2 ，僅舉幾例。此等副反應可導致密封氧化還原電池內部的壓力積累，且壓力積累的程度可在較高溫度下加速。

【0066】圖 5A 示意地示出組態成藉由減小正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 500A 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的類似方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 500A 更包括形成在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者中的氣體減少層 504。氣體減少層 504 可組態成減少（例如，選擇性地減少）可能藉由適合方式（例如，吸收、反應或催化轉化）而在操作中產生的氣體物種。雖然氣體減少層 504 示出為形成在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的上部內表面上，但實施例不限於此，且氣體減少層 504 可形成在正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內的任何表面（包含各別電極的表面）上。

【0067】在一個實施例中，氣體減少層 504 選擇性地組態成減少

如上文所描述可能在副反應中產生的氫氣。舉例而言，氣體減少層 504 可包括鉑 (Pt)，其用作將氫及氧轉化為熱量及水的催化劑。氣體減少層 504 可包括鉑碳 (Pt/C) 複合材料或鉑碳聚合物 (Pt/C/聚合物) 複合材料。Pt/C 或 Pt/C/聚合物複合材料可包含形成在碳類結構 (諸如碳黑 (carbon black; CB)) 的表面的奈米晶 Pt 鉑。對於給定體積，奈米晶 Pt 具有相對較大的表面體積比，以用於高效催化轉化氫及氧。如此組態，氣體減少層 504 可實質上減小或消除可能由氫氣及氧氣產生而導致的氣體積累。可基於預期在操作溫度範圍內產生的氣體量來判定氣體減少層 504 的量。根據實施例，按各別正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 的總體積計，氣體減少層可佔據大於 0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、5%、10%、20% 或介於由此等值中的任一者定義的範圍內的值的體積。

【0068】 圖 5B 示意地示出組態成藉由減小正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止正電解質儲集器及負電極儲集器中的一或兩者中的壓力積累的密封氧化還原電池。密封氧化還原電池 500B 以與上文相對於圖 2A 所描述的密封氧化還原電池 200A 類似的方式組態，不同之處在於密封氧化還原電池 500B 更包括氣體釋放閥 508，所述氣體釋放閥 508 連接至正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 中的一或兩者以及過量或自由體積 404 以用於容納氣體。氣體釋放閥 508 可組態成將可能已積聚於電池中的氣體釋放至第一及/或正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 外部，同時防止液體自其釋放。氣體釋放閥 508 可組態成使得在過量體積 404

內部的氣體壓力達到設定壓力時，自其釋放氣體以減小或部分地防止正電解質儲集器 106A 及負電解質儲集器 106B 內部的壓力積累。

【0069】 除非上下文另外明確要求，否則貫穿說明書及申請專利範圍，詞「包括(*comprise*、*comprising*)」、「包含(*include*、*including*)」以及類似者應以包含性意義解釋，而非排他性或窮盡性意義解釋；換言之，以「包含但不限於」的意義來解釋。如本文一般所使用的詞「耦接」指可直接連接或藉助於一或多個中間元件連接的兩個或大於兩個元件。同樣，如本文一般所使用的詞「連接」指可直接連接或藉助於一或多個中間元件連接的兩個或大於兩個元件。另外，當用於本申請案中時，詞「本文中」、「上文」、「下文」以及類似意義之詞應指本申請案整體而非本申請案的任何特定部分。在上下文准許的情況下，上文實施方式中使用單數或複數數目的詞亦可分別包含複數或單數數目。涉及兩個或大於兩個項目清單的詞「或」，彼詞涵蓋所有以下對所述詞的解釋：清單中的項目中的任一者、清單中的所有項目以及清單中的項目的任何組合。

【0070】 此外，除非另外特定陳述，或使用時以其他方式在上下文內理解，否則本文中所使用的條件性語言（諸如，「能」、「可能」、「可」、「可以」、「例如」、「舉例而言」、「諸如」以及類似者）大體意欲傳達某些實施例包含而其他實施例不包含某些特徵、元件及/或狀態。因此，此條件性語言並非大體上意欲暗示以任何方式需要特徵、元件及/或狀態用於一或多個實施例，或此等特徵、元件及/或狀態是否包含於或有待於任何特定實施例中予以執行。

【0071】 雖然已描述某些實施例，但此等實施例僅藉助於實例提出，且並不意欲限制本揭露的範疇。實際上，可以多種其他形式體現本文中所描述的新穎設備、方法以及系統；此外，在不脫離本揭露的精神的情況下，可對本文中所描述的方法及系統的形式進行各種省略、取代以及改變。舉例而言，儘管以給定配置呈現區塊，但替代實施例可使用不同組件及/或電路拓樸結構執行類似功能性，且一些區塊可被刪除、移動、添加、再分、組合及/或修改。此等區塊中的每一者可以多種不同方式實施。上文所描述的各種實施例的元件及動作的任何適合組合可經組合以提供其他實施例。上文所描述的各種特徵及過程可彼此獨立地實施，或可以各種方式組合。本揭露的特徵的所有可能組合及子組合意欲在本揭露的範疇內。

【符號說明】

【0072】

100:氧化還原液流電池

104 、 104-1~104-n 、 200B-1~200B-n 、 200C-1~200C-n 、
200D-1~200D-n:電池單元

104A 、 204A:第一半電池

104B 、 204B:第二半電池

106A:正電解質儲集器

106B:負電解質儲集器

108A:正集電器

108B:負集電器

112、312B、312B-1、312B-2、312C:離子交換膜

116A:正電解質槽

116B:負電解質槽

120A、120B、124A、124B:管道

128A、128B:泵

150:RFB 單元

200A、200B、200C、200D、300A、300B、300B-1、300B-2、
300C、400、500A、500B:密封氧化還原電池

208A、208B:雙極板

212:殼體

222:共同殼體

304:管道

308:孔/開口

309:緩衝體積結構

310:電短路防止結構

404:過量體積

504:氣體減少層

508:氣體釋放閥

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質；以及

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器，

其中所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項2】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項3】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、鈰（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項4】 如請求項 3 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項5】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中封閉式電池中的所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電解質槽。

【請求項6】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還

原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項7】 如請求項 1 所述的氧化還原電池，更包括減壓結構，所述減壓結構用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一者或兩者中的壓力積累。

【請求項8】 如請求項 7 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構組態成藉由可控制地混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項9】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括直接連接所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器的減壓管道。

【請求項10】 如請求項 9 所述的氧化還原電池，其中所述減壓管道具有介於所述第一電解質及所述第二電解質的總體積的 0.001% 與 10%之間的體積。

【請求項11】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括穿過所述離子交換膜形成的一個或多個開口。

【請求項12】 如請求項 11 所述的氧化還原電池，其中所述一個或多個開口具有 10 奈米至 1 毫米的橫向尺寸。

【請求項13】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括具有多孔結構的所述離子交換膜。

【請求項14】 如請求項 13 所述的氧化還原電池，其中所述多孔結構具有橫向尺寸為 1 奈米至 100 微米的多個孔隙。

【請求項15】 如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結

構包括所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者中的未填充有所述第一電解質及所述第二電解質中的各別者的過量自由體積。

【請求項16】如請求項 15 所述的氧化還原電池，其中所述過量自由體積介於所述第一電解質及所述第二電解質的總體積的 0.001% 與 50%之間。

【請求項17】如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括所述離子交換膜，所述離子交換膜的一部分由具有包圍緩衝體積的側壁的緩衝體積結構替換，其中所述側壁中的每一者具有穿過其形成的孔。

【請求項18】如請求項 8 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括所述離子交換膜，所述離子交換膜的一部分由包括突出至所述正電解質儲集器及/或所述負電解質儲集器中的突出部的電短路防止結構替換，其中所述電短路防止結構具有穿過其形成的孔。

【請求項19】如請求項 7 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括由組態成回應於所述壓力積累而彈性地膨脹的可撓性材料形成的所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者。

【請求項20】如請求項 7 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項21】如請求項 20 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括形成在所述第一半電池及所述第二半電池中的一者或兩者

中的氣體減少層。

【請求項22】如請求項 21 所述的氧化還原電池，其中所述氣體減少層組態成選擇性地減少氫氣。

【請求項23】如請求項 22 所述的氧化還原電池，其中所述氣體減少層包括鉑（Pt）。

【請求項24】如請求項 20 所述的氧化還原電池，其中所述減壓結構包括氣體釋放閥，所述氣體釋放閥組態成自其將所述氣體選擇性地釋放至所述第一半電池或所述第二半電池的外部，同時防止液體自其釋放。

【請求項25】如請求項 1 所述的氧化還原電池，包括多個所述氧化還原電池單元，多個所述氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項26】如請求項 25 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項27】如請求項 25 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

【請求項28】如請求項 1 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與所述第二氧化還原半反應。

【請求項29】如請求項 1 至請求項 28 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質及所述負電解質中的一者或兩者在正交於所述離子膜的表面的方向上具有並不超過 20 公分的厚度。

【請求項30】如請求項 1 至請求項 28 中任一項所述的氧化還原電

池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由組態成彈性地膨脹的可撓性材料形成。

【請求項31】如請求項 1 至請求項 28 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由以下各項中的一或多者形成：聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物或強化塑膠。

【請求項32】一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質；

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器；以及

減壓構件，用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一兩或兩者中的壓力積累。

【請求項33】如請求項 32 所述的氧化還原電池，其中所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項34】如請求項 32 所述的氧化還原電池，其中封閉式電池中的所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不藉由管道連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電

解質槽。

【請求項35】如請求項 34 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項36】如請求項 35 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項37】如請求項 35 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一兩或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項38】如請求項 32 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項39】如請求項 32 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一者或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、鈾（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項40】如請求項 34 所述的氧化還原電池，所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項41】如請求項 32 所述的氧化還原電池，包括多個所述氧化還原電池單元，多個所述氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項42】如請求項 41 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項43】如請求項 41 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

【請求項44】如請求項 32 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與所述第二氧化還原半反應。

【請求項45】如請求項 32 至請求項 44 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質及所述負電解質中的一者或兩者在正交於所述離子膜的表面的方向上具有並不超過 20 公分的厚度。

【請求項46】如請求項 32 至請求項 44 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由組態成彈性地膨脹的可撓性材料形成。

【請求項47】如請求項 32 至請求項 44 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由以下各項中的一或多者形成：聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物或強化塑膠。

【請求項48】一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括溶解於接觸正電極的第一電解質中且組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括溶解於接觸負電極的第二電解質中且組態成進行第二氧化還原

半反應的第二氧化還原對；以及

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器，

其中所述正電解質儲集器實質上儲存所述第一半電池的整個體積的所述第一電解質，且

其中所述負電解質儲集器實質上儲存所述第二半電池的整個體積的所述第二電解質。

【請求項49】如請求項 48 所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電解質槽。

【請求項50】如請求項 49 所述的氧化還原電池，更包括減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一者或兩者中的壓力積累。

【請求項51】如請求項 50 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項52】如請求項 50 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項53】如請求項 50 所述的氧化還原電池，其中所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項54】如請求項 50 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項55】如請求項 48 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項56】如請求項 48 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、銻（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項57】如請求項 55 所述的氧化還原電池，所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項58】如請求項 48 所述的氧化還原電池，包括多個所述氧化還原電池單元，多個所述氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項59】如請求項 58 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項60】如請求項 53 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

【請求項61】如請求項 58 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與所述第二氧化還原半反應。

【請求項62】如請求項 48 至請求項 61 中任一項所述的氧化還原

電池，其中所述正電解質及所述負電解質中的一者或兩者在正交於所述離子膜的表面的方向上具有並不超過 20 公分的厚度。

【請求項63】如請求項 48 至請求項 61 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由組態成彈性地膨脹的可撓性材料形成。

【請求項64】如請求項 48 至請求項 61 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由以下各項中的一或多者形成：聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物或強化塑膠。

【請求項65】一種氧化還原電池，包括：

第一半電池，包括正電解質儲集器，所述正電解質儲集器包括接觸正電極且在其中溶解有組態成進行第一氧化還原半反應的第一氧化還原對的第一電解質；

第二半電池，包括負電解質儲集器，所述負電解質儲集器包括接觸負電極且在其中溶解有組態成進行第二氧化還原半反應的第二氧化還原對的第二電解質；以及

離子交換膜，分隔開所述正電解質儲集器與所述負電解質儲集器，

其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在所述第一半電池及所述第二半電池中的各別者內自循環。

【請求項66】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池並不包含用於循環所述第一電解質或所述第二電解質的泵

送裝置。

【請求項67】如請求項 66 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器之間的滲透壓差引起。

【請求項68】如請求項 66 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者中的密度改變引起。

【請求項69】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者跨過所述離子交換膜的擴散引起。

【請求項70】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者對所述正電極及所述負電極中的各別者的親和力引起。

【請求項71】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一氧化還原半反應及所述第二氧化還原半反應引起。

【請求項72】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質的自循環由所述第一電解質及所述第二電解質中的一者或兩者的熱膨脹或收縮引起。

【請求項73】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器實質上儲存所述第一半電池的整個體積的所述第一電解質，且其中所述負電解質儲集器實質上儲存所述第二半電池的整個體積的所述第二電解質。

【請求項74】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器或所述負電解質儲集器皆不連接至儲存所述第一電解質或所述第二電解質中的各別者的單獨電解質槽。

【請求項75】如請求項 65 所述的氧化還原電池，更包括減壓構件，所述減壓構件用於在操作期間減小或至少部分地防止所述正電解質儲集器及所述負電極儲集器中的一者或兩者中的壓力積累。

【請求項76】如請求項 75 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由混合所述第一電解質及所述第二電解質來防止或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項77】如請求項 75 所述的氧化還原電池，其中所述減壓構件組態成藉由減小所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者上的氣體積累來減小或至少部分地防止所述壓力積累。

【請求項78】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜定義密封在殼體中的氧化還原電池單元。

【請求項79】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池組態成使得所述第一電解質及所述第二電解質在不藉由液體循環裝置輔助的情況下在所述第一半電池及所述第二半電池中

的各別者內自循環。

【請求項80】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包含相同金屬的離子。

【請求項81】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述第一氧化還原對或所述第二氧化還原對包含以下各項中的一或多者的離子：釩（V）、鋅（Zn）、溴（Br）、鉻（Cr）、錳（Mn）、鈦（Ti）、鐵（Fe）、銻（Ce）以及鈷（Co）。

【請求項82】如請求項 81 所述的氧化還原電池，所述第一氧化還原對及所述第二氧化還原對包括釩離子。

【請求項83】如請求項 65 所述的氧化還原電池，包括多個氧化還原電池單元，所述多個氧化還原電池單元各自包括所述第一半電池、所述第二半電池以及所述離子交換膜，其中所述氧化還原電池單元彼此電連接。

【請求項84】如請求項 83 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元經堆疊。

【請求項85】如請求項 83 所述的氧化還原電池，其中所述氧化還原電池單元組態為在徑向方向上堆疊的多個同心圓柱形殼。

【請求項86】如請求項 65 所述的氧化還原電池，其中所述正電極並不參與所述第一氧化還原半反應，且其中所述負電極並不參與所述第二氧化還原半反應。

【請求項87】如請求項 65 至請求項 86 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質及所述負電解質中的一者或兩者在正交於所述離子膜的表面的方向上具有並不超過 20 公分的厚度。

【請求項88】如請求項 65 至請求項 86 中任一項所述的氧化還原

電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由組態成彈性地膨脹的可撓性材料形成。

【請求項89】如請求項 65 至請求項 86 中任一項所述的氧化還原電池，其中所述正電解質儲集器及所述負電解質儲集器中的一者或兩者的至少一部分由以下各項中的一或多者形成：聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物或強化塑膠。