

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-119902

(P2020-119902A)

(43) 公開日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M 2/34 B	5 H O 2 8
HO 1 M 2/30 (2006.01)	HO 1 M 2/30 B	5 H O 4 0
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04 Z	5 H O 4 3
HO 1 M 2/10 (2006.01)	HO 1 M 2/10 M	

審査請求 有 請求項の数 1 O L 外国語出願 (全 88 頁)

(21) 出願番号	特願2020-70569 (P2020-70569)	(71) 出願人	517118401 エオス エナジー ストレージ, エルエルシー
(22) 出願日	令和2年4月9日(2020.4.9)		アメリカ合衆国 ニュージャージー 08820, エジソン, パーク アベニュー 3920
(62) 分割の表示	特願2017-538183 (P2017-538183)の分割	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
原出願日	平成27年10月6日(2015.10.6)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(31) 優先権主張番号	62/170,200	(74) 代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏
(32) 優先日	平成27年6月3日(2015.6.3)	(74) 代理人	100181641 弁理士 石川 大輔
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	62/173,415		
(32) 優先日	平成27年6月10日(2015.6.10)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 双極電気化学セルまたはバッテリー用の端子アセンブリ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 双極電気化学セル又はバッテリー用の端子アセンブリの提供。

【解決手段】 端子アセンブリ 104 は導電性カップ形状部材 310 であり、電気化学セルの端子と接触しているときに端子 308 と電気連通する端子壁 312、側壁 304 及び側壁 304 によって端子壁 312 から離間しているリム 306 を含む、導電性カップ形状部材 310 と；端子壁 312 と同一平面上にある第 1 及び第 2 の表面を有し、第 1 の表面においてリムと接合する双極端子エンドプレート 302 であり、接合によって、端子壁 312 が端子 308 と接触しているときに、端子 308 とエンドプレート 302 間のカップ形状部材内を通る双方向均一電流が可能になり、エンドプレート 302 は、リムに囲まれた第 1 の表面区域と、リムの外周の外側にある残りの第 2 の表面区域とを含む電気化学的に活性な領域を有し、第 1 及び第 2 の表面区域は実質的に等しい、双極端子エンドプレート 302 とを含む。

【選択図】 図 12

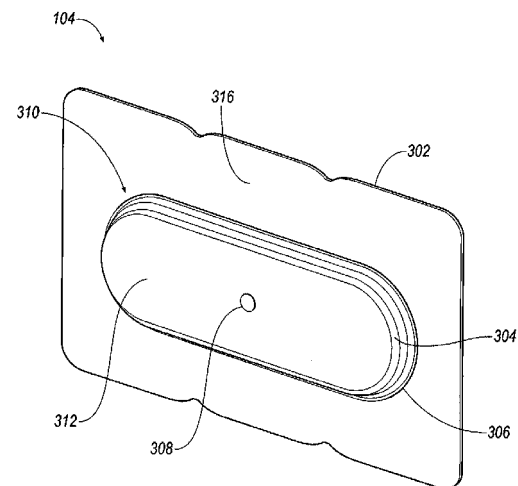


FIG. 12

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

明細書または図面に記載の発明。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願への相互参照)

本 PCT 出願は、2014 年 10 月 6 日に提出された米国仮出願番号第 62/060, 273 号; 2015 年 6 月 3 日に提出された同第 62/170, 200 号; および 2015 年 6 月 10 日に提出された同第 62/173, 415 号に基づく利益を主張している。10
これらの仮出願の書類の各々は、その全体が参考として本明細書中に援用される。

【0002】

(技術分野)

本発明は、再充電可能な双極電気化学セルまたは再充電可能な双極バッテリー積層体用のアセンブリに関する。より詳細には、本発明は、バッテリーの充放電の際に、蓄電バッテリーへの、また蓄電バッテリーからの、実質的に均一な電流の流れを生じる、再充電可能な双極電気化学セルまたは再充電可能な双極バッテリー積層体（例えば、ハロゲン化亜鉛バッテリー）用の端子アセンブリに関する。

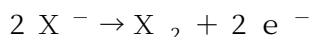
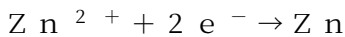
【背景技術】

【0003】

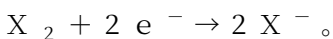
20

(背景)

ハロゲン化亜鉛バッテリーは、電気エネルギーを貯蔵するデバイスとして開発された。従来のハロゲン化亜鉛バッテリー（例えば、亜鉛-臭素バッテリー）は、静止、即ち非流動性の臭化亜鉛水溶液中に配置された双極電極を用いた。ハロゲン化亜鉛バッテリーにおいて電流を充放電するプロセスは、一般に、ハロゲン化亜鉛電解質における Zn^{2+}/Zn （複数可）および X^-/X_2 のようなレドックス対の反応を通して実現される。バッテリーに電流が充電されるとき、下記の化学反応が生じる：



式中、X は、ハロゲン（例えば、Cl、Br、または I）である。逆に、バッテリーが電流を放電するとき、下記の化学反応が生じる：30



【0004】

これらのハロゲン化亜鉛蓄電バッテリーは、各電極が、電極の片側でアノード反応が起こり、同じ電極の反対側でカソード反応が起こるような 2 つの極を含む、双極電気化学セル積層体で形成された。このようにして、双極電極は、多くの場合、平板として構成され、セル積層体は、角柱型の形状を形成するように組み立てられた。双極バッテリーの充放電中、電極板は、隣接するセルに対して伝導体として機能する、即ち、各電極板は、一方のセルに対してはアノードとして、また隣接するセルに対してはカソードとして働く。この角柱型のバッテリー形状では、隣接する電気化学セルを分ける電極板の面積全体が、セルからセルへ電流を伝える。40

【0005】

したがって、従来の双極ハロゲン化亜鉛バッテリーが充電されるとき、亜鉛金属によって双極電極板のアノード側が電解メッキされ、一方電極板のカソード側には分子ハロゲン種が形成される。また、バッテリーから放電されるとき、メッキされた亜鉛金属は、酸化して遊離電子となり、遊離電子は、電極板を介して伝導され、分子ハロゲン種を還元して、ハロゲン化物アニオンを発生させる。

【0006】

しかし、従来のハロゲン化亜鉛バッテリーのバッテリー性能は、充電中の双極電極への50

亜鉛メッキが一樣でないために、きわめて限られている。双極電極への亜鉛メッキが一樣でないまたは不規則であると、バッテリー中に亜鉛樹枝状晶が発生し、バッテリー容量が減少し、サイクル寿命が短縮される。さらに、一樣でない亜鉛メッキは、バッテリー放電電流に不均質性を生じさせ、これが、電気エネルギーの貯蔵デバイスとしてのバッテリー性能にマイナスの影響を及ぼす。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

（発明の要旨）

本発明は、双極電極板に対する実質的に均一な亜鉛メッキによって、バッテリー性能（例えば、バッテリーサイクル寿命、バッテリー容量、および放電電流の実質的な均一性）の向上を促進する、ハロゲン化亜鉛（例えば、臭化亜鉛）電気化学セル用の端子アセンブリを提供し、バッテリー性能（例えば、サイクル寿命、容量など）を向上させる。

【0008】

一態様では、本発明は、電気化学セル用の端子アセンブリであって、導電性カップ形状部材であり、電気化学セルの端子と接触しているときに端子と電気連通する端子壁、側壁、および側壁によって端子壁から離間しているリムを含む、導電性カップ形状部材と；端子壁と同一平面上にある外面および内面を有し、外面においてリムと接合する端子エンドプレートであり、接合によって、端子壁が端子と接触しているときに、端子と端子エンドプレート間のカップ形状部材内を通る双方向均一電流が可能になり、端子エンドプレートは、リムによって囲まれた第1の表面区域と、リムの外周の外側にある残りの第2の表面区域とを含む電気化学的に活性な領域を有し、第1および第2の表面区域は実質的に等しい、端子エンドプレートとを含む、端子アセンブリを提供する。

【0009】

一部の実施形態では、リムは、実質的に円形である。

【0010】

他の実施形態では、リムの半径は、端子エンドプレートの電気化学的に活性な領域の周縁とリムの外周との間の距離に実質的に等しい。

【0011】

一部の実施形態では、リムは、実質的に楕円形であり、長軸、および長軸に対して直角である短軸によって画定され、長軸および短軸は、リムの中心で交差する。例えば、リムの長半径は、長軸に沿って、短軸に対して平行なリムの外周からエンドプレートの電気化学的に活性な領域の周縁へと延びる、第1の距離と実質的に等しく、リムの短半径は、短軸に沿って、長軸に対して平行なリムの外周からエンドプレートの電気化学的に活性な領域の周縁へと延びる、第2の距離と実質的に等しい。

【0012】

一部の実施形態では、リムは、端子壁および側壁の内部面によって画定される内部領域の開口を画定し、端子エンドプレートの外面は、リムに接合したとき、内部領域の開口を囲む。

【0013】

一部の実施形態では、リムは、エンドプレートの電気化学的に活性な領域内の中心に位置する。

【0014】

一部の実施形態では、側壁は、端子壁およびリムに対して直角である。他の実施形態では、側壁は、端子壁からリムへと、半径方向に外向きに延びる。

【0015】

一部の実施形態は、端子エンドプレートの内面に配置されたカソードアセンブリをさらに含み、カソードアセンブリは、カソードケース、セパレーター、および炭素材料を含む。これらの実施形態では、端子アセンブリは、端子カソードアセンブリである。

【0016】

一部の実施形態では、端子エンドプレートの内面の少なくとも一部は、粗面である。端子アセンブリがカソードアセンブリを含まない、それらの実施形態では、端子アセンブリは、端子アノードアセンブリである。

【0017】

一部の実施形態では、端子アセンブリは、端子エンドプレートの外面に対向し、かつそれと接触して解放可能に固定されている圧縮板をさらに含み、圧縮板は、導電性カップ形状部材を受容するように構成されたアパーチャーを含む。

【0018】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の少なくとも端子壁は、圧縮板のアパーチャーを通して露出している。

10

【0019】

一部の実施形態では、端子アセンブリは、第1の面および第2の面を含むフレーム部材をさらに含み、第1の面は、導電性カップ形状部材の反対側で端子エンドプレートの内面に対向し、かつ受容する。これらの実施形態の一部では、フレーム部材の第2の面は、双極電極に対向しており、双極電極は、フレーム部材の第2の面に固定された前面を含む双極電極板と、双極電極板の前面上に配置されたカソードアセンブリであって、双極電極板の前面とエンドプレートの内面との間に介在しており、カソードケージ、セパレーター、および炭素材料を含む、カソードアセンブリとを含む。

【0020】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材のリムは、エンドプレートの第1の表面に、溶接または接着剤によって接合されている。一部の実施形態では、接着剤は、電氣的に伝導性である。

20

【0021】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材は、銅合金、銅／チタンクラッド、アルミニウム、または電気伝導性セラミックの少なくとも1つで構成される。他の実施形態では、導電性カップ形状部材は、チタン材料（例えば、TiCコーティングされたチタン）を含む。

【0022】

一部の実施形態では、端子壁および側壁の内部面は、銅を含む。

【0023】

一部の実施形態では、端子壁および側壁の外部面は、チタン材料を含む。

30

【0024】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材またはエンドプレートの少なくとも1つは、チタンおよび銅の少なくとも1つを含む。

【0025】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材は、第1の金属を含み、エンドプレートは、第2の金属を含む。

【0026】

一部の実施形態では、リムは、側壁から半径方向に外向きに延びるフランジを含む。

【0027】

本発明の別の態様は、長手軸を画定するバッテリー積層体であって、電気化学セルアセンブリの対応する近位端および遠位端における1対の端子アセンブリであり、各端子アセンブリが、端子壁、側壁、および側壁によって端子壁から離間しているリムを含む導電性カップ形状部材と、端子壁と同一平面上にある内面および外面を有し、外面において対応するリムと接合する端子エンドプレートであり、接合によって、対応する端子壁が対応する端子と接触しているときに、対応する端子と端子エンドプレート間のカップ形状部材内を通る双方向均一電流が可能になる、端子エンドプレートとを含む、1対の端子アセンブリと；長手軸に沿って平行に配置構成され、1対の端子アセンブリの間に介在する、少なくとも1対の双極電極であり、双極電極の各対が、少なくとも1対の双極電極の第1の双極電極であり、第1の双極電極板、第1の炭素材料、第1のセパレーター、および第1の

40

50

双極電極板の第1の前面と電気連通する第1の炭素材料を保持するように構成された第1のカソードケースを含む、少なくとも1対の双極電極の第1の双極電極と、少なくとも1対の双極電極の第2の双極電極であり、第2の双極電極板、第2の炭素材料、第2のセパレーター、および第2の双極電極板の第2の前面と電気連通する第2の炭素材料を保持するように構成された第2のカソードケースを含む、少なくとも1対の双極電極の第2の双極電極とを含む、少なくとも1対の双極電極と；第1の双極電極板と第2の電極板の間に介在する水性電解質とを含む、バッテリー積層体を提供する。

【0028】

一部の実施形態では、対応する各端子エンドプレートは、対応するリムによって囲まれた第1の表面区域と、対応するリムの外周の外側にある残りの第2の表面区域とを含む電気化学的に活性な領域を含み、第1および第2の表面区域は実質的に等しい。

10

【0029】

一部の実施形態では、リムは、実質的に円形、実質的に楕円形、または実質的に長方形である。

【0030】

一部の実施形態では、各端子壁は、対応する端子エンドプレートの外面から離れるように突出する。

【0031】

一部の実施形態では、端子壁の1つは、長手軸に沿って近位方向で、対応する端子エンドプレートの外面から離れるように突出し、他の端子壁は、対応する端子エンドプレートの外面から、長手軸に沿った反対の遠位方向に突出する。

20

【0032】

一部の実施形態では、各端子アセンブリは、対応する端子エンドプレートの外面に対向し、かつそれと接触して解放可能に固定されている、対応する圧縮板をさらに含み、各圧縮板は、対応する導電性カップ形状部材を受容するように構成されたアパーチャーを含む。

【0033】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の端子壁は、バッテリー積層体の近位端および遠位端の対応する方において露出している。

【0034】

一部の実施形態では、端子アセンブリの1つは、対応する導電性カップ形状部材の反対側で、対応する端子エンドプレートの内面に配置されたカソードアセンブリをさらに含み、カソードアセンブリは、端子エンドプレートの内面と、隣接する第1の双極電極板の背面との間に介在する。

30

【0035】

一部の実施形態では、各リムは、対応する端子エンドプレートの電気化学的に活性な領域の中心に位置する。

【0036】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の各リムは、対応する端子エンドプレートの外向きの表面に、溶接または接着剤によって接合されている。また、ある場合には、接着剤は、電氣的に伝導性である。

40

【0037】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の少なくとも1つは、銅合金、銅／チタンクラッド、アルミニウム、または電気伝導性セラミックの少なくとも1つを含む。

【0038】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の少なくとも1つの内部面は、銅を含む。

【0039】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の少なくとも1つの外部面は、銅、チタン、および電気伝導性セラミックの少なくとも1つを含む。

【0040】

50

一部の実施形態では、対応する各端子は、対応する端子壁の中心の部位に接触している。

【0041】

一部の実施形態では、リムは、側壁から半径方向に外向きに延びるフランジを含む。

【0042】

本発明のこれらおよび他の特色、態様、および利点は、添付図面を参照しながら以下の詳細な説明を読むと、より良く理解されるようになる。

【図面の簡単な説明】

【0043】

【図1】図1は、本発明の実施形態による電気化学セルの分解立体図を示す。

10

【0044】

【図2】図2Aおよび2Bは、それぞれ、本発明の実施形態による双極電極の正面および側面図である。

【0045】

【図3】図3は、本発明の実施形態による双極電極の分解立体図を示す。

【0046】

【図4A】図4Aは、本発明の実施形態による双極電極の正面図を示す。

【0047】

【図4B】図4Bは、本発明の実施形態による双極電極の分解立体図を示す。

20

【0048】

【図5】図5は、本発明の実施形態による、サンドブラスト処理された区域を有する電極板の背面の図を示す。

【0049】

【図6】図6Aおよび6Bは、それぞれ、本発明の実施形態によるカソードケースの正面および側面図を示す。

【0050】

【図7】図7Aおよび7Bは、それぞれ、本発明の実施形態による、カソードケースの正面図、および内部に穴が開けられたカソードケース材料の拡大図を示す。

【0051】

【図8】図8は、本発明の実施形態による、双極電極板の前面（その表面に、載置されたカソードアセンブリを含む）と第2の電極板の背面または端子エンドプレートの内面との間に界面を含む、電気化学セルの一部の断面図を示す。

30

【0052】

【図9】図9は、本発明の実施形態によるカソードとして使用される炭素材料の、正面、側面、および上面斜視図を示す。

【0053】

【図10】図10は、本発明の実施形態による、Z軸およびX軸に対する双極電極板とカソードケースとの三次元形状プロファイル間の間隔の、実験データを示す。

【0054】

【図11】図11は、本発明の実施形態による、Z軸およびY軸に対する双極電極板とカソードとの三次元形状プロファイル間の間隔の、実験データを示す。

40

【0055】

【図12】図12は、本発明の実施形態による端子アセンブリの斜視図を示す。

【0056】

【図13】図13は、本発明の実施形態による、端子エンドプレートとエンドプレートに接合された実質的に楕円形のリムを有する導電性カップ形状部材とを含む、双極バッテリー用端子アセンブリの上面斜視図を示す。

【0057】

【図14】図14は、本発明の実施形態による、導電性カップ形状部材のリムによって囲まれた第1の表面区域を含む電気化学的に活性な領域と、リムの外周および電気化学的に

50

活性な領域の周縁によって画定された残りの第２の表面とを有する、図１３の端子アセンブリのエンドプレートの上図を示す。

【００５８】

【図１５】図１５は、本発明の実施形態による、導電性カップ形状部材と、リムの外周および電気化学的に活性な領域の周縁によって画定された残りの第２の表面とを示す、図１３の線１７－１７に沿って得られた断面図である。

【００５９】

【図１６】図１６は、本発明の実施形態による、双極エンドプレートと実質的に円形のリムを含む導電性カップ形状部材とを示す、図１３の端子アセンブリの上図斜視図である。

【００６０】

【図１７】図１７は、本発明の実施形態による、導電性カップ形状部材とは反対側の、端子エンドプレートの第２の表面に対向し、かつ受容するフレーム部材をさらに含む端子アセンブリを示す、図１３の線１５－１５に沿って得られた断面図である。

【００６１】

【図１８】図１８は、本発明の実施形態による、カソード端子およびアノード端子を双極電極およびフレーム部材と共に圧縮板の間に含む、バッテリー積層体の側面図である。

【００６２】

【図１９】図１９は、本発明の実施形態による、バッテリーモジュールの対応する近位および遠位端に１対の端子アセンブリを含むバッテリー積層体の、上面斜視図である。

【００６３】

【図２０】図２０は、本発明の実施形態による、図１８のバッテリー積層体の分解立体図である。

【００６４】

【図２１】図２１は、図２０のバッテリーモジュールで使用される封止材の正面図、および封止材の断面図を示す。

【００６５】

【図２２】図２２は、本発明の実施形態による、図１８のバッテリー積層体のカソード端子およびアノード端子用の圧縮板の、上面斜視図を示す。

【００６６】

【図２３】図２３は、本発明の実施形態による、図１８のバッテリー積層体で使用されるフレームの正面図および側面図を示す。

【００６７】

【図２４】図２４は、数回にわたる充電サイクルでの放電エネルギーに関する、本発明の実施形態によるバッテリー積層体の代表的な挙動を示す。

【００６８】

【図２５】図２５Ａおよび２５Ｂは、本発明の実施形態によるバッテリーモジュールの代表的な挙動を示す。図２５Ａは、バッテリーの実行時間対平均放電電力を示す。図２５Ｂは、バッテリーのエネルギー効率対平均放電電力を示す。

【００６９】

【図２６】図２６は、放電エネルギー対平均放電電力に関する、本発明の実施形態によるバッテリーモジュールの代表的な挙動を示す。

【００７０】

【図２７】図２７Ａおよび２７Ｂは、本発明の実施形態によるバッテリーモジュールの代表的な挙動を示す。図２７Ａは、数回にわたる充電サイクルでのバッテリーのエネルギー効率を示す。図２７Ｂは、数回にわたる充電サイクルでのバッテリーの放電実行時間を示す。

【００７１】

【図２８】図２８は、本発明の電解質および公開された文献に報告されている電解質を用いた試験セルでの充電サイクルの関数としてのエネルギーのプロットに関する、本発明の実施形態による電解質の代表的な挙動を示す。

10

20

30

40

50

【0072】

【図29A】図29Aは、本発明の電解質および公開された文献に報告されている電解質を用いた試験セルでの充電サイクルの関数としての容量に関する、本発明の実施形態による電解質の代表的な挙動を示す。

【0073】

【図29B】図29Bは、本発明の電解質および公開された文献に報告されている電解質を用いた試験セルでの充電サイクルの関数としての電位に関する、本発明の実施形態による電解質の代表的な挙動を示す。

【0074】

【図30】図30Aおよび30Bは、電極板の背面にメッキされた亜鉛金属の写真であり、対応するカソードケージが、調節されていないパターンの穴を有する写真である。

10

【0075】

【図31】図31A、31B、および31Cは、電極板の背面にメッキされた亜鉛金属の写真であり、対応するカソードケージが、調節されたパターンの穴を有する写真である。

【0076】

【図32】図32は、安定性（7日後、60℃でのpH変化）の関数としての電力（Br₂還元に関する限界電流での最大電力）に関する、様々な臭素錯化剤の代表的な挙動を示す。

【0077】

【図33】図33は、電圧の関数としての対数電流に関する、様々なエチルメチルピリジニウムの臭素活性の比較を示す。

20

【0078】

【図34】図34は、安定性（7日後、60℃でのpH変化）の関数としての電力（Br₂還元に関する限界電流での最大電力）に関する、臭素錯化剤としての種々のポリエーテルの比較を示す。

【0079】

【図35】図35は、実施例1からの電解質調合物を含むように組み立てられた本発明の電気化学セルに関する、放電容量（mAh）対充電サイクル数のプロットである。

【0080】

【図36】図36は、実施例1からの電解質調合物を含むように組み立てられた本発明の電気化学セルに関する、クーロン効率（%）対充電サイクル数のプロットである。

30

【0081】

【図37】図37は、実施例1からの電解質調合物を含むように組み立てられた本発明の電気化学セルに関する、実行時間（時）対充電サイクル数のプロットである。

【0082】

【図38】図38は、実施例1からの電解質調合物を含むように組み立てられた本発明の電気化学セルに関する、エネルギー効率（%）対充電サイクル数のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0083】

図は、例として示され、本発明の範囲を限定するものではない。

40

【0084】

（詳細な説明）

本発明は、二次、即ち再充電可能な、ハロゲン化亜鉛蓄電バッテリー（例えば、双極流または非フローバッテリー）で使用するための電解質を提供する。

【0085】

I. 定義

【0086】

本明細書で使用される、「電気化学セル」または「セル」という用語は、化学反応から電気エネルギーを発生させまたは電気エネルギーの導入を通して化学反応を促進させることが可能なデバイスを指すのに、同義で使用する。

50

【0087】

本明細書で使用される「バッテリー」という用語は、少なくとも1つの電気化学セルを含む電気貯蔵デバイスを包含する。「二次バッテリー」は再充電可能であり、それに対して「一次バッテリー」は再充電可能ではない。本発明の二次バッテリーの場合、バッテリーアノードは、放電中は正極として、かつ充電中は負極として指定される。

【0088】

本明細書で使用される「電解質」は、電気伝導性媒体として振る舞う物質を指す。例えば、電解質はセル内での電子およびカチオンの移動を促進させる。電解質は、ハロゲン化金属塩（例えば、 $ZnBr_2$ または $ZnCl_2$ など）の水溶液などの材料の混合物を含む。

10

【0089】

本明細書で使用される「電極」という用語は、回路の非金属パート（例えば、半導体、電解質、または真空）と接触させるのに使用される電気伝導体を指す。電極は、アノードまたはカソードのいずれかを指してもよい。

【0090】

本明細書で使用される「アノード」という用語は、バッテリーの放電段階中に電子が流出してくる負極を指す。アノードは、放電段階中に化学的酸化を受ける電極でもある。しかし、二次または再充電可能なセルでは、アノードは、セルの充電段階中に化学的還元を受ける電極である。アノードは、電気伝導性または半導体材料、例えば金属（例えば、チタン、またはTiCでコーティングされたチタン）、金属酸化物、金属合金、金属複合体、または半導体などから形成される。

20

【0091】

本明細書で使用される「カソード」という用語は、バッテリーの放電段階中に電子が流入していく正極を指す。カソードは、放電段階中に化学的還元を受ける電極でもある。しかし、二次または再充電可能なセルでは、カソードは、セルの充電段階中に化学的酸化を受ける電極である。カソードは、電気伝導性または半導体材料、例えば、金属、金属酸化物、金属合金、金属複合体、または半導体などから形成される。

【0092】

本明細書で使用される「双極電極」という用語は、1つのセルのアノードとしてかつ別のセルのカソードとして機能する電極を指す。例えば、バッテリー積層体では、双極電極は1つのセルでアノードとして機能し、すぐ隣りに隣接するセルではカソードとして機能する。一部の例では、双極電極は、2つの表面、即ちカソード表面およびアノード表面を含み、2つの表面は導電性材料によって接続されている。例えば、双極電極板は、対向する表面を有していてもよく、一方の表面はアノード表面であり、他方の表面はカソード表面であり、導電性材料は、対向する表面間のプレートの厚さである。

30

【0093】

本明細書で使用される「ハロゲン化物」という用語は、ハロゲンと、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、またはアスタチン化物の化合物を作製するのにハロゲンよりも電気陰性度が低い（または、電気陽性度が高い）別の元素またはラジカルとの二元化合物を指す。

40

【0094】

本明細書で使用される「ハロゲン」という用語は、周期表のVIIA（17）属を占める元素のフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、およびアスタチンのいずれかを指す。ハロゲンは、水素と強酸性化合物を形成する反応性非金属元素であり、そこから単塩を作製することができるものである。

【0095】

本明細書で使用される「アニオン」という用語は、1つまたは複数の永久負電荷を有する任意の化学エンティティを指す。アニオンの例には、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、ヒ酸イオン、リン酸イオン、亜ヒ酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、硫酸水素イオン、亜硝酸イオン

50

、チオ硫酸イオン、亜硫酸イオン、過塩素酸イオン、ヨウ素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、炭酸イオン、クロム酸イオン、炭酸水素（重炭酸）イオン、二クロム酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、シアン化物イオン、アミドイオン、シアン酸イオン、過酸化イオン、チオシアン酸イオン、シュウ酸イオン、水酸化イオン、および過マンガン酸イオンが含まれるが、これらに限定するものではない。

【0096】

本明細書で使用される「グリム」は、エーテル（例えば、グリコールエーテル）を指す。例には、モノグリム（即ち、1, 2-ジメトキシエタン）、ジグリム（即ち、ビス（2-メトキシエチル）エーテル）、テトラグリム（即ち、テトラエチレングリコールジメチルエーテル）、ペンタグリム、ヘキサグリム、ヘプタグリム、またはこれらの任意の組合せが含まれるが、これらに限定するものではない。

10

【0097】

本明細書で使用される「チタン材料」には、チタン（任意の酸化状態にある）、TiC、TiC_xM（式中、xは、0、1、2、3、または4であり、Mは金属である）などのTiCの合金、チタンカルボヒドリド（titanium carbohyrides）、非化学量論的チタン-炭素化合物、およびこれらの組合せが含まれ得るが、これらに限定するものではない。

【0098】

本明細書で使用される「炭化チタン」は、「炭化チタン材料」と同義に使用され、TiC、TiC_xM（式中、xは、0、1、2、3、または4であり、Mは金属である）などのTiCの合金、チタンカルボヒドリド、非化学量論的チタン-炭素化合物、およびこれらの組合せを含むが、これらに限定するものではない。

20

【0099】

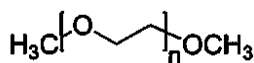
本明細書で使用される「亜鉛金属」という用語は、Zn（0）またはZn⁰としても一般に公知の元素の亜鉛を指す。

【0100】

本明細書で使用される「ジメチルエーテルポリ（エチレングリコール）」という用語およびその略称「DME-PEG」は、構造

【化1】

30



（式中、nは整数である）

を有するポリマーを指すのに同義で使用される。DME-PEG 1000は、数平均分子量（M_n）が約1000のDME-PEGポリマーを指し、DME-PEG 2000は、数平均分子量（M_n）が約2000のDME-PEGポリマーを指す。

【0101】

本明細書で使用される「ジメチルエーテル」という用語は、式CH₃OCH₃を有する有機化合物を指す。

40

【0102】

本明細書で使用される「アルコール」という用語は、その分子が、炭素原子に付着した1個または複数のヒドロキシル基を含有する任意の有機化合物を指す。アルコールの例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール（即ち、n-プロパノール）、2-プロパノール（即ち、イソプロパノール）、1-ブタノール（即ち、n-ブタノール）、sec-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、またはこれらの任意の組合せが含まれる。

【0103】

本明細書で使用される「ヒドロキシル基」という用語は、-OH基を指す。

【0104】

50

本明細書で使用される「グリコール」という用語は、アルコールファミリーに属する有機化合物の種類のいずれかを指す。グリコールの分子では、2個のヒドロキシル（-OH）基が異なる炭素原子に付着する。グリコールの例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサレングリコール、またはこれらの任意の組合せを含めたC₁ ~ C₁₀グリコールが含まれる。グリコールの他の例には、置換エチレンおよび置換プロピレングリコールが含まれる。

【0105】

本明細書で使用される「重量パーセント」という用語およびその略称「wt %」は、1種または複数の構成成分の質量を、前記構成成分を含有する混合物または生成物の全質量で割った商を100倍した積を指すのに同義に使用される：

10

【化2】

$$wt\% = 100\% \times \left(\frac{\text{構成成分の質量}}{\text{全質量}} \right)$$

【0106】

本明細書に記述される電解質の構成成分または成分の濃度を指すとき、wt %は、電解質の全重量に対するものである。

【0107】

20

本明細書で使用される「第四級アンモニウム剤」という用語は、第四級窒素原子を含む任意の化合物、塩、または材料を指す。例えば、第四級アンモニウム剤には、ハロゲン化アンモニウム（例えば、NH₄Br、NH₄Cl、またはこれらの任意の組合せ）、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム（例えば、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、またはこれらの組合せなど）、ハロゲン化複素環式アンモニウム（例えば、ハロゲン化N-メチル-N-エチルピロリジニウム、ハロゲン化N-エチル-N-メチルピロリジニウム、またはこれらの組合せなど）、あるいはこれらの任意の組合せが含まれる。ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムは、第四級窒素原子の置換基について対称的に置換されていても非対称的に置換されていてもよい。

30

【0108】

本明細書で使用される「臭化アンモニウム錯化剤」という用語は、第四級窒素原子を含む任意の化合物、塩、または材料であって、第四級窒素原子が、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、またはホスホニウム部分の一部ではないものを指す。臭化アンモニウム錯化剤の例には：臭化テトラエチルアンモニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化セチルトリエチルアンモニウム、および臭化ヘキシルトリメチルアンモニウムが含まれる。

【0109】

本明細書で使用される「臭化イミダゾリウム錯化剤」という用語は、第四級窒素原子を含む任意の化合物、塩、または材料であって、第四級窒素原子がイミダゾリウム部分の一部であるものを指す。臭化イミダゾリウム錯化剤の例には：臭化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム（methyliimidazolium）、臭化1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、および臭化1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムが含まれる。

40

【0110】

本明細書で使用される「臭化ピリジニウム錯化剤」という用語は、第四級窒素原子を含む任意の化合物、塩、または材料であって、第四級窒素原子がピリジニウム部分の一部であるものを指す。臭化ピリジニウム錯化剤の例には：臭化1-エチル-3-メチルピリジ

50

ニウム、臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-ブチル-4-メチルピリジニウム、および臭化 1-ヘキシルピリジニウムが含まれる。

【0111】

本明細書で使用される「臭化ピロリジニウム錯化剤」という用語は、第四級窒素原子を含む任意の化合物、塩、または材料であって、第四級窒素原子がピロリジニウム部分の一部であるものを指す。臭化ピロリジニウム錯化剤の例は、臭化 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムである。

【0112】

本明細書で使用される「臭化モルホリニウム錯化剤」という用語は、第四級窒素原子を含む任意の化合物、塩、または材料であって、第四級窒素原子がモルホリニウム部分の一部であるものを指す。臭化モルホリニウム錯化剤の例は、臭化 N-エチル-N-メチルモルホリニウムである。

【0113】

本明細書で使用される「臭化ホスホニウム錯化剤」という用語は、第四級ホスホニウム原子を含む任意の化合物、塩、または材料を指す。臭化ホスホニウム錯化剤の例は、臭化テトラエチルホスホニウムである。

【0114】

本明細書で使用される「クラウンエーテル」という用語は、少なくとも 3 個のエーテル基を含有する環からなる環式化合物を指す。クラウンエーテルの例には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、ジベンゾ-18-クラウン-6、およびジアザ-18-クラウン-6 が含まれる。

【0115】

本明細書で使用される「アルキル」基は、1~20（例えば、1~16、1~12、1~8、1~6、または 1~4）個の炭素原子を含有する飽和脂肪族炭化水素基を指す。アルキル基は、直鎖または分枝鎖とすることができる。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、およびセチルが含まれるが、これらに限定するものではない。

【0116】

単独で、または「アラルキル」、「アラルコキシ」、もしくは「アリールオキシアルキル」のようなより大きい部分の一部として使用される、本明細書で使用される「アリール」基は、単環式（例えば、フェニル）；二環式（例えば、インデニル、ナフタレニル、テトラヒドロナフチル、テトラヒドロインデニル）；三環式（例えば、フルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、アントラセニル、またはテトラヒドロアントラセニル）；または 3 個の環を有するベンゾ縮合基を指す。例えば、ベンゾ縮合基は、2 個またはそれ超の C₄~₈ 炭素環式部分と縮合したフェニルを含む。アリールは、任意選択で、脂肪族（例えば、アルキル、アルケニル、またはアルキニル）；シクロアルキル；（シクロアルキル）アルキル；ヘテロシクロアルキル；（ヘテロシクロアルキル）アルキル；アリール；ヘテロアリール；アルコキシ；シクロアルキルオキシ；ヘテロシクロアルキルオキシ；アリールオキシ；ヘテロアリールオキシ；アラルキルオキシ；ヘテロアラルキルオキシ；アロイル；ヘテロアロイル；アミノ；アミノアルキル；ニトロ；カルボキシ；カルボニル（例えば、アルコキシカルボニル、アルキルカルボニル、アミノカルボニル、（アルキルアミノ）アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニル、ヘテロアリールアミノカルボニル；またはスルホニルカルボニル）；アリアルキルカルボニルオキシ（aryalkyl carbonyloxy）；スルホニル（例えば、アルキルスルホニルまたはアミノスルホニル）；スルフィニル（例えば、アルキルスルフィニル）；スルファニル（例えば、アルキルスルファニル）；シアノ；ハロ；ヒドロキシル；アシル；メルカプト；スルホキシ；尿素；チオ尿素；スルファモイル；スルファミド；オキソ；またはカルバモイルを含めた 1 個または複数の置換基で置換されている。あるいは、アリールは非置換であっても

10

20

30

40

50

よい。

【0117】

置換アリールの例には、ハロアリール、アルコキシカルボニルアリール、アルキルアミノアルキルアミノカルボニルアリール、p, m-ジハロアリール、p-アミノ-p-アルコキシカルボニルアリール、m-アミノ-m-シアノアリール、アミノアリール、アルキルカルボニルアミノアリール、シアノアルキルアリール、アルコキシアリール、アミノスルホニルアリール、アルキルスルホニルアリール、アミノアリール、p-ハロ-m-アミノアリール、シアノアリール、ヒドロキシアルキルアリール、アルコキシアルキルアリール、ヒドロキシアリール、カルボキシアルキルアリール、ジアルキルアミノアルキルアリール、m-ヘテロシクロ脂肪族-o-アルキルアリール、ヘテロアリールアミノカルボニルアリール、ニトロアルキルアリール、アルキルスルホニルアミノアルキルアリール、ヘテロシクロ脂肪族カルボニルアリール、アルキルスルホニルアルキルアリール、シアノアルキルアリール、ヘテロシクロ脂肪族カルボニルアリール、アルキルカルボニルアミノアリール、ヒドロキシアルキルアリール、アルキルカルボニルアリール、アミノカルボニルアリール、アルキルスルホニルアミノアリール、ジアルキルアミノアリール、アルキルアリール、およびトリハロアルキルアリールが含まれる。

10

【0118】

本明細書で使用される「アラルキル」基は、アリール基で置換されたアルキル基（例えば、C₁~₄アルキル基）を指す。「アルキル」および「アリール」は、共に本明細書で定義される。アラルキル基の例は、ベンジルである。「ヘテロアラルキル」基は、ヘテロアリールで置換されたアルキル基を指す。

20

【0119】

本明細書で使用される「シクロアルキル」基は、3~10（例えば、5~10）個の炭素原子の、飽和炭素環式単環、二環、または三環、または多環式（縮合または架橋）環を指す。限定するものではないが、単環式シクロアルキル基の例には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、またはシクロヘプチルなどが含まれる。限定するものではないが、二環式シクロアルキル基の例には、オクタヒドロ-インデニル、デカヒドロ-ナフチル、ビシクロ[3.2.1]オクチル、ビシクロ[2.2.2]オクチル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、ビシクロ[3.3.2.]デシル、ビシクロ[2.2.2]オクチル、ビシクロ(bicyclic)[2.2.1]ヘプタニル、またはビシクロ(bicyclic)[3.1.1]ヘプタニルなどが含まれる。限定するものではないが、多環式基には、アダマンチル、キュビル、またはノルボルニルなどが含まれる。シクロアルキル環は、任意の化学的に可変の環位置で、任意選択で置換されていてもよい。

30

【0120】

本明細書で使用される「ヘテロシクロアルキル」基は、3~10員の単環または二環式（縮合または架橋）（例えば、5から10員の単環または二環式）飽和環構造であって、環原子の1個または複数がヘテロ原子（例えば、N、O、S、またはこれらの組合せ）である構造を指す。ヘテロシクロアルキル基の例には、任意選択で置換されたピペリジル、ピペラジル、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロフリル、1,4-ジオキサニル、1,4-ジチアニル、1,3-ジオキサニル、オキサゾリジル、イソオキサゾリジル、モルホリニル、チオモルホリル、オクタヒドロ-ベンゾフリル、オクタヒドロ-クロメニル、オクタヒドロ-チオクロメニル、オクタヒドロ-インドリル、オクタヒドロ-ピリンジニル、デカヒドロ-キノリニル、オクタヒドロ-ベンゾ[b]チオフェニル、2-オキサ-ビシクロ[2.2.2]オクチル、1-アザ-ビシクロ[2.2.2]オクチル、3-アザ-ビシクロ[3.2.1]オクタニル、2,6-ジオキサ-トリシクロ[3.3.1.0^{3,7}]ノニル、トロパンが含まれる。単環式ヘテロシクロアルキル基はテトラヒドロイソキノリンなどのフェニル部分と縮合されてもよい。ヘテロシクロアルキル環構造は、環上（単数または複数）の、任意の化学的に可変の位置で、任意選択で置換されていてもよい。

40

50

【0121】

本明細書で使用される「ヘテロアリール」基は、4から15個の環原子を有する単環式、二環式、または三環式環構造であって、環原子の1個または複数がヘテロ原子（例えば、N、O、S、またはこれらの組合せ）でありかつ二環式または三環式環構造の1個または複数の環が芳香族である構造を指す。ヘテロアリール基には、2から3個の環を有するベンゾ縮合環系が含まれる。例えば、ベンゾ縮合基には、1個または2個のC₄～₈複素環式部分（例えば、インドリジル、インドリル、イソインドリル、3H-インドリル、インドリニル、ベンゾ[b]フリル、ベンゾ[b]チオフェニル、キノリニル、またはイソキノリニル）と縮合されたベンゾが含まれる。ヘテロアリールの一部の例は、アゼチジニル、ピリジル、1H-インダゾリル、フリル、ピロリル、チエニル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、テトラゾリル、ベンゾフリル、イソキノリニル、ベンズチアゾリル、キサントレン、チオキサントレン、フェノチアジン、ジヒドロインドール、ベンゾ[1,3]ジオキサソール、ベンゾ[b]フリル、ベンゾ[b]チオフェニル、インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンズチアゾリル、プリル、シンノリル、キノリル、キナゾリル、シンノリル、フタラジル、キナゾリル、キノキサリル、イソキノリル、4H-キノリジル、ベンゾ-1,2,5-チアジアゾリル、または1,8-ナフチリジルである。

10

【0122】

II. 電気化学セルおよびバッテリー積層体

【0123】

図1～23を参照すると、一態様では、本発明は、静止（非流動）双極ハロゲン化亜鉛再充電可能電気化学セル100と、そのようなセルのバッテリー積層体1000とを提供する。

20

【0124】

A. 双極電気化学セル

【0125】

本発明の双極電気化学セル100は、双極電極102、端子アセンブリ104、およびハロゲン化亜鉛電解質を含む。

【0126】

1. 双極電極

【0127】

本発明の双極電極102、102'は、前面212および背面214を有する双極電極板208を含み、カソードアセンブリ202が双極電極板の前面に添着されて、その結果、カソードアセンブリが双極電極板208の少なくとも前面に電気的に連通する。本発明の双極電極102は、亜鉛金属をアノード電極表面（例えば、隣接する双極電極の背面または端子アノードアセンブリのエンドプレートの内面）にメッキするように、かつカソードアセンブリ内で可逆的に封鎖されるハロゲン化物または混合ハロゲン化物種を電気化学セルの充電中に発生させるように構成される。逆に、これらの電極は、電気化学セルの放電中に、メッキされた亜鉛金属を酸化してZn²⁺カチオンを発生させ、ハロゲン化物または混合ハロゲン化物種をそれらの対応するアニオンに還元するように構成される。

30

【0128】

a. 双極電極板

【0129】

本発明の双極電極板208、208'は、前面212および背面214を含む。カソードアセンブリは、双極電極板208の前面212（例えば、カソード面）に据えられる。一部の実施形態では、双極電極板は、電気化学セルまたはバッテリー積層体で使用されるハロゲン化亜鉛電解質に対して比較的不活性な導電性材料を含む。一部の実施形態では、双極電極板208は、チタン材料（例えば、チタンまたは酸化チタン）を含む。ある場合には、双極電極板208は、前面212の少なくとも一部、背面214の少なくとも一部、または両面の少なくとも一部を覆うコーティングまたは被膜をさらに含む。他の実施形態では、双極電極板は、炭化チタン材料でコーティングされたチタン材料を含む。これら

40

50

の実施形態では、前面 2 1 2 の少なくとも一部、背面 2 1 4 の少なくとも一部、または両面の少なくとも一部は、炭化チタン材料でコーティングされる。一部の実施形態では、双極電極板は、電気伝導性炭素材料（例えば、黒鉛板）を含む。ある場合には、双極電極板は、炭化チタン材料でコーティングされた黒鉛板を含む。これらの実施形態では、前面 2 1 2 の少なくとも一部、背面 2 1 4、またはこれらの面のいずれかの少なくとも一部が、炭化チタン材料でコーティングされる。

【0 1 3 0】

本発明の双極電極板は、双極電極板の前面 2 1 2 上にリセス部 2 1 5 を任意選択で含む。一部の実施形態では、双極電極板は、双極電極板の前面 2 1 2 上にリセス部 2 1 5 を含む。これらの実施形態の一部では、リセス部 2 1 5 の周縁は、カソードアセンブリ 2 0 2 のカソードケーシング 2 1 6 のフランジ 2 2 0 の最外縁によって実質的に画定され、その結果、双極電極が組み立てられたときにカソードアセンブリが少なくとも部分的にリセス部 2 1 5 内に嵌め込まれる。他の実施形態では、リセス部の周縁は、少なくとも部分的にカソードアセンブリ 2 0 2 のカソードケーシング 2 1 6 のフランジ 2 2 0 の最外縁の内部にある。これらの実施形態の一部では、リセス部は、カソードアセンブリ 2 0 2 のカソードケーシング 2 1 6 内に入れ子式に収納される炭素材料 2 2 4 の最外縁によって画定されてもよく、その結果、双極電極 1 0 2 が組み立てられたときに炭素材料 2 2 4 は少なくとも部分的に、双極電極板のリセス部 2 1 5 内に嵌め込まれる。また、一部の代替の実施形態では、双極電極板の前面 2 1 2 にはリセス部がなく、したがって表面は少なくとも実質的に平らになっている。

【0 1 3 1】

本発明の双極電極板は、板の周辺 2 0 4 にまたはその付近に、1 個または複数の貫通穴を任意選択で含んでもよい。図 2 A ~ 4 を参照すると、一部の実施形態では、双極電極板は、電気化学セルに液体電解質を満たすのに役立てることができるか、またはバッテリー積層体内で電極板を位置合わせするのに役立てることができる、1 個または複数の貫通穴 2 0 6、2 1 0 を、板の周辺 2 0 4 にまたはその付近に含む。

【0 1 3 2】

双極電極板は、スタンピングまたは他の適切なプロセスによって形成されてもよい。前面 2 1 2 の一部、背面 2 1 4 の一部、または両面の一部は、セルまたはバッテリー積層体の電気化学的性質を高めるために、任意選択で表面処理（例えば、コーティングまたは同様の処理）を受けてもよい。双極電極板の背面は、セルまたはバッテリー積層体の充電後の、亜鉛金属の層の形成に関連したまたはその形成によって画定された、電気化学的に活性な領域を含んでもよい。一部の実施形態では、電極板の背面を、電気化学的に活性な領域内で、サンドブラスト処理したまたはその他の手法で処理してもよい。他の実施形態では、前面を、カソードアセンブリにより囲まれた領域に関連付けられた、電気化学的に活性な領域内で、サンドブラスト処理してもよい。

【0 1 3 3】

例えば、一部の実施形態では、背面の少なくとも一部、前面の少なくとも一部、または両面の少なくとも一部を処理（例えば、サンドブラスト処理）して、粗面を得る。ある場合には、双極電極板の背面の少なくとも一部を処理（例えば、サンドブラスト処理）して粗面を得る。ある場合には、粗面が得られるよう処理した背面の領域は、実質的に、電極板の前面に添着されたカソードアセンブリの周辺によって画定される。

【0 1 3 4】

b. カソードアセンブリ

【0 1 3 5】

本発明の電気化学セルおよびバッテリー積層体は、少なくとも 1 つのカソードアセンブリ 2 0 2 を含み、このカソードアセンブリは、カソードケーシング 2 1 6、炭素材料 2 2 4、およびセパレーター 2 2 2 から形成される。

【0 1 3 6】

i. カソードケーシング

【0137】

カソードケース 216 は、ポケット部 218 およびフランジ 220 を含み、そしてフランジ 220 において、双極電極板の前面 212、212' または端子エンドプレートの内面 316 のいずれか上に配置される。図 6A および 6B を参照すると、カソードケース 216 の正面図（図 6A）および側面図（図 6B）が示されている。カソードケース 216 は、フランジ 220 を含む、長さ X_1 および幅 Y_1 によって画定された全面を含む。フランジを形成するために、平らな金属シートを形成機に取り付けて、平らなシートの 4 つの縁部のそれぞれにフランジをプレスする。一部の実施例では、平らな金属シートはチタンまたは炭化チタン材料を含む。一部の実施形態では、カソードケースは、ケースの隅にスロットをさらに含む。これらのスロットは、レーザー切断によって形成されてもよい。カソードケース 216 は、長さ X_2 および幅 Y_2 によって画定されるポケット部 218 に対応した縮小領域を含む。したがって、 X_1 は X_2 よりも大きく、 Y_1 は Y_2 よりも大きい。示される例では、フランジ 220 がポケット部 218 に対して平らに曲げられて、ポケット部の X_1/X_2 および Y_1/Y_2 の寸法および深さを決める。一部の実施形態では、 X_2 および Y_2 によって画定された領域は、複数の穴 227 が形成されるエッチング領域を示す。長さ X_1/X_2 および幅 Y_1/Y_2 は、電気化学セル 100 またはバッテリー積層体 1000 の動作要件に基づいて変わってもよい。

10

【0138】

一部の実施形態では、フランジ 220 は、双極電極板の前面 212 に隣接し、かつ接触する表面を含み、ポケット部 218 の深さは、電極板の前面から離れる方向で、フランジから延びている。カソードケースのポケット部 218 は、電極板の前面と協働して動作して、セパレーター 222 および炭素材料 224 が据えられているチャンバーを形成する。これらの実施形態の一部では、カソードケースは、そのフランジが溶接によって、接着剤を使用して、機械的固定具を使用して、またはこれらの任意の組合せによって電極板の前面に配置される。

20

【0139】

カソードケースは、電気化学セルまたはバッテリー積層体の電解質に対して実質的に不活性な金属または金属合金で形成される。一部の実施形態では、カソードケースは、チタン材料（例えば、チタンまたは酸化チタン）からスタンピングされる。他の実施形態では、カソードケースは、炭化チタン材料でコーティングされたチタン材料を含む。

30

【0140】

一部の実施形態では、カソードケースのポケット部が化学的にエッチングされて、複数の間隔を空けて配置された穴 227 が形成される。一部の実施形態では、穴は、サイズが決められかつ間隔を空けて配置されて、電気化学セルの動作（例えば、充電または放電）中に生じるカソードケースのポケット部の変形または屈曲を補償することによりカソードケース全体にわたって分布された電流および/または電荷の均一性を増大させる穴のパターン（例えば、調節された穴のパターン）を形成する。

【0141】

図 7A は、化学エッチングによって、ポケット部 218 の化学的にエッチングされた表面を通して形成された、複数の穴 227 を含む、図 6A により示されたカソードケース 216 の正面図を示す。図 7B は、図 7A によって示された一部の詳細図であり、複数の穴 227 の分布を示している。化学エッチングプロセスは、複数の穴 227 を形成するために除去されることになる固体材料を排除する、サブトラクティブ製造プロセスである。化学エッチングプロセスの第 1 のステップ中、カソードケース 216 は、 X_1 および Y_1 に対応する寸法が実現されるように剪断を使用して切断された、平らな金属シートとして開始する。次に、金属シートを清浄化し、高温ロールラミネーターで乾燥被膜はんだマスクによりコーティングし、次いで暗い環境で冷却してもよい。次いで保護被膜を、真空露光ユニット内で貼り付けて、金属シートを露光してもよい。一部の例では、露光の大きさを、ステップインジケータを使用して測定してもよく、露光は、露光の所望の大きさが実現されたときに決定される。引き続き、望ましくない未露光レジストが除去されるように

40

50

、金属シートに現像剤の分解洗浄剤を塗布しながら、保護被膜が除去されるよう現像剤中に金属シートを流す。次いで金属シートを炉のラックに配置し、所定の温度で所定の時間の間バークする。例えば、バーク温度は約60分間約250°Fであってもよい。バークサイクルの後、各金属シートを空冷し、化学エッチングデバイスを所望のエッチング区域、例えばX₂およびY₂により画定された区域の仕様に合わせてプログラムし、バークされ冷却された金属シートを化学エッチングデバイスに流して、望ましくない材料を除去し、それによって穴227を形成する。

【0142】

図7Bを参照すると、複数の穴227は、間隔を空けて配置され、あるパターンで列に沿って分布している。一部の実施形態では、パターンは、交互に繰り返されるパターンである。一部の実施形態では、パターンは、電気化学セルまたはバッテリー積層体の充電中、平らな状態からカソードケースの屈曲および変形の存在下、カソードケース216の全体にわたって電流の均一な分布が可能になるように選択される。図30A~31Cも参照すると、本発明による穴のパターンを持つカソードケースを設けることによって、電荷および/または電流の均一な分布が増強され、充電サイクル中の双極電極板のアノード表面（例えば、双極電極板の背面214、またはエンドプレートの内面318、または両面）で亜鉛金属のより均一なメッキが発生する。同様に、カソードケース216でまたはその付近での臭素と臭化物アニオンとの間の変換も、増強されてもよい。一部の実施形態では、x方向の列に沿った複数の穴227の各穴間の間隔、y方向に交互に配置された列の間隔、および穴の直径φは、電気化学セルまたはバッテリー積層体が充放電を受けるときのカソードケースおよび双極電極をもたらず屈曲または変形の量に基づいて、カソードケース216の全体にわたって電荷および/または電流の実質的に均一な分布が実現されるように選択されてもよい。一部の実現例では、xおよびy方向のそれぞれにおけるxおよびyの穴の部位の分布（例えば、間隔）は、カソードケース216の公称穴面積および推奨されるウェブ長に基づく。ポケット部218の表面の厚さは、公称穴面積および推奨されるウェブ長の寸法を決めてもよい。一部の例では、列に沿って隣接する複数の穴227の中心は、x方向に約0.067cmずつ間隔を空けて配置され、1列おきに、y方向に約0.152cmずつ間隔を開けて配置される。以下に、より詳細に記述されるように、カソードケース216および双極電極板208、208'または端子エンドプレート302は、部品のそれぞれで、周辺から離れた領域では平らな状態からより大きな距離で屈曲することになり、その結果、アノードおよびカソード電極間隔は、周辺付近の外側領域に対して中心領域でより短くなる。一般に、アノードおよびカソード電極間隔が減少するにつれ、対応するxおよびyの穴の部位で計算される穴の直径は増大することになる。

【0143】

一部の実施形態では、電極間（例えば、カソードケース216と背面214または双極電極板208、208'、302の内面318との間）の間隔は、カソードケースのエッチング区域（例えば、X₂およびY₂によって画定される区域）に沿った、複数の均等に分布したxおよびyの穴の部位のそれぞれで計算される。x-yの起点は、xおよびy軸が交差する、図7Bに示されるポケット部218の左下の境界を含むことができる。その後、複数の穴227のそれぞれに関する穴の面積は、xおよびyの部位のそれぞれでのカソードおよびアノード電極間の計算された間隔、電極間の所定の最小間隔、ならびに公称穴面積に基づいて計算されてもよい。一部の実施形態では、複数の穴227の数は、カソードケース216のポケット部218の表面の厚さにさらに基づくことができる。一部の例では、所定の最小間隔が約7.45mmであり、公称穴面積が約1.08mm²である。一部の実現例では、エッチング区域に沿った複数のxおよびyの部位のそれぞれでの、アノードおよびカソード電極間隔の計算は、下記のフィッティング方程式：

$$f = y_0 + a * x + b * y + c * x^2 + d * y^2 \quad [1]$$

を使用して計算する。

【0144】

方程式〔１〕のフィッティング方程式に関する係数は、双極電極のそれぞれに関する各カソードケージ２１６、および電極板２０８'、または端子エンドプレート３０２に関して平らな状態からのデルタを測定することにより決定されてもよい。測定は、カソードケージ２１６のそれぞれの全体にわたる複数の x および y の穴の部位、ならびに対応する電極板２０８'における部位から行われる。平均を、各部位において、複数の双極電極１０２のそれぞれ、カソードケージ２１６および電極板２０８'または端子エンドプレート３０２の両方に関して計算する。計算された平均に対応するデータを利用して、カソードケージおよび電極板のそれぞれに関する係数 y_0 、 a 、 b 、 c 、および d を決定する。一部の実施形態では、２つの電極のそれぞれに関するデルタの方向は、これら２つの間の平らな距離が所望の間隔に、例えば約１０．０mmになるように、また電極板に関するデルタが約０mmから上に至るようにかつカソードケージに関するデルタが約１０．０mmから下に至るよう調整される。したがって、電極板およびカソードケージのそれぞれに関して決定された係数は、下記の通りである：

電極板／端子エンドプレート

$$y_0 = -1.5787$$

$$a = 0.8948$$

$$b = 2.4920$$

$$c = -0.1268$$

$$d = -0.9132$$

カソードケージ

$$y_0 = 10.8602$$

$$a = -0.5295$$

$$b = -1.5860$$

$$c = 0.0814$$

$$d = 0.6857$$

【０１４５】

方程式〔１〕のフィッティング方程式に代入される新しい係数は、アノード係数をカソード係数から差し引くことによって決定されてもよい。したがって、方程式〔１〕に入力するための新しい係数は、下記の通りである：

$$y_0 = 12.4389$$

$$a = -1.4243$$

$$b = -4.078$$

$$c = 0.2082$$

$$d = 1.5989$$

【０１４６】

x および y の穴の部位は、複数の穴２２７の間隔を計算するために方程式〔１〕に入力される前に、エッチング区域によって正規化しなければならない。例えば、各 x 部位を、ポケット部２１８の長さ X_2 で割り、各 y 部位を、ポケット部の幅 Y_2 で割る。その後、それぞれ正規化された x および y の穴の部位を、上記決定された新しい係数と共に方程式〔１〕に入力して、 x および y の穴の部位のそれぞれでアノードおよびカソード電極間の間隔を決定する。方程式〔１〕のフィッティング方程式は、非線形三次元放物面方程式である。一部の實現例では、方程式〔１〕は、*Systa1 Software, Inc.* がライセンスを保有する *SigmaPlot*（商標）ソフトウェアを使用して実行される。

【０１４７】

一部の實現例では、各 x および y の部位での複数の穴２２７の各穴の面積は、下記の通り計算することができる：

【化 3】

$$\varphi_{x,y} = f \times \frac{A_{\text{公称}}}{s_{\text{公称_最小}}} \quad [2]$$

(式中、

【化 4】

 $\varphi_{x,y}$

は、各穴部位で計算された直径であり、

f は、方程式 1 を利用して計算された各穴部位での電極間の間隔であり、

$A_{\text{公称}}$ は、公称穴面積であり、かつ

$s_{\text{公称_最小}}$ は、公称最小穴間隔である）。

【0148】

一部の例では、公称穴面積は約 1.08 mm^2 であり、公称最小間隔は約 7.45 mm^2 である。穴の直径を計算するための例は混合単位を利用し、インチは、x および y の穴の部位のそれぞれと、 X_2 および Y_2 によって画定されたエッチング区域に関して利用され、一方、ミリメートルは、電極間の間隔を計算するために利用される。方程式 [2] は、アノードおよびカソード電極間の間隔が増加するにつれて穴の直径が増加することを実証する。双極電極 102、102' のそれぞれに関して、方程式 2 を利用して各穴部位で計算された平均穴直径を、平均する。実現例は、複数の双極電極 102、102' のそれぞれに関するカソードケージ 216 に形成された複数の穴 227 に関する平均穴直径を利用することを含む。

【0149】

図 10 および 11 は、x 軸（図 10）および y 軸（図 11）に対する、双極電極板 208' およびカソードケージ 216 の、三次元形状プロファイル間の平均間隔の実験データを示す。実験データは、バッテリーモジュール 1000 の 20 個の双極電極 102、102' から得られた平均を示す。電極板 208' およびカソードケージ 216 は、充電されると、平らな状態から屈曲する。示される例では、カソードケージおよび電極板は、平らな状態からの、カソードケージと電極板との間の間隔が、z 軸に対して約 10 mm になるように配置構成される。電極板は、直接中心で（例えば、x 軸に対して約 3.5 mm ）、z 軸に沿って約 1.566 mm の、平らな状態からの最大デルタを有し、カソードケージは、右中心（例えば、x 軸に対して約 2.0 mm ）で、x 軸に沿って約 0.565 mm の、平らな状態からの最大デルタを有する。複数の双極電極の左中心から右中心までの平均電極分離は、約 7.78 mm である。

【0150】

ii. 炭素材料

【0151】

炭素材料 224 は、双極電極板 208、208' の前面 212、212' と電氣的連通しており、カソードケージ 216、216'、セパレーター 222、および双極電極板の前面 212、212' によって閉じ込められている。本発明の電気化学セルに適切な炭素材料は、水性臭素種（例えば、水性臭素または水性臭化物）（まとめて 702）を可逆的に吸収することができかつ電解質の存在下で実質的に化学的に不活性な、任意の炭素材料を含んでいてもよい。一部の実施形態では、炭素材料は、カーボンブラックまたは他の炉内プロセス炭素を含む。適切なカーボンブラック材料には、Cabot Vulcan（登録商標）XC72R、Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD、および他の導電性炉内プロセスカーボンブラックのマットブラック混合物が含まれるが、これらに限定するものではない。一部の実施形態では、炭素材料は、PTFE バインダおよび脱イオン水を含むがこれらに限定されない他の構成成分を含んでいてもよい。例えば、炭素材料は、炭素材料の重量に対して $50 \text{ wt} \%$ 未満（例えば、約 $0.01 \text{ wt} \%$ から約 $30 \text{ wt} \%$ ）の含水量を有する。一部の実施形態では、炭素材料は、PTFE を含

む（例えば、炭素材料の重量に対して約 0.5 wt % から約 5 wt %）。

【0152】

一部の実施形態では、炭素材料は、炭素材料をカソードケースが少なくとも部分的に入れ子式に収納することができる、サイズおよび形状に成型される。一部の例では、炭素材料は、1つまたは複数の薄い長方形のブロックの形をとってもよい。例えば炭素材料は、カソードアセンブリを組み立てたときに隅がセパレーターを穿孔しないよう、丸みを帯びた隅を有する1つまたは複数の薄い長方形のブロックに形成される。一部の実施形態では、炭素材料は単一の中実ブロックを含んでもよい。他の実施形態では、炭素材料は、1から5個、1から3個、または1から2個のカーボンブラックの中実ブロックを含んでもよい。

10

【0153】

i i i . セパレーター

【0154】

本発明の電気化学セルまたはバッテリー積層体に有用なセパレーター 222 は、カソードケースのポケット部の少なくとも縮小表面と炭素材料との間に多孔質障壁を形成することが可能である。一部の実施形態では、セパレーターは、湿潤可能な織布または湿潤可能な不織布で形成される。また、一部の例では、織布または不織布は、内部での炭素材料の粒子の通過を少なくとも実質的に抑制しながら、内部で電解質を通過させるようにサイズが決められた、複数の細孔を含む。他の実施形態では、セパレーターは、極めて大きい表面積（例えば、 $1000 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）を持つ Z o r f l e x（登録商標）F M 1 0 A C C 100% 活性化織布炭素布を含めた炭素布から形成され、かつ／または迅速な反応および吸着動態を示す。

20

【0155】

一部の実施形態では、セパレーター 222 が、カソードケースの少なくとも一部と炭素材料との間に介在している。また、他の実施形態では、セパレーターは、セパレーターが炭素材料とカソードケースのポケット部の実質的に全てとの間に介在するように、かつセパレーターが炭素材料の少なくとも一部と双極電極板の少なくとも一部との間に介在するように、炭素材料を実質的に包んでいる。例えば、セパレーターは、穴のパターン（例えば、複数の穴 227）を保有するカソードケースのポケット部の少なくとも縮小表面と炭素材料との間に介在する。

30

【0156】

2. 端子アセンブリ

【0157】

本発明の別の態様は、双極電気化学セルまたはバッテリー用の端子アセンブリを提供する。図 12～17 を参照すると、本発明の端子アセンブリ 104 は、端子壁 312、側壁 304、および側壁によって端子壁から離間しているリム 306 を含む、導電性カップ形状部材 310 を含む。双極電気化学セルまたはバッテリー積層体の端子 308 は、導電性カップ形状部材 310 の端子壁 312 との電氣的連通のため接続される。一部の実施形態では、端子 308 は黄銅を含む（例えば、端子は、端子壁に電氣的に連通するまたは接触する黄銅プラグである）。一部の実施形態では、端子 308 に接触する端子壁 312 の一部は、銅を含む。これらの実施形態では、端子壁は、チタンから形成され、銅から形成された端子を導電性カップ形状部材の端子壁に接触させかつ電氣的に接続するように動作可能な銅板を含んでもよい。

40

【0158】

端子アセンブリは、内面および外面 318、316 を有する端子エンドプレート 302 をさらに含み、これらの面は、端子壁と少なくとも実質的に同一平面にありかつ外面 316 でリムに接合されている。端子エンドプレート 302 は、炭化チタン材料でコーティングされたチタン材料、貫通穴、または粗い内面などを含むがこれらに限定することのない、双極電極板に存在する特徴のいずれかを含むように形成されてもよい。カップ形状部材のリムは、リムが、端子エンドプレートの電気化学的に活性な領域 322 をほぼ中心とし

50

て配置されるように、端子エンドプレート 302 に接合する。一部の実施形態では、電気化学的に活性な領域 322 は、電気化学セルまたはバッテリー積層体の充放電サイクル中に、隣接する双極電極に化学的または電氣的に連通する端子エンドプレートの内面と外面との間を延びる領域に対応する。これらの実施形態では、バッテリーの負のカソード端子に関連付けられた端子エンドプレートに関する電気化学的に活性な領域は、端子エンドプレート（例えば、端子カソードエンドプレート）の内面上に配置されたカソードアセンブリによって囲まれた領域に対応しまたは画定される。バッテリーの正のアノード端子に関連付けられた端子エンドプレートに関する電気化学的に活性な領域は、隣接する双極電極板の前面に配置されたカソードアセンブリに対向し、かつバッテリーの充電後に垂鉛金属の層を形成する、その内面上の領域に対応してもよい（端子アノードアセンブリ）。一部の実施形態では、端子アノードアセンブリの端子エンドプレートの内面（例えば、少なくとも化学的に活性な領域）の少なくとも一部は、粗面である。

10

【0159】

図 14 は、端子エンドプレートの上面図を提供し、リムの外周に対応する破線の楕円 306 内に囲まれた第 1 の表面区域 326 と、リム 306 の外周および電気化学的に活性な領域 322 の周縁によって画定された残りの第 2 の表面区域 324 とを含む、端子エンドプレートの電気化学的に活性な領域を示している。導電性カップ形状部材 310 は、図 14 では分かり易くするために除去されて、第 1 の表面区域を示すことができるようになっている。したがって、導電性カップ形状部材が端子エンドプレートの外面に接合されるとき、第 1 の表面区域はリムによって囲まれている。第 1 の表面区域 326 および第 2 の表面区域 324 は、実質的に等しい。

20

【0160】

一部の実施形態では、リムは、実質的に楕円形であり、長軸 A_{MAJ} と、長軸に直交する短軸 A_{MIN} とによって画定され、長軸および短軸は、リムの中心および電気化学的に活性な領域の中心でも交差する。本明細書で使用される、実質的に楕円形のリムは、曲率が付けられるか、またはその他の手法で湾曲し、かつ丸みを帯びた隅のある、実質的に長方形形状であるリムを指す。一部の実施形態では、リムは実質的に長方形である。図 15 は、図 13 の線 15-15 に沿って得られた断面図を提供し、リムの外周から長軸に沿って、短軸に平行な電気化学的に活性な領域の周縁まで延びる第 1 の距離 D_1 に実質的に等しいリムの長半径 R_{MAJ} を示し；図 13 は、リムの短半径 R_{MIN} が、リムの外周から短軸に沿って、長軸に平行な電気化学的に活性な領域の周縁まで延びる第 2 の距離 D_2 に実質的に等しいことを示す。

30

【0161】

一部の実施形態では、リムは、端子壁および側壁の内部面によって画定された内部領域の 330 の開口を画定し、端子エンドプレートの外面は、リムに接合した場合に内部領域の開口を囲む。

【0162】

一部の実施形態では、リムは、エンドプレートの電気化学的に活性な領域内に中心を置く。一部の実施形態では、リムは、実質的に円形または実質的に楕円形である。

【0163】

一部の実施形態では、側壁は、端子壁およびリムに直交または実質的に直交する。他の実施形態では、側壁は、端子壁から半径方向に外向きに、リムまで延びる。

40

【0164】

一部の実施形態では、リムは実質的に円形である。例えば図 16 は、端子壁、側壁、および側壁によって端子壁から離間している実質的に円形のリム 306' を含む、導電性カップ形状部材を含んだ端子アセンブリの上面斜視図を提供する。これらの実施形態では、リムの半径 R_1 は、電気化学的に活性な領域 322 の周縁とリムの外周との間の距離 D_3 に実質的に等しい。

【0165】

図 17 を参照すると、図 13 の 17-17 に沿って得られた断面図は、導電性カップ形

50

状部材、端子エンドプレート、任意選択のフレーム部材 1 1 4、および端子アセンブリのすぐ隣りに隣接する双極電極を含み、双極電極がカソードアセンブリ 2 0 2 および双極電極板 2 0 8 を含む、端子アセンブリを示す。図 1 7 および 2 3 を参照すると、一部の実施形態では、フレーム部材 1 1 4 は、第 1 の面 6 1 4 および第 2 の面 6 1 6 を含み、第 1 の面は、導電性カップ形状部材 3 1 2 の反対側で端子エンドプレート 3 0 2 の内面 3 1 8 に対向し、かつ受容する。これらの実施形態の一部では、フレーム部材の第 2 の面は双極電極のカソードアセンブリ 2 0 2 に対向し、双極電極は、フレーム部材の第 2 の面 6 1 6 に固定された前面 2 1 2 を含んだ双極電極板 2 0 8 を含み；カソードアセンブリ 2 0 2 は、双極電極板の前面に据えられており、カソードアセンブリは、双極電極板の前面と端子エンドプレートの内面との間に介在する。一部の実施形態では、端子エンドプレートの内面に据えられた電気化学的に活性な領域 3 2 2 は、双極電極板の前面に据えられたカソードアセンブリに対向し、カソードアセンブリのサイズおよび形状と実質的に同じであるサイズおよび形状を含む。図 3 および 4 B を参照して上記にてより詳細に論じたように、カソードアセンブリ 2 0 2 は、カソードケージ 2 1 6、セパレーター 2 2 2、および双極電極板の前面 2 1 2、2 1 2' 上に据えられた炭素材料 2 2 4 を含む。

【0 1 6 6】

一部の実施形態では、端子アセンブリは端子カソードアセンブリであり、端子カソードアセンブリは、電気化学的に活性な領域を有する端子エンドプレート 3 0 2 と、端子エンドプレートの外面に配置されかつ電気化学的に活性な領域を概ね中心とする本明細書に記述されたカップ形状部材のいずれかのような導電性カップ形状部材と、端子エンドプレートの内面に配置された本明細書に記述されるカソードアセンブリのいずれかのようなカソードアセンブリとを含む。

【0 1 6 7】

一部の実施形態では、端子アセンブリは端子アノードアセンブリを含み、端子アノードアセンブリは、電気化学的に活性な領域を有する端子エンドプレートと、端子エンドプレートの外面に配置されかつ電気化学的に活性な領域を概ね中心とする本明細書に記述されたカップ形状部材のいずれかのような導電性カップ形状部材とを含み、端子アノードアセンブリにはカソードアセンブリがない。

【0 1 6 8】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材のリムは、溶接または接着剤によって端子エンドプレートの外面に接合される。ある場合には、接着剤は、電氣的に伝導性である。適切な電気伝導性接着剤の例には、黒鉛入り接着剤（例えば、黒鉛入りエポキシ、黒鉛入りシリコン、黒鉛入りエラストマー、またはこれらの任意の組合せ）、ニッケル入り接着剤（例えば、ニッケル入りエポキシ）、銀入り接着剤（例えば、銀入りエポキシ）、銅入り接着剤（例えば、銅入りエポキシ）、またはこれらの任意の組合せなどが含まれる。

【0 1 6 9】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材は、銅合金、銅／チタンクラッド、アルミニウム、および電気伝導性セラミックスの少なくとも 1 種で構成される。例えば、端子壁および側壁の内部面は銅を含む。他の場合、端子壁および側壁の外部面は、銅、チタン、および電気伝導性セラミックスの少なくとも 1 種を含む。

【0 1 7 0】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材または端子エンドプレートの少なくとも 1 種は、チタンを含む。一部の実施形態では、導電性カップ形状部材または端子エンドプレートの少なくとも 1 種は、炭化チタン材料でコーティングされたチタン材料を含む。

【0 1 7 1】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材は第 1 の金属を含み、エンドプレートは第 2 の金属を含む。

【0 1 7 2】

一部の実施形態では、リムは、側壁から半径方向に外向きに延びるフランジ 3 2 8（図 1 5）を含む。

10

20

30

40

50

【0173】

図15を再び参照すると、その動作（例えば、充放電）中の、ハロゲン化亜鉛電気化学セルまたはバッテリー積層体に関する例示的な端子アセンブリの電気的性質は、下記の式により一般化される：

【化5】

$$V_A \approx V_E \approx V_C \quad \text{式 1}$$

$$V_D \approx V_B \quad \text{式 2}$$

$$V_F \approx V_G \quad \text{式 3}$$

$$\Delta V_{G-D} \approx \Delta V_{F-B} \gg \Delta V_{H-G} \approx \Delta V_{F-H} \quad \text{式 4}$$

$$\Delta V_{G-D} \approx \Delta V_{F-B} \gg \Delta V_{B-C} \approx \Delta V_{D-C} \quad \text{式 5}$$

10

BおよびDは、カップ形状部材のリムと双極エンドプレートの第1の表面との間の2つの電気接触点を特定する。Hは、導電性カップ形状部材の対称反転中心を表し、Cは、双極エンドプレートの第1の表面へのHの重ね合せを表し、その結果、線CHが短軸 A_{MIN} に沿って延びかつCとHとの接合がエンドプレートの第1の表面に直角になる。FおよびGは、端子壁312および側壁304が一致する接合部を特定し、AおよびEは、電氣的に活性な領域322の対向する周縁を特定する。

【0174】

20

Aにおける電荷、 V_A は、Eにおける電荷 V_E およびCにおける電荷 V_C にほぼ等しい。Dにおける電荷、 V_D は、Bにおける電荷、 V_B にほぼ等しい。Fにおける電荷、 V_F は、Gにおける電荷 V_G にほぼ等しい。GからDへの電位差または電圧、 ΔV_{G-D} は、FからBまでの電圧、 ΔV_{F-B} にほぼ等しく、HからGまでの電圧、 ΔV_{H-G} は、FからHまでの電圧、 ΔV_{F-H} にほぼ等しく、 ΔV_{G-D} および ΔV_{F-B} は、 ΔV_{H-G} および ΔV_{F-H} よりも実質的に大きい。また、電圧 ΔV_{G-D} および ΔV_{F-B} は、BからCまでの電圧、 ΔV_{B-C} 、およびDからCまでの電圧、 ΔV_{D-C} よりも実質的に大きい。

【0175】

30

GからDまでおよびFからBまでの電圧、即ち ΔV_{G-D} および ΔV_{F-B} は、HからGまでおよびFからHまでの電圧、即ち ΔV_{H-G} および ΔV_{F-H} よりも実質的に大きい。ため、本発明の端子アセンブリの端子から放電された電流は、エンドプレートに直接取着された端子を有する従来の双極バッテリーからの放電電流よりも、実質的に、より均一である。

【0176】

3. ハロゲン化亜鉛電解質

【0177】

本発明の電気化学セルおよびバッテリー積層体では、水性電解質、即ちハロゲン化亜鉛電解質が、端子エンドプレートの内面、カソードアセンブリ、双極電極の前面、および存在する場合にはフレームの内部面の間に介在する。これらの実施形態では、電解質に曝露されるカソードアセンブリのカソードケージの表面にある臭化物アニオンは、電気化学セルまたはバッテリー積層体を充電するときに酸化されて臭素になる。逆に、放電中は、臭素が還元された臭化物アニオンになる。カソードアセンブリのカソードケージでまたはその付近での臭素と臭化物アニオン232との間の変換は、下記の通り表すことができる：
 $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$ 。

40

【0178】

本発明は、流動または非流動（即ち、静止）再充電可能ハロゲン化亜鉛電気化学セルまたはバッテリー積層体に有用な、水性電解質を提供する。これらのセルまたはバッテリー積層体では、電解質中に存在する臭化亜鉛、塩化亜鉛、またはこれら2種の任意の組合せが、電気化学的に活性な材料として作用する。

50

【0179】

本発明の一態様は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%の KBr ；約5wt%から約15wt%の KCl ；および1種または複数の第四級アンモニウム剤を含み、約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤を含む、二次臭素亜鉛電気化学セルで使用するための電解質を提供する。

【0180】

一部の実施形態では、電解質は、約4wt%から約12wt%（例えば、約6wt%から約10wt%）の臭化カリウム（ KBr ）を含む。一部の実施形態では、電解質は、約8wt%から約12wt%の臭化カリウム（ KBr ）を含む。

【0181】

一部の実施形態では、電解質は、約4wt%から約12wt%（例えば、約6wt%から約10wt%）の塩化カリウム（ KCl ）を含む。一部の実施形態では、電解質は、約8wt%から約14wt%の塩化カリウム（ KCl ）を含む。一部の実施形態では、電解質は、約11wt%から約14wt%の塩化カリウム（ KCl ）を含む。

【0182】

一部の実施形態では、電解質は、約0.5wt%から約10wt%（例えば、約1wt%から約7.5wt%）のグリムをさらに含む。一部の例では、グリムは、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、ペンタグリム、ヘキサグリム、またはこれらの任意の組合せを含む。例えば、グリムはテトラグリムを含む。他の例では、電解質は、約1wt%から約5wt%のテトラグリムを含む。

【0183】

一部の実施形態では、電解質は、約0.05wt%から約4wt%（例えば、約0.1wt%から約1wt%）のエーテルをさらに含む。一部の実施形態では、エーテルは、クラウンエーテル、 $DME-PEG$ 、ジメチルエーテル、またはこれらの任意の組合せである。さらなる実施形態では、エーテルはクラウンエーテルである。

【0184】

一部の実施形態では、電解質は、約0.5wt%から約2.5wt%（例えば、約1wt%から約2.25wt%）の $DME-PEG$ またはジメチルエーテルをさらに含む。一部の例では、 $DME-PEG$ は、約350amuから約3000amuの平均分子量（例えば、数平均分子量 M_n ）を有する。他の例では、 $DME-PEG$ は、約1200amuから約3000amuの平均分子量を有する。また、一部の例では、電解質は、約5wt%から約10wt%の $DME-PEG$ をさらに含み、 $DME-PEG$ は、約1500amuから約2500amu（例えば、約2000amu）の平均分子量（例えば、数平均分子量 M_n ）を有する。

【0185】

一部の実施形態では、エーテルはクラウンエーテルである。例えば、クラウンエーテルは18-クラウン-6である。例えば、クラウンエーテルは15-クラウン-5である。例えば、クラウンエーテルは12-クラウン-4である。

【0186】

一部の実施形態では、電解質は、約0.1wt%から約1.0wt%のアルコールをさらに含み、アルコールは水に対して実質的に混和性である。例えば、アルコールは $C_1 \sim C_4$ アルコールを含む。他の例では、アルコールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール（即ち、 n -プロパノール）、2-プロパノール（即ち、イソプロパノール）、1-ブタノール（即ち、 n -ブタノール）、 sec -ブタノール、イソブタノール、 $tert$ -ブタノール、1-ペンタノール、またはこれらの任意の組合せを含む。また、一部の例では、電解質は、約0.25wt%から約0.75wt%の $tert$ -ブタノールをさらに含む。

【0187】

一部の実施形態では、電解質は、約0.25wt%から約5wt%（例えば、約0.5wt%から約4wt%）の $C_1 \sim C_{10}$ グリコールをさらに含む。一部の例では、電解質は

10

20

30

40

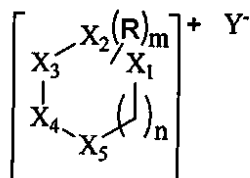
50

、約 0.25 wt % から約 5 wt % (例えば、約 0.5 wt % から約 4 wt %) の置換エチレングリコールまたは置換プロピレングリコールをさらに含む。一部の例では、グリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサレングリコール、またはこれらの任意の組合せを含む。また、一部の例では、電解質は、約 0.25 wt % から約 2.5 wt % のネオペンチルグリコールをさらに含む。

【0188】

一部の実施形態では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、式 I

【化 6】



式 I

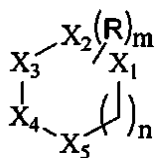
10

の塩であり、

式中、

20

【化 7】



は、飽和、部分不飽和、または完全不飽和であり；

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、および X_5 は、それぞれ独立して、炭素、酸素、および窒素から選択され、但し X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、および X_5 のうちの少なくとも 1 つが窒素であることを条件とし；

30

各 R は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリールであり、ここで各 R は独立してかつ任意選択で、ハロ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)(\text{OQ}_2)$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、または 1～3 個の Q_3 置換基で任意選択で置換されたヘテロシクロアルキルもしくはアルキルで置換されており；

各 Q_2 は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリールであり、それぞれが任意選択で 1～3 個の Q_3 置換基で置換されており；

40

各 Q_3 は、独立して、ハロ、オキソ、 CN 、 NO_2 、 CF_3 、 OCF_3 、 OH 、 $-\text{S}(\text{O})_z(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})_2$ 、 $-\text{COO}(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、 $-\text{C}(\text{O})(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、 $-\text{O}(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、または任意選択でハロ、オキソ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、もしくは $-\text{COOH}$ から選択される 1～3 個の置換基で置換された $\text{C}_{1\sim6}$ アルキルであり；

m は、0、1、2、3、4、または 5 であり；

n は、0、1、または 2 であり；かつ

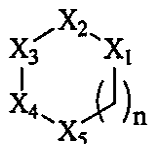
50

Yはアニオンである。

【0189】

一実施形態では、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、および X_5 のうちの1つまたは2つは窒素であり、残りは炭素である。さらなる実施形態では、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、および X_5 のうちの1つは窒素であり、残りは炭素である。別のさらなる実施形態では、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、および X_5 のうちの2つは窒素であり、残りは炭素である。さらに他の実施形態では、

【化8】



10

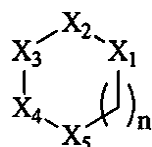
は、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、ピペリジン、モルホリン、1,3-オキサジナン(1,3-oxazinan)、1,2-オキサジナン、ピロリジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,3,4-オキサトリアゾール、1,2,3,5-オキサトリアゾール、1,2,4,5-オキサトリアゾール、およびテトラゾールから選択される。

【0190】

20

一実施形態では、

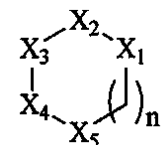
【化9】



は、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、ピペリジン、モルホリン、1,3-オキサジナン、および1,2-オキサジナンから選択される。一実施形態では、

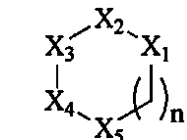
【化10】

30



は、ピリジン、ピリミジン、およびピラジンから選択される。さらなる実施形態では、

【化11】



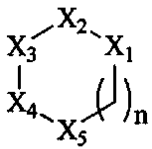
40

はピリジンである。

【0191】

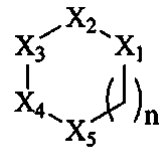
一実施形態では、

【化 1 2】



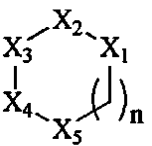
は、ピペリジン、モルホリン、1, 3-オキサジナン、および1, 2-オキサジナンから選択される。さらなる実施形態では、

【化 1 3】



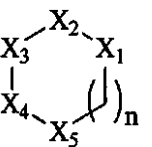
は、ピペリジンおよびモルホリンから選択される。一実施形態では、

【化 1 4】



はピペリジンである。一実施形態では、

【化 1 5】

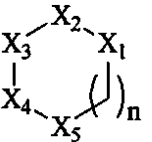


はモルホリンである。

【0 1 9 2】

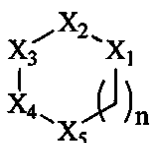
一実施形態では、

【化 1 6】



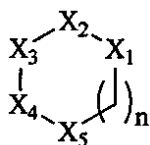
は、ピロリジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3, 4-オキサトリアゾール、1, 2, 3, 5-オキサトリアゾール、1, 2, 4, 5-オキサトリアゾール、およびテトラゾールから選択される。別の実施形態では、

【化 1 7】



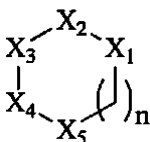
は、ピロール、ピラゾール、およびイミダゾールから選択される。一実施形態では、

【化 18】



はピロールである。一実施形態では、

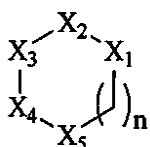
【化 19】



10

はピラゾールである。一実施形態では、

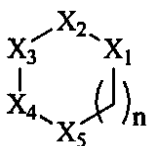
【化 20】



20

はイミダゾールである。一実施形態では、

【化 21】



はピロリジンである。

【0193】

一実施形態では、 n は 1 である。別の実施形態では、 n は 0 である。

30

【0194】

一実施形態では、各 R は独立して、アルキルまたはシクロアルキルであり、ここで各 R は、独立してかつ任意選択で、ハロ、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OQ_2$ 、 $-S(O)_z Q_2$ 、 $-S(O)_z N(Q_2)_2$ 、 $-N(Q_2)_2$ 、 $-C(O)OQ_2$ 、 $-C(O)Q_2$ 、 $-C(O)N(Q_2)_2$ 、 $-C(O)N(Q_2)(OQ_2)$ 、 $-N(Q_2)C(O)Q_2$ 、 $-N(Q_2)C(O)N(Q_2)_2$ 、 $-N(Q_2)C(O)OQ_2$ 、 $-N(Q_2)S(O)_z Q_2$ 、または 1～3 個の Q_3 置換基で任意選択で置換されたヘテロシクロアルキルもしくはアルキルで、置換されている。別の実施形態では、各 R は独立してアルキルまたはシクロアルキルであり、ここで各 R は独立してかつ任意選択で、ハロ、ヘテロシクロアルキル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OQ_2$ 、 $-N(Q_2)_2$ 、 $-C(O)OQ_2$ 、 $-C(O)Q_2$ 、または $-C(O)N(Q_2)_2$ で置換されている。さらなる実施形態では、各 R は、独立してかつ任意選択でハロ、ヘテロシクロアルキル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OQ_2$ 、 $-N(Q_2)_2$ 、 $-C(O)OQ_2$ 、 $-C(O)Q_2$ 、または $-C(O)N(Q_2)_2$ で置換された、アルキルである。さらに他の実施形態では、各 R は、独立してかつ任意選択でハロ、ヘテロシクロアルキル、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-N(Q_2)_2$ 、または $-C(O)N(Q_2)_2$ で置換された、アルキルである。さらに他の実施形態では、各 R は、独立してかつ任意選択でハロまたはヘテロシクロアルキルで置換されたアルキルである。

40

【0195】

別の実施形態では、各 R は、ヘテロシクロアルキルで置換されたアルキルである。さらなる実施形態では、 R は、ピロリジンで置換されたアルキルである。さらなる実施形態で

50

は、Rは、ヘテロシクロアルキルで置換されたプロピルである。さらなる実施形態では、Rは、ピロリジンで置換されたプロピルである。

【0196】

一実施形態では、各Rは非置換アルキルである。別の実施形態では、Rは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、およびセチルから選択される。一実施形態では、Rは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、およびセチルから選択される。一実施形態では、Rはメチルである。一実施形態では、Rはエチルである。一実施形態では、Rはプロピルである。一実施形態では、Rはブチルである。一実施形態では、Rはペンチルである。一実施形態では、Rはヘキシルである。一実施形態では、Rはヘプチルである。一実施形態では、Rはオクチルである。一実施形態では、Rはドデシルである。一実施形態では、Rはノニルである。一実施形態では、Rはデシルである。一実施形態では、Rはドデシルである。一実施形態では、Rはセチルである。

10

【0197】

一実施形態では、Yは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、ヒ酸イオン、リン酸イオン、亜ヒ酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、硫酸水素イオン、亜硝酸イオン、チオ硫酸イオン、亜硫酸イオン、過塩素酸イオン、ヨウ素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、炭酸イオン、クロム酸イオン、炭酸水素（重炭酸）イオン、二クロム酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、シアン化物イオン、アミドイオン、シアニドイオン、過酸化イオン、チオシアニドイオン、シュウ酸イオン、水酸化イオン、および過マンガン酸イオンから選択されるアニオンである。さらなる実施形態では、Yは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、リン酸二水素イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、炭酸水素（重炭酸）イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、シアン化物イオン、および水酸化イオンから選択される1価のアニオンである。別のさらなる実施形態では、Yは、リン酸水素イオン、硫酸イオン、および炭酸イオンから選択される2価のアニオンである。さらに他の実施形態では、Yは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、およびヨウ化物イオンから選択される。一実施形態では、Yは塩化物イオンである。一実施形態では、Yは臭化物イオンである。一実施形態では、Yはヨウ化物イオンである。

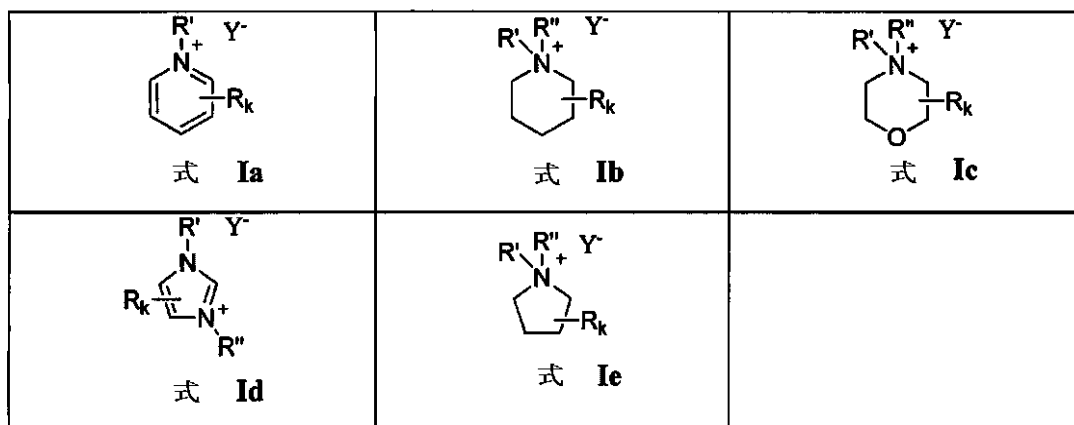
20

30

【0198】

一部の実施形態では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、式Ia、式Ib、式Ic、式Id、または式Ie

【化22】



40

の塩であり、

50

式中、

R、R'、およびR"の各々は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリールであり、ここでR、R'、およびR"の各々は、独立してかつ任意選択で、ハロ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)(\text{OQ}_2)$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、または1～3個の Q_3 置換基で任意選択で置換されたヘテロシクロアルキルもしくはアルキルで置換されており；

各 Q_2 は、独立して、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、ヘテロシクロアルキル、またはヘテロアリールであり、それぞれが任意選択で1～3個の Q_3 置換基で置換されており；

各 Q_3 は、独立して、ハロ、オキソ、 CN 、 NO_2 、 CF_3 、 OCF_3 、 OH 、 $-\text{S}(\text{O})_z(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})_2$ 、 $-\text{COO}(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、 $-\text{C}(\text{O})(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、 $-\text{O}(\text{C}_{1\sim6}\text{アルキル})$ 、または任意選択でハロ、オキソ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、もしくは $-\text{COOH}$ から選択される1～3個の置換基で置換された $\text{C}_{1\sim6}$ アルキルであり；

kは、0、1、または2であり；かつ

Yはアニオンである。

【0199】

式Ia～Ieの一部の実施形態では、R、R'、およびR"の各々は、独立して、アルキルまたはシクロアルキルであり、ここでR、R'、およびR"の各々は、独立してかつ任意選択で、ハロ、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)(\text{OQ}_2)$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、または1～3個の Q_3 置換基で任意選択で置換されたヘテロシクロアルキルもしくはアルキルで置換されている。別の実施形態では、R、R'、およびR"の各々は独立してアルキルまたはシクロアルキルであり、ここでR、R'、およびR"の各々は独立してかつ任意選択で、ハロ、ヘテロシクロアルキル、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ で置換されている。さらなる実施形態では、R、R'、およびR"の各々は独立して、ハロ、ヘテロシクロアルキル、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ で独立してかつ任意選択で置換されたアルキルである。さらに他の実施形態では、R、R'、およびR"の各々は独立して、ハロ、ヘテロシクロアルキル、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、または $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ で独立してかつ任意選択で置換されたアルキルである。

【0200】

一実施形態では、R、R'、およびR"の各々は独立して非置換アルキルである。別の実施形態では、R、R'、およびR"の各々は独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、およびセチルから選択される。一実施形態では、R、R'、およびR"の各々は独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、およびセチルから選択される。

【0201】

式Ia～Ieの一部の実施形態では、Yは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、ヒ酸イオン、リン酸イオン、亜ヒ酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、硫酸水素イオン、亜硝酸イオン、チオ硫

10

20

30

40

50

酸イオン、亜硫酸イオン、過塩素酸イオン、ヨウ素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、炭酸イオン、クロム酸イオン、炭酸水素（重炭酸）イオン、二クロム酸イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、シアン化物イオン、アミドイオン、シアン酸イオン、過酸化イオン、チオシアン酸イオン、シュウ酸イオン、水酸化イオン、および過マンガン酸イオンから選択される。さらなる実施形態では、Yは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、リン酸二水素イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、炭酸水素（重炭酸）イオン、酢酸イオン、ギ酸イオン、シアン化物イオン、および水酸化イオンから選択される1価のアニオンである。別のさらなる実施形態では、Yは、リン酸水素イオン、硫酸イオン、および炭酸イオンから選択される2価のアニオンから選択される。さらに他の実施形態では、Yは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、およびヨウ化物イオンから選択される。一実施形態では、Yは塩化物イオンである。一実施形態では、Yは臭化物イオンである。一実施形態では、Yはヨウ化物イオンである。

10

【0202】

式I a～I eの一部の実施形態では、kは0または1である。さらなる実施形態では、kは0である。別のさらなる実施形態では、kは1である。

【0203】

式I aの一部の実施形態では、RおよびR'の各々は独立してメチル、エチル、ブチル、およびヘキシルから選択される。さらなる実施形態では、kは1であり；R'はエチル、ブチル、およびヘキシルから選択され；Rはメチルである。別のさらなる実施形態では、kは0であり、R'はエチル、ブチル、およびヘキシルから選択される。

20

【0204】

一実施形態では、式I aの塩は、臭化1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、臭化1-ブチル-4-メチルピリジニウム、および臭化1-ヘキシルピリジニウムから選択される。

【0205】

式I bの一部の実施形態では、R、R'、およびR''の各々は独立してメチルおよびプロピルから選択される。

【0206】

一実施形態では、式I bの塩は臭化1-メチル-1-プロピルピペリジニウムである。

30

【0207】

式I cの一部の実施形態では、R、R'、およびR''の各々は独立してメチル、エチル、およびブチルから選択される。さらなる実施形態では、kは0である。

【0208】

一実施形態では、式I cの塩は、臭化N-メチル-N-エチルモルホリニウムおよび臭化N-メチル-N-ブチルモルホリニウムから選択される。

【0209】

式I dの一部の実施形態では、R、R'、およびR''の各々は独立してメチル、エチル、ブチル、ヘキシル、オクチル、およびデシルから選択される。さらなる実施形態では、kは1であり、Rはメチルである。

40

【0210】

一実施形態では、式I dの塩は、臭化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、および臭化1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムから選択される。

【0211】

式I eの一部の実施形態では、R、R'、およびR''の各々は独立してメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシルから選択される。別の実施形態では、k

50

は0であり、R'およびR"の各々は、独立して、ヘテロシクロアルキルまたはハロによって任意選択で置換されたアルキルである。さらなる実施形態では、kは0であり、R'およびR"の各々は、独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-クロロエチル(2-chloroethyl)、または3-(N-メチルピロリジニウム)プロピルから選択される。

【0212】

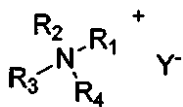
一実施形態では、式Ieの塩は、臭化N-メチル-N-エチルピロリジニウム、臭化N-エチル-N-プロピルピロリジニウム、臭化N-プロピル-N-ブチルピロリジニウム、臭化N-メチル-N-ブチルピロリジニウム、臭化N-エチル-N-(2-クロロエチル)ピロリジニウム、臭化N-メチル-N-ヘキシルピロリジニウム、臭化N-メチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化N-エチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化N-エチル-N-ブチルピロリジニウム、臭化N-ブチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、二臭化トリメチレンビス(N-メチルピロリジニウム)、および臭化N-プロピル-N-ペンチルピロリジニウムから選択される。

10

【0213】

一部の実施形態では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、化学式

【化23】



20

(式中、R₁、R₂、R₃、およびR₄はそれぞれ独立して水素またはアルキル基であり、Yは本明細書で定義されるアニオンである)

を有する薬剤を含む。一部の実施形態では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、ハロゲン化アンモニウム(例えば、NH₄Br、NH₄Cl、またはこれらの任意の組合せ)；ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム(例えば、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、またはこれらの組合せなど)；ハロゲン化複素環式アンモニウム(例えば、ハロゲン化N-メチル-N-エチルピロリジニウム、ハロゲン化N-エチル-N-メチルピロリジニウム、またはこれらの組合せなど)；あるいはこれらの任意の組合せを含む。一部の実施形態では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、臭化N-メチル-N-エチルモルホリニウム、臭化N-エチル-N-メチルモルホリニウム、臭化N-メチル-N-ブチルモルホリニウム、臭化N-メチル-N-エチルピロリジニウム、臭化N,N,N-トリエチル-N-プロピルアンモニウム、臭化N-エチル-N-プロピルピロリジニウム、臭化N-プロピル-N-ブチルピロリジニウム、臭化N-メチル-N-ブチルピロリジニウム、臭化N-エチル-N-(2-クロロエチル)ピロリジニウム、臭化N-メチル-N-ヘキシルピロリジニウム、臭化N-メチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化N-エチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化N-エチル-N-ブチルピロリジニウム、二臭化トリメチレンビス(N-メチルピロリジニウム)、臭化N-ブチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、臭化N-プロピル-N-ペンチルピロリジニウム、およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される第四級アンモニウム剤を含む。一部の例では、電解質は、約1wt%から約5wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤を含む。一部の例では、電解質は、約3wt%から約7wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤を含む。また、一部の実施形態では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化N-メチル-N-エチルモルホリニウムを含む。他の例では、電解質は、約0.25wt%から約1.25wt%の臭化N-メチル-N-エチルモルホリニウムを含む。また、一部の例では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化トリ

30

40

50

メチルプロピルアンモニウム、またはこれらの任意の組合せを含む。例えば、電解質は、約 1 w t % から約 5 w t % の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。

【0214】

一部の実施形態では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、アンモニウム臭素錯化剤、イミダゾリウム臭素錯化剤、ピロリジニウム臭素錯化剤、ピリジニウム臭素錯化剤、ホスホニウム臭素錯化剤、およびモルホリニウム臭素錯化剤からなる群から選択される第四級アンモニウム剤を含む。

【0215】

一部の実施形態では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、(T E A) 臭化テトラエチルアンモニウム、(M E M) 臭化 N-エチル-N-メチルモルホリニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、臭化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化 1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、臭化 1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化 1-メチル-1-プロピルピペリジニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、臭化 1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、臭化 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、臭化 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、臭化 1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウム、臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-ブチル-4-メチルピリジニウム、臭化 1-ヘキシルピリジニウム、臭化テトラエチルホスホニウム、臭化 1-メチル-1-プロピルピロリジニウム、臭化ヘキシルトリメチルアンモニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムからなる群から選択される第四級アンモニウム剤を含む。

【0216】

一部の実施形態では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化 1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム、または臭化 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムを含む。例えば、電解質は、約 1 w t % から約 5 w t % (例えば、約 1. 5 w t % から約 4 w t %) の臭化 1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム、臭化 1-エチル-1-メチルモルホリニウム、または臭化 1-ブチル-1-メチルピロリジニウムを含む。

【0217】

一部の実施形態では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化セチルトリエチルアンモニウム (C T A B) を含む。例えば、電解質は、約 0. 0 1 w t % から約 1 w t % (例えば、約 0. 0 5 w t % から約 0. 5 w t %) の臭化セチルトリエチルアンモニウム (C T A B) を含む。

【0218】

一部の実施形態では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、またはこれらの任意の組合せを含む。例えば、電解質は、約 1 w t % から約 6 w t % (例えば、約 1. 5 w t % から約 5 w t %) の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。例えば、電解質は、約 1 w t % から約 5 w t % (例えば、約 1. 5 w t % から約 3. 5 w t %) の臭化トリメチルプロピルアンモニウムを含む。

【0219】

理論に拘泥するものではないが、第四級アンモニウム剤は、これらの第四級アンモニウム剤と形成される臭素錯体により浮力効果を生み出すことによって、電気化学性を強化すると考えられる。電解質中の臭化物イオンが擬似重合するにつれ、それらのイオンはより重くなって電解質容積の底に沈み、セル内での動態を低減させる。浮力効果を生み出す第四級アンモニウム剤は、この問題を軽減するのを助け、擬似重合した臭化物イオンを電解質容積の底から引き上げ、セル内での動態を増大させる。

【0220】

10

20

30

40

50

一部の実施形態では、電解質は、Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、Fe、またはこれらの任意の組合せから選択される1種または複数の添加剤を、1wt%未満さらに含む。例えば、電解質は、SnおよびInを1wt%未満含む。

【0221】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約50wt%の水をさらに含む。一部の実施形態では、電解質は、約35wt%から約45wt%の水をさらに含む。一部の実施形態では、水は、その抵抗が約8MΩ・cmより大きく（例えば、約10MΩ・cmもしくはそれ超、または約10MΩ・cmより大きく）なるまで、脱ミネラル化される。

【0222】

一部の実施形態では、電解質は、電解質に約2から約4（約2.5から約3.5）のpHを与えるのに十分なHBrをさらに含む。

【0223】

一部の実施形態では、電解質は、約0.1wt%から約2wt%（例えば、約0.3wt%から約1wt%）の酢酸をさらに含む。代替の実施形態では、電解質は、約0.1wt%から約2wt%の酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、またはこれらの任意の組合せを含む。

【0224】

一部の実施形態では、電解質は、約2wt%から約8wt%（例えば、約3wt%から約5wt%）のクエン酸一水和物をさらに含む。一部の実施形態では、電解質は、約2wt%から約8wt%（例えば、約3wt%から約5wt%）のクエン酸二水素カリウム一水和物をさらに含む。

【0225】

一部の実施形態では、電解質は、約2wt%から約8wt%（例えば、約3wt%から約5wt%）のシュウ酸をさらに含む。一部の実施形態では、電解質は、約2wt%から約8wt%（例えば、約3wt%から約5wt%）のシュウ酸をさらに含む。

【0226】

一部の実施形態では、電解質は、安定な添加剤をさらに含む。例えば、安定な添加剤は、酢酸、酢酸ナトリウム、シュウ酸、シュウ酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸カリウム、18-クラウン-6、ジシアンジアミド、コハク酸、メタンスルホン酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム（sodium propionate）、マロン酸ナトリウム、ヘキサン酸ナトリウム、ヘキサフルオロアルミン酸ナトリウム、セバシン酸、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、アセトニトリル、プロピオニトリル、acquivionイオノマー、酪酸ナトリウム、メラミン、セバシン酸（sebaic acid）、2,2ビピリジン、ドデカン二酸、トリクロロ酢酸ナトリウム、ドデカン酸、ドデカン酸ナトリウム、15-クラウン-5、またはトリクロロ酢酸である。一部の実施形態では、添加剤は電気化学性を強化する。他の実施形態では、添加剤は電気化学性を変化させない。

【0227】

本発明の別の態様は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂、ZnCl₂、またはこれらの任意の組合せ；約4wt%から約12wt%のKBr；約4wt%から約12wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%のグリム；および約1wt%から約5wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤を含む、二次ハロゲン化亜鉛電気化学セルで使用するための電解質を提供する。

【0228】

本発明の別の態様は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；約4wt%から約12wt%のKBr；約4wt%から約12wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%のグリム；および約1wt%から約5wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤を含む、二次ハロゲン化亜鉛電気化学セルで使用するための電解質を提供する。

【0229】

本発明の別の態様は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂と、Sn、In、G

10

20

30

40

50

a、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、Fe、またはこれらの任意の組合せから選択される約0.01wt%から約0.9wt%の1種または複数の添加剤を含む、二次ハロゲン化亜鉛電気化学セルで使用するための電解質を提供する。

【0230】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；および約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含む。

【0231】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は臭化テトラエチルアンモニウムを含む。

10

【0232】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は臭化トリメチルプロピルアンモニウムを含む。

20

【0233】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化メチルエチルピリジニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。さらなる実施形態では、臭化メチルエチルピリジニウムは臭化1-エチル-2-メチルピリジニウムである。さらなる実施形態では、臭化メチルエチルピリジニウムは臭化1-エチル-3-メチルピリジニウムである。

30

【0234】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化トリエチルプロピルアンモニウム、臭化メチルエチルピリジニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。さらなる実施形態では、臭化メチルエチルピリジニウムは臭化1-エチル-2-メチルピリジニウムである。

【0235】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化トリエチルプロピルアンモニウム、臭化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。

40

【0236】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKCl；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複

50

数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。

【0237】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%の KBr ；約5wt%から約15wt%の KCl ；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化1-エチル-1-メチルモルホリニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。

【0238】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%の KBr ；約5wt%から約15wt%の KCl ；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；約0.1wt%から約2wt%の酢酸；約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、臭化1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。

【0239】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%の KBr ；約5wt%から約15wt%の KCl ；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤を含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化メチルエチルピリジニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。

【0240】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約5wt%から約15wt%の KBr ；約5wt%から約15wt%の KCl ；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤を含み；1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、臭化1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムを含む。

【0241】

電解質を調製する方法

【0242】

本発明の別の態様は、二次ハロゲン化亜鉛電気化学セルで使用するための電解質を調製する方法であって、 $ZnBr_2$ 、 KBr 、 KCl ；水、および1種または複数の第四級アンモニウム剤を混合して、混合物を生成することを含み、混合物が、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約4wt%から約12wt%の KBr ；約4wt%から約12wt%の KCl ；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；および約25wt%から約45wt%の水を含む、方法を提供する。

【0243】

あるいは、混合物は、約30wt%から約40wt%の $ZnBr_2$ ；約8wt%から約12wt%の KBr ；約8wt%から約14wt%の KCl ；約0.5wt%から約10wt%の1種または複数の第四級アンモニウム剤；および約25wt%から約45wt%の水を含む。

【0244】

一部の実現例では、混合物は、約32wt%から約36wt%の $ZnBr_2$ を含む。

【0245】

一部の実現例では、混合物は、約4wt%から約12wt%（例えば、約6wt%から約10wt%）の臭化カリウム（ KBr ）を含む。一部の実現例では、混合物は、約8wt%から約12wt%の臭化カリウム（ KBr ）を含む。

【0246】

一部の実現例では、混合物は、約4wt%から約12wt%（例えば、約6wt%から

10

20

30

40

50

約 10 wt %) の塩化カリウム (KCl) を含む。一部の實現例では、混合物は、約 8 wt % から約 14 wt % の塩化カリウム (KCl) を含む。一部の實現例では、混合物は、約 11 wt % から約 14 wt % の塩化カリウム (KCl) を含む。

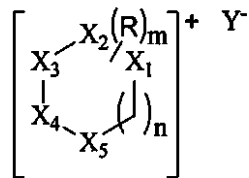
【0247】

一部の實現例では、混合物は、約 27 wt % から約 43 wt % (例えば、約 30 wt % から約 40 wt %、または約 35 wt % から約 41 wt %) の水を含む。

【0248】

一部の實現例では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、本明細書に記述される式 I

【化 24】



式 I

の塩である。

【0249】

一部の實現例では、1 種または複数の第四級アンモニウムは、ハロゲン化アンモニウム (例えば、 NH_4Br 、 NH_4Cl 、またはこれらの任意の組合せ) ; ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム (例えば、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、またはこれらの組合せなど) ; ハロゲン化複素環式アンモニウム (例えば、ハロゲン化 N-メチル-N-エチルピロリジニウム、ハロゲン化 N-エチル-N-メチルピロリジニウム、またはこれらの組合せなど) ; あるいはこれらの任意の組合せからなる群から選択される、第四級アンモニウム剤を含む。他の實現例では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、塩化アンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、臭化 N-メチル-N-エチルモルホリニウム、臭化 N-エチル-N-メチルモルホリニウム、臭化 N-メチル-N-ブチルモルホリニウム、臭化 N-メチル-N-エチルピロリジニウム、臭化 N, N, N-トリエチル-N-プロピルアンモニウム、臭化 N-エチル-N-プロピルピロリジニウム、臭化 N-プロピル-N-ブチルピロリジニウム、臭化 N-メチル-N-ブチルピロリジニウム、臭化 N-エチル-N-(2-クロロエチル)ピロリジニウム、臭化 N-メチル-N-ヘキシルピロリジニウム、臭化 N-メチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化 N-エチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化 N-エチル-N-ブチルピロリジニウム、二臭化トリメチレン-ビス (N-メチルピロリジニウム) 、臭化 N-ブチル-N-ペンチルピロリジニウム、臭化 N-メチル-N-プロピルピロリジニウム、臭化 N-プロピル-N-ペンチルピロリジニウム、およびこれらの任意の組合せからなる群から選択される、第四級アンモニウム剤を含む。一部の例では、混合物は、約 1 wt % から約 5 wt % の 1 種または複数の第四級アンモニウム剤を含む。また、一部の實現例では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化 N-メチル-N-エチルモルホリニウムを含む。他の例では、混合物は、約 0.25 wt % から約 1.25 wt % の臭化 N-メチル-N-エチルモルホリニウムを含む。また、一部の例では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、またはこれらの任意の組合せを含む。例えば、電解質は、約 1 wt % から約 5 wt % の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。

【0250】

一部の實現例では、1 種または複数の第四級アンモニウム剤は、アンモニウム臭素錯化

剤、イミダゾリウム臭素錯化剤、ピロリジニウム臭素錯化剤、ピリジニウム臭素錯化剤、ホスホニウム臭素錯化剤、およびモルホリニウム臭素錯化剤からなる群から選択される第四級アンモニウム剤を含む。

【0251】

一部の実現例では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、(TEA)臭化テトラエチルアンモニウム、(MEM)臭化N-エチル-N-メチルモルホリニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、臭化1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-1-メチルピロリジニウム、臭化1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化1-メチル-1-プロピルペリジニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-デシル-3-メチルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム、臭化1-メチル-3-オクチルイミダゾリウム、臭化1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウム、臭化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、臭化1-ブチル-4-メチルピリジニウム、臭化1-ヘキシルピリジニウム、臭化テトラエチルホスホニウム、臭化1-メチル-1-プロピルピロリジニウム、臭化ヘキシルトリメチルアンモニウム、および臭化セチルトリエチルアンモニウムからなる群から選択される、第四級アンモニウム剤を含む。例えば、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、約1wt%から約4wt% (例えば、約1.5wt%から約3wt%) の臭化1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、または臭化1-ブチル-1-メチルピロリジニウムを含む。例えば、電解質は、臭化1-エチル-3-メチルピリジニウム、臭化1-エチル-2-メチルピリジニウム、臭化1-ブチル-3-メチルピリジニウム、または臭化1-ブチル-1-メチルピロリジニウムを含む。

【0252】

一部の実施形態では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化セチルトリエチルアンモニウム (CTAB) を含む。例えば、電解質は、約0.05wt%から約1wt% (例えば、約0.1wt%から約0.5wt%) の臭化セチルトリエチルアンモニウム (CTAB) を含む。

【0253】

一部の実施形態では、1種または複数の第四級アンモニウム剤は、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化トリメチルプロピルアンモニウム、またはこれらの任意の組合せを含む。例えば、電解質は、約1wt%から約5wt% (例えば、約1.5wt%から約3.5wt%) の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。例えば、電解質は、約1wt%から約5wt% (例えば、約1.5wt%から約3.5wt%) の臭化トリメチルプロピルアンモニウムを含む。

【0254】

一部の実現例は、追加として、グリムとZnBr₂ および他の成分 (例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、および水) とを混合することを含み、混合物は、約0.5wt%から約10wt% (例えば、約1wt%から約7.5wt%) のグリムを含む。一部の例では、グリムは、モノグリム、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、またはこれらの任意の組合せを含む。例えば、グリムはテトラグリムを含む。他の例では、混合物は、約1wt%から約5wt% のテトラグリムを含む。

【0255】

一部の実現例は、追加として、DME-PEGとZnBr₂ および他の成分 (例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、水、および/またはグリム) とを混合して、約0.5wt%から約2.5wt% (例えば、約1wt%から約2.25wt%) のmPEGを含む混合物を生成することを含む。一部の例では、DME-PEGは、約350amuから約3000amuの平均分子量 (例えば、数平均分子量M_n) を有する。他の例では、DME-PEGは、約1200amuから約3000amuの平均分子量 (例えば、

数平均分子量 M_n)を有する。また、一部の例では、混合物は、約5wt%から約10wt%のDME-PEGをさらに含み、DME-PEGは、約1500amuから約2500amu(例えば、約2000amu)の平均分子量(例えば、数平均分子量 M_n)を有する。

【0256】

一部の実現例は、追加として、クラウンエーテルと $ZnBr_2$ および他の成分(例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、水など)とを混合して、約0.05wt%から約4wt%のクラウンエーテルを含む混合物を生成することを含む。一部の例では、クラウンエーテルは18-クラウン-6または15-クラウン-5を含む。一部の例では、混合物は、約0.1wt%から約1wt%のクラウンエーテルを含む。

10

【0257】

一部の実現例は、追加として、水に対して実質的に混和性のアルコールと、 $ZnBr_2$ および他の成分(例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、水、グリム、および/またはDME-PEG)とを混合して、約0.1wt%から約1.0wt%のアルコールを含む混合物を生成することを含む。例えば、アルコールは $C_1 \sim 4$ アルコールを含む。他の例では、アルコールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、またはこれらの任意の組合せを含む。また、一部の例では、混合物は、約0.25wt%から約0.75wt%のtert-ブタノールをさらに含む。

【0258】

一部の実現例は、追加として、 $C_1 \sim 10$ グリコールと、 $ZnBr_2$ および他の成分(例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、水、グリム、DME-PEG、および/またはアルコール)とを混合して、約0.25wt%から約5wt%(例えば、約0.5wt%から約4wt%)の $C_1 \sim 10$ グリコールを含む混合物を生成することを含む。一部の例では、グリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサレングリコール、またはこれらの任意の組合せを含む。また、一部の例では、混合物は、約0.25wt%から約2.5wt%のネオペンチルグリコールをさらに含む。

20

【0259】

一部の実現例は、追加として、Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、またはFeから選択される1種または複数の添加剤と、 $ZnBr_2$ および他の成分(例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、水、グリム、DME-PEG、アルコール、および/または $C_1 \sim 10$ グリコール)とを混合することを含み、混合物は、Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、またはFeから選択される1種または複数の添加剤を1wt%未満含む。例えば、混合物は、SnおよびInを1wt%未満含む。

30

【0260】

一部の実現例は、追加として、約2から約4(約2.5から約3.5)のpHを混合物に与えるのに十分な量のHBrを、混合物に添加することを含む。

【0261】

一部の実現例は、追加として、酢酸と、 $ZnBr_2$ および他の成分(例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、水など)とを混合して、約0.1wt%から約2wt%(例えば、約0.3wt%から約1wt%)の酢酸を含む混合物を生成することを含む。

40

【0262】

一部の実現例は、追加として、クエン酸一水和物と、 $ZnBr_2$ および他の成分(例えば、KBr、KCl、第四級アンモニウム剤、水など)とを混合して、約2wt%から約8wt%(例えば、約3wt%から約5wt%)のクエン酸一水和物を含む混合物を生成することを含む。

【0263】

一部の実現例は、追加として、クエン酸二水素カリウム一水和物と、 $ZnBr_2$ および

50

他の成分（例えば、 KBr 、 KCl 、第四級アンモニウム剤、水など）とを混合して、約 2 wt % から約 8 wt %（例えば、約 3 wt % から約 5 wt %）のクエン酸二水素カリウム一水和物を含む混合物を生成することを含む。

【0264】

一部の実現例では、 ZnBr_2 、 KBr 、 KCl 、水、および 1 種または複数の第四級アンモニウム剤を、約 15 °C から約 30 °C の温度（例えば、室温）で混合する。

【0265】

一部の実現例では、 ZnBr_2 、 KBr 、 KCl ；水、および 1 種または複数の第四級アンモニウム剤を、かき混ぜながら混合する（例えば、混合物を攪拌する）。

【0266】

一部の実現例では、本明細書に記述される混合物は、任意選択で濾過される。一部の実現例では、本明細書に記述される混合物は濾過される。一部の実現例では、本明細書に記述される混合物は濾過されない。

【0267】

B. バッテリー積層体

【0268】

図 18 ~ 20 を参照すると、本発明の別の態様は、ハロゲン化亜鉛電解質中に少なくとも部分的に配置されかつカソード端子アセンブリとアノード端子アセンブリとの間に介在させた、複数の双極電極を含むバッテリー積層体を提供する。カソード端子アセンブリ、アノード端子アセンブリ、ハロゲン化亜鉛電解質、および双極電極は、本明細書に記述される任意の実施形態を含む。

【0269】

1. フレーム部材

【0270】

一部の実施形態では、本発明のバッテリー積層体または電気化学セルは、2 つの隣接する双極電極間に介在させた、または双極電極と端子アセンブリ（例えば、端子アノードアセンブリまたは端子カソードアセンブリ）との間に介在させた、フレーム部材 114 を含む。

【0271】

図 23 に示される一実施形態では、フレーム部材は、外周縁 604 と、開口内部領域 606 を画定する内周縁 608 とを有する。内周縁 608 は、フレーム部材からの干渉または障害がない状態で、双極電極のカソードアセンブリが、端子エンドプレートの内面または隣接する双極電極板の背面のすぐ隣りに隣接するように、開口内部領域を画定する。このように、開口内部領域は、少なくとも、端子エンドプレートの電気化学的に活性な区域程度に大きく、かつ少なくともカソードアセンブリのカソードケージのポケット部の縮小面程度に大きい。一部の実施形態では、フレーム部材は、開口内部領域の中心が、フレーム部材によって受容された端子エンドプレートの電気化学的に活性な領域の中心に、および／または双極電極の双極電極板上に配置されたカソードアセンブリの中心に概ね置かれるように構成される。一部の実施形態では、フレーム部材の外周は、バッテリー積層体または電気化学セルの外面を画定する。

【0272】

一部の実施形態では、フレーム部材は、第 1 の双極電極板または端子エンドプレートに対向し保持する第 1 の面 614 と、第 2 の双極電極板に対向し保持する第 1 の面とは反対側の、フレーム部材の面上に配置された第 2 の面 616 とを含む。第 1 および第 2 の電極板および端子エンドプレートは、実質的に同じサイズおよび形状を有するように構成されてもよい。

【0273】

一部の実施形態では、フレーム部材の各面は、内周縁の周りに延びる封止溝 612 を含む。一部の例では、各封止溝は、フレーム部材によって保持される、対応する双極電極板または端子エンドプレートの周縁の輪郭に一致するようにサイズが決められ成形されてい

る。また、一部の実施形態では、各封止溝は、内部に据えられた封止材 116（図 21）（例えば、リングまたはガスケット）を受容するように構成され、電気化学セルまたはバッテリー積層体を組み立てるときに対応する電極板またはエンドプレートとフレーム部材との間で封止材が圧縮されると実質的に漏れのない封止材が形成され、電極板またはエンドプレートとフレーム部材との間に封止界面がもたらされる。封止材は、対向する電極板とフレーム部材との間、または電極板、エンドプレート、およびフレーム部材の間に電解質を保持するように協働する。

【0274】

一部の実施形態では、フレーム部材は、開口内部領域に突出し、かつバッテリーが組み立てられるときに圧縮板 105 または電極板が移動するのを抑える、1 つまたは複数の保持フェンス 610 を有する。他の実施形態では、1 つまたは複数の保持フェンスは、内周縁から内部領域内に延びてもよい。一部の例では、保持フェンスは、カソードケースの実質的に平らな表面（例えば、カソードケースのポケット部）に接触するように動作可能であり、これはフレーム部材に向かう方向に電極板の前面から離れて突出する。保持フェンスは、バッテリーモジュールの充電中、カソードケースの平らな状態からの屈曲および変形を低減させまたは防止してもよい。保持フェンスは、フレーム部材の全重量を低減させるため、開口または切欠き部を含んでいてもよい。

【0275】

各フレーム部材は、難燃性ポリプロピレン繊維から形成されてもよい。各フレーム部材は、2 つの隣接する電極板、または電極板および端子エンドプレートを、受容してもよい。また、電極板の一方は、層状構成に配置された炭素材料およびセパレーターと炭素材料およびセパレーターを包封するカソードケースを有する、カソードアセンブリに接合された表面を含んでいてもよい。各フレームは、電解質水溶液（例えば、ハロゲン化亜鉛電解質または臭化亜鉛電解質）を収容していてもよい。図 19 に示されるように、圧縮板に隣接して配置されたフレーム部材は、電気化学セルまたはバッテリー積層体内から過剰な圧力を逃がすように、1 つまたは複数の圧力逃がし弁を任意選択で含んでいてもよい。一部の実施形態では、圧力逃がし弁は、フレーム内を延びるように構成された成型担体、および圧力逃がしアンブレラを含む。

【0276】

2. 圧縮板

【0277】

一部の実施形態では、電気化学セルまたはバッテリー積層体は、電気化学セルまたはバッテリー積層体の端部に位置付けられた、1 対の圧縮板 105、105a、105b を含む。一部の実施形態では、各圧縮板は、外部面 512 と、圧縮板の外部面とは反対側に配置されかつ隣接するフレーム部材に対向する内部面 504 とを含む。図 22 は、電気化学セルまたはバッテリー積層体の正（+）アノード端子に関連付けられた圧縮板の外部面と、電気化学セルまたはバッテリー積層体の負（-）カソードに関連付けられた圧縮板の内部面とを示す。一部の実施形態では、圧縮板は、6061-T6 アルミニウムから形成され、スタンピングによって製造されてもよい。他の実施形態では、圧縮板は、ステンレス鋼で形成され、機械加工によって製造されてもよい。

【0278】

一部の実施形態では、端子穴 502a、502b は各圧縮板内を延びて、接続／電力ケーブルとの電気接続のために対応する端子を露出させている。一部の実施形態では、圧縮板は、圧縮板内を通して形成された貫通穴を有し、これは 1 つまたは複数のフレームボルトまたはタイロッド 120 を受容するように動作可能である。例えば、第 1 の列の 4 個の貫通穴は、各圧縮板の上縁に沿って、間隔を空けて（例えば、均等に間隔を空けて）配置されてもよく、第 2 の列の 4 個の貫通穴は、各圧縮板の底縁に沿って、間隔を空けて（例えば、均等に間隔を空けて）配置されてもよい。

【0279】

各圧縮板の外面は、圧縮板の重量を低減させるためにかつ圧縮板が隣接する端子フレー

10

20

30

40

50

ム部材に接触したときの応力集中を低減させる強化部材を画定するために、切欠き部 5 0 8 を含んでいてもよい。さらに切欠き部は、電気化学セルまたはバッテリー積層体が発生させる熱を放散させてもよい。外部面および切欠き部は、組み立てられたバッテリーモジュールの露出した端子および／または配線ハーネスと電氣的に接続する接続／電力ケーブルを受容し経路させるように動作可能な、1 つまたは複数のチャンネル 5 1 0 を画定してもよい。また、一部の実施形態では、圧縮板の各内部面が 1 つまたは複数の切欠き部を有する。

【0280】

一部の実施形態では、各圧縮板の内部面は、隣接するフレーム部材の外面に係合するよう動作可能な、実質的に平らな表面を含んでいてもよい。一部の実施形態では、各圧縮板の内部面は、対応する隣接する圧縮板に関連付けられた端子エンドプレートに接合されかつそこから突出する、導電性カップ形状部材の少なくとも一部を受容するように構成されたサイズおよび形状を有するリセス区域も画定する。一部の実施形態では、導電性カップ形状部材および端子の少なくとも一部が露出するように、リセス区域の代わりに圧縮板エンドプレートの内部面および外部面を経て、アパーチャーが延びていてもよい。

【0281】

本発明の電気化学セルまたはバッテリー積層体の一部の実施形態では、各フレーム部材および各対の圧縮板は、その内部を経てボルトまたはタイロッドを受容するように構成された、対応する貫通穴を有しており、実質的に封止された電気化学セルまたはバッテリー積層体を組み立てるために固定具（例えば、ナット 1 0 8 および／または座金 1 0 6、1 1 0）を使用してこれらの構成要素を圧縮するように動作する。

【0282】

一部の実施形態では、各フレーム部材、各圧縮板、各端子エンドプレート、および各双極電極板は、構成要素を位置合わせするように動作する 1 個または複数の対応する貫通穴を有し、その結果、端子、導電性カップ形状部材、カソードアセンブリ、および電気化学的に活性な領域は、ダボ 1 1 2 が内部を経て配置されるときに同じ略中心を共有する。

【0283】

一部の実施形態では、バッテリー積層体は、第 1 の双極電極、第 2 の双極電極、およびフレーム部材 1 1 4 を含み、フレーム部材は、第 1 の双極電極間に介在しており、フレーム部材は第 1 の面および第 2 の面を有し、第 1 の双極電極は第 1 の電極板を有し、第 2 の双極電極は第 2 の双極板を有し；フレーム部材の第 1 の面は、第 1 の電極板の前側の少なくとも一部を受容するように構成されており、フレーム部材の第 2 の面は、第 2 の電極板の裏側の少なくとも一部を受容するように構成されている。

【0284】

図 1 9 および 2 0 を参照すると、本発明の別の態様は、長手軸 L を画定する双極バッテリー積層体を提供し、双極バッテリー 1 0 0 0 は、バッテリーの対応する近位および遠位端に 1 対の端子アセンブリ 1 0 4 を含んでおり、各端子アセンブリは、端子壁 3 1 2、側壁 3 0 4、および側壁によって端子壁から離間されたリム 3 0 6 を含む導電性カップ形状部材 3 1 0；ならびに端子壁と同一平面にある外面および内面 3 1 6、3 1 8 を有し、かつ外向きの表面で対応するリムに接合している端子エンドプレート 3 0 2 を含んでおり、この接合によって、対応する端子壁が対応する端子に電気接触するときに、対応する端子 3 0 8 とエンドプレートとの間のカップ形状部材内を通る二方向均一電流が可能になる。一部の実施形態では、端子アセンブリは、図 1 2 ～ 1 7 を参照して既に述べた端子アセンブリ 1 0 4 に対応する。一部の実施形態では、バッテリー積層体 1 0 0 0 は、端子アセンブリの対の間で平行な向きに配置構成された少なくとも 1 対の中間双極電極 1 0 2、1 0 2' をさらに含む。これらの実施形態では、中間セルは、端子アセンブリ間に電流を分布させるための双極電極を含む。各中間セルは、セルの構成要素を収容するフレーム部材 1 1 4 を含む。

【0285】

図 2 0 は、図 1 9 のバッテリー積層体の分解立体図を提供する。一部の実施形態では、

各バッテリー積層体または電気化学セルは、エンドプレート 302 の外面に対向し、かつその外面に接触させた状態で解放可能に固定された、対応する圧縮板 105a、105b をさらに含み、各圧縮板は、対応する端子 308 を受容するように構成されたアパーチャー 502a、502b を含む。これらの実施形態の一部では、導電性カップ形状部材の端子壁の少なくとも一部は、圧縮板のアパーチャーを通して露出している。他の実施形態では、端子壁と、側壁の少なくとも一部とは、圧縮板のアパーチャーを通して露出している。図 7 は、それらの対応するアパーチャーが内部を通して形成されている、圧縮板を示す。他の実施形態では、リセス区域が、対応するカップ形状部材を受容するように構成された各圧縮板の内向きの表面に配置されていてもよい。これらの実施形態では、端子穴は、端子が露出するように、各圧縮板のリセス区域を経て形成されていてもよい。一部の実施形態では、圧縮板の外向き／外面は、圧縮板の全重量を低減させるためのかつバッテリーにより発生した熱を放散させるのを助けるための、切欠き部を含む。 10

【0286】

一部の実施形態では、圧縮板は、バッテリー積層体を組み立てるとき、長手軸 L（図 19）に沿って 2 つの圧縮板および介在するフレーム部材と一緒に圧縮するために、固定具によって固定されたタイロッドおよび／またはボルトを受容するように動作可能な開口を含む。

【0287】

一部の実施形態では、それぞれ対応する端子エンドプレートの電気化学的に活性な領域は、対応するリムによって囲まれた第 1 の表面区域と、対応するリムの外周の外側の残りの第 2 の表面区域とを含み、第 1 および第 2 の表面区域は実質的に等しい。 20

【0288】

一部の実施形態では、各端子壁は、対応する端子エンドプレートの外向きの表面から離れるように突出する。

【0289】

一部の実施形態では、端子壁の 1 つは、長手軸に沿った近位方向で、対応する端子エンドプレートの外向きの表面から離れるように突出し、他の端子壁は、長手軸に沿った反対の遠位方向で、対応する端子エンドプレートの外向きの表面から離れるように突出する。

【0290】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の端子壁は、電気化学セルアセンブリの近位および遠位端の対応する 1 つで露出する。 30

【0291】

一部の実施形態では、バッテリー積層体または電気化学セルの端子アセンブリの 1 つは、対応する導電性カップ形状部材の反対側の、対応する端子エンドプレートの内面に配置されたカソードセンブリ 202 をさらに含み、カソードアセンブリは、エンドプレートの内面と隣接する双極電極板の背面との間に介在している。

【0292】

一部の実施形態では、各リムは、対応する端子エンドプレートの電気化学的に活性な領域内に中心を置いている。

【0293】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の各リムは、溶接または接着剤によって、対応する端子エンドプレートの外向きの表面に接合される。ある場合には、接着剤は電気的に伝導性である。 40

【0294】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の少なくとも 1 つは、銅／チタンクラッドを含む。

【0295】

一部の実施形態では、導電性カップ形状部材の少なくとも 1 つの内部面は銅を含む。他の実施形態では、導電性カップ形状部材の少なくとも 1 つの外面はチタンを含む。

【0296】

一部の実施形態では、それぞれ対応する端子は、対応する端子壁の中心部位に接触する。

【0297】

一部の実施形態では、リムは、側壁から半径方向に外向きに延びるフランジを含む。

【実施例】

【0298】

I I I . 実施例

【0299】

(実施例 1 A)

電解質の配合

10

【0300】

以下に記述する電解質配合物に使用される成分は、試薬級であった。

【0301】

【表 1 - 1】

表 1:電解質成分用の成分

成分	供給元
ZnBr ₂ (73-79 % ZnBr ₂ 水溶液)	ICL IP America, Inc., Carteret, NJ
KBr	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
KCl	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
テトラグリム	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
DME-PEG 2000	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
DME-PEG 1000	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
臭化 N-メチル-n-エチルモルホリニウム	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
ネオペンチルグリコール	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
tert-ブチルアルコール	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
Sn (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
In (5% v/v 希硝酸中- 10,050 µg/ml)	Inorganic Ventures, Christiansburg, VA
(氷)酢酸	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
18-クラウン-6 エーテル	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
15-クラウン-5 エーテル	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
臭化テトラエチルアンモニウム	Alfa Aesar, Ward Hill, MA
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
臭化 1-エチル-1-メチルモルホリニウム	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
臭化セチルトリメチルアンモニウム	Amresco, Solon, OH
臭化 1-ブチル-1-メチルピロリジニウム	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
臭化トリメチルプロピルアンモニウム	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Beer-Sheva, Israel
クエン酸二水素カリウム一水和物	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
クエン酸一水和物	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
HBr (48wt%, H ₂ O 中)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

10

20

30

40

【表 1 - 2】

成分	供給元
プロピオン酸(propionic acid) (99.5%≤)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
臭化テトラエチルホスホニウム(99%≤)	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

本発明の電解質を、下記の通り配合した：

【0303】

【表2】

表 2:電解質番号 1-1 配合物(ベース配合物)。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.31
水	95	40.58
KBr	21	8.97
KCl	20	8.54
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	2.12
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.61
18-クラウン-6	0.55	0.23
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.4	0.17
合計:	234.12	100.00

【0304】

電解質番号 1-1 は、濁った混合物を生成し、濾過しなかった。

【0305】

電解質番号 1-2 は、同じ量の同じ成分で配合したが、この電解質は試験前に濾過した。

【0306】

【表3】

表 3:電解質番号 1-3 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.82
水	95	38.92
KBr	21	8.60
KCl	20	8.19
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	2.03
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.50
18-クラウン-6	0.55	0.23
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.4	0.16
クエン酸	10	4.10
合計:	244.12	100.00

【0307】

【表 4】

表 4:電解質番号 1-4 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	35.63
水	95	39.82
KBr	21	8.80
KCl	20	8.38
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	2.08
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.56
DME-PEG 2000	4	1.68
DME-PEG 2000	1	0.42
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.4	0.17
合計:	238.57	100.00

10

20

【0308】

試験電解質配合物番号 3 を、濾過した、および濾過しなかった混合物として調製した。

【0309】

【表 5】

表 5:電解質番号 1-5 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	101.3	36.78
水	100	36.31
KBr	23.8	8.64
KCl	37.2	13.51
酢酸	1.11	0.40
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	1.80
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.21
18-クラウン-6	0.55	0.20
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.4	0.15
合計:	275.42	100

30

40

【0310】

【表 6】

表 6:電解質番号 1-6 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.31
水	95	40.58
KBr	21	8.97
KCl	20	8.54
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-ブチル-1-メチルピリジニウム	4.96	2.12
臭化トリメチルプロピルアンモニウム	6.1	2.61
18-クラウン-6	0.55	0.23
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.4	0.17
合計:	234.12	100.00

10

20

【 0 3 1 1 】

【表 7】

表 7:電解質番号 1-7 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.88
水	95	38.98
KBr	21	8.62
KCl	20	8.21
酢酸	1.11	0.46
臭化 1-ブチル-1-メチルピリジニウム	4.96	2.04
臭化トリメチルプロピルアンモニウム	6.1	2.50
18-クラウン-6	0.55	0.23
クエン酸二水素カリウム	10	4.10
合計:	243.72	100.00

30

40

【 0 3 1 2 】

【表 8】

表 8:電解質番号 1-8 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.37
水	95	40.65
KBr	21	8.99
KCl	20	8.56
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	2.12
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.61
18-クラウン-6	0.55	0.24
合計:	234.12	100.00

10

【 0 3 1 3 】

【表 9】

20

表 9:電解質番号 1-9 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.25
水	95	40.52
KBr	21	8.96
KCl	20	8.53
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	2.12
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.60
18-クラウン-6	1.1	0.47
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.09
合計:	234.47	100.00

30

【 0 3 1 4 】

40

【表 1 0】

表 10:電解質番号 1-10 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.70
水	95	38.78
KBr	21	8.57
KCl	20	8.16
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.05
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	4.98
18-クラウン-6	0.55	0.22
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.08
合計:	244.98	100.00

10

20

【 0 3 1 5】

【表 1 1】

表 11:電解質番号 1-11 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.85
水	95	38.95
KBr	21	8.61
KCl	20	8.20
酢酸	1.11	0.46
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	2.03
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.50
18-クラウン-6	0.55	0.23
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.08
クエン酸二水素カリウム	10	4.10
合計:	243.92	100.00

30

40

【 0 3 1 6】

【表 1 2】

表 12:電解質番号 1-12 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.34
水	95	40.61
KBr	21	8.98
KCl	20	8.55
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム	4.96	2.12
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.61
18-クラウン-6	0.55	0.24
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.09
合計:	233.92	100.00

10

20

【 0 3 1 7】

【表 1 3】

表 13:電解質番号 1-13 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.34
水	95	40.61
KBr	21	8.98
KCl	20	8.55
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-1-メチルモルホリニウム	4.96	2.12
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.61
18-クラウン-6	0.55	0.24
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.09
合計:	233.92	100.00

30

40

【 0 3 1 8】

【表 1 4】

表 14:電解質番号 1-14 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.34
水	95	40.61
KBr	21	8.98
KCl	20	8.55
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	4.96	2.12
臭化トリメチルプロピルアンモニウム	6.1	2.61
18-クラウン-6	0.55	0.24
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.09
合計:	233.92	100.00

10

20

【 0 3 1 9】

【表 1 5】

表 15:電解質番号 1-15 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	35.29
水	95	39.44
KBr	21	8.72
KCl	20	8.30
酢酸	1.11	0.46
臭化 1-ブチル-3-メチルピリジニウム	4.96	2.06
臭化トリメチルプロピルアンモニウム	6.1	2.53
18-クラウン-6	1.1	0.46
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.08
臭化テトラエチルアンモニウム	6.1	2.53
15-クラウン-5	0.29	0.12
合計:	240.86	100.00

30

40

【 0 3 2 0】

【表 1 6】

表 16:電解質番号 1-16 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.69
水	95	38.77
KBr	21	8.57
KCl	20	8.16
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.05
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	4.98
18-クラウン-6	0.55	0.22
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0106
合計:	約 240.86	約 100.00

10

20

【 0 3 2 1 】

【表 17】

表 17:電解質番号 1-17 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.07
水	95	38.08
KBr	21	8.42
KCl	20	8.02
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	3.98
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	4.89
DME-PEG 2000	4	1.60
DME-PEG 1000	1	0.40
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0104
合計:	約 249.46	約 100.00

10

20

【 0 3 2 2 】

【表 18】

表 18:電解質番号 1-18 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.00
水	95	38.00
KBr	21	8.40
KCl	20	8.00
酢酸	1.11	0.44
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	3.97
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	4.88
18-クラウン-6	0.55	0.22
DME-PEG 2000	4	1.60
DME-PEG 1000	1	0.40
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.2	0.08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0104
合計:	約 250.01	約 100.00

10

20

【 0 3 2 3 】

【表 19】

表 19:電解質番号 1-19 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.83
水	95	38.93
KBr	5.3	2.17
KCl	29.8	12.21
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.07
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	5.00
18-クラウン-6	0.55	0.23
DME-PEG 2000	4	1.64
DME-PEG 1000	1	0.41
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0107
合計:	約 244.01	約 100.00

10

20

【 0 3 2 4 】

【表 20】

表 20:電解質番号 1-20 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	77.3	32.33
水	95	39.73
ZnCl ₂	4.68	1.96
KCl	33.2	13.89
酢酸	1.11	0.46
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.15
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	5.10
18-クラウン-6	0.55	0.23
DME-PEG 2000	4	1.67
DME-PEG 1000	1	0.42
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0020
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0109
合計:	約 239.09	約 100.00

10

20

【 0 3 2 5 】

【表 2 1】

表 21:電解質番号 1-21 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	67.5	28.70
水	95	40.39
ZnCl ₂	10.6	4.51
KCl	33.2	14.12
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.22
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	5.19
18-クラウン-6	0.55	0.23
DME-PEG 2000	4	1.70
DME-PEG 1000	1	0.43
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0020
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0011
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0111
合計:	約 235.21	約 100.00

【 0 3 2 6 】

10

20

30

【表 2 2】

表 22:電解質番号 1-22 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	30.83
水	95	34.46
KBr	21	7.62
KCl	45.8	16.61
酢酸	1.11	0.40
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	3.60
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	4.42
18-クラウン-6	0.55	0.20
DME-PEG 2000	4	1.45
DME-PEG 1000	1	0.36
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0017
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0009
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0094
合計:	約 275.71	約 100.00

10

20

【 0 3 2 7】

30

【表 2 3】

表 23:電解質番号 1-23 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	32.92
水	95	36.80
KBr	21	8.13
KCl	20	7.75
酢酸	1.11	0.43
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	14.88	5.77
臭化テトラエチルアンモニウム	18.3	7.09
18-クラウン-6	2.75	1.07
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約0.0018
In (In、硝酸溶液中)	約0.0025	約0.0010
硝酸(溶液から)	約0.026	約0.0101
合計:	約 258.17	約 100.00

10

20

【 0 3 2 8 】

【表 2 4】

表 24:電解質番号 1-24 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.40
水	95	38.44
KBr	21	8.50
KCl	20	8.09
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	11.92	4.82
臭化テトラエチルアンモニウム	10.2	4.13
18-クラウン-6	2.75	1.11
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約0.0025	約0.0010
硝酸(溶液から)	約0.026	約0.0105
合計:	約 247.11	約 100.00

30

40

50

【 0 3 2 9 】

【表 2 5】

表 25:電解質番号 1-25 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.40
水	95	38.44
KBr	21	8.50
KCl	20	8.09
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	7.92	3.21
臭化テトラエチルアンモニウム	14.2	5.75
18-クラウン-6	2.75	1.11
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0105
合計:	約 247.11	約 100.00

10

20

【 0 3 3 0 】

【表 2 6】

表 26:電解質番号 1-26 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.40
水	95	38.44
KBr	21	8.50
KCl	20	8.09
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.01
臭化テトラエチルアンモニウム	12.2	4.94
18-クラウン-6	2.75	1.11
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0105
合計:	約 247.11	約 100.00

10

20

【 0 3 3 1】

【表 2 7】

表 27:電解質番号 1-27 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.71
水	95	38.79
KBr	21	8.57
KCl	20	8.17
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.05
臭化トリエチルメチルアンモニウム	12.2	4.98
18-クラウン-6	0.55	0.22
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0106
合計:	約 244.91	約 100.00

10

20

【 0 3 3 2 】

【表 28】

表 28:電解質番号 1-28 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	36.37
水	95	40.65
KBr	21	8.99
KCl	20	8.56
酢酸	1.11	0.47
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.24
臭化テトラエチルホスホニウム	1	0.43
18-クラウン-6	0.55	0.24
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0020
In (In、硝酸溶液中)	約0.0025	約0.0011
硝酸(溶液から)	約0.026	約0.0111
合計:	約 233.71	約 100.00

10

20

【 0 3 3 3 】

【表 2 9】

表 29:電解質番号 1-29 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.79
水	95	38.89
KBr	21	8.60
KCl	20	8.19
プロピオン酸	0.5	0.20
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.06
臭化テトラエチルホスホニウム	12.2	4.99
18-クラウン-6	0.55	0.23
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0106
合計:	約 244.30	約 100.00

10

20

【 0 3 3 4】

【表 3 0】

表 30:電解質番号 1-30 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.68
水	95	38.76
KBr	21	8.57
KCl	20	8.16
酢酸 Zn	1.32	0.54
臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウム	9.92	4.05
臭化テトラエチルホスホニウム	12.2	4.98
18-クラウン-6	0.55	0.22
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0106
合計:	約 245.12	約 100.00

10

20

【 0 3 3 5】

【表 3 1】

表 31:電解質番号 1-31 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.71
水	95	38.79
KBr	21	8.57
KCl	20	8.17
酢酸	1.11	0.45
臭化 1-エチル-4-メチルピリジニウム	9.92	4.05
臭化テトラエチルホスホニウム	12.2	4.98
18-クラウン-6	0.55	0.22
臭化セチルトリメチルアンモニウム	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	約 0.0047	約 0.0019
In (In、硝酸溶液中)	約 0.0025	約 0.0010
硝酸(溶液から)	約 0.026	約 0.0106
合計:	約 244.91	約 100.00

10

20

【0 3 3 6】

この実施例 1 では、本発明の様々な第四級アンモニウム剤を含有する電解質を試験して、臭化亜鉛電気化学セルの電力および安定性に対する第四級アンモニウム剤の効果について評価した。図 3 2 は、試験をし、かつアンモニウム錯化剤、ピリジニウムもしくはピロリジニウム錯化剤、またはイミダゾリウム錯化剤として分類された、第四級アンモニウム剤のほとんどについて観察された電力および安定性に関する典型的な範囲を示す。安定な電解質、即ち、6 0 °C で 7 日間、Br₂ に曝露した後の pH の小さい変化を示す電解質が、望ましい。より速い Br₂ 動態、即ち Br 還元に関する Tafel 限界電流でより大きい最大電力を有する電解質が、より高い電力のセルをもたらすことになり、やはり好ましい。

30

【0 3 3 7】

pH 安定性実験

【0 3 3 8】

この実施例 1 では、安定性実験を上記電解質のそれぞれに関して行って、6 0 °C で 7 日間、Br₂ に曝露したときに、電解質配合物中の成分が安定であるのか、または pH の有意な変化を経験するののかについて決定した。

40

【0 3 3 9】

上記配合物中、ZnBr₂、脱イオン水 (d i 水)、KBr、および KCl を、5 0 0 m L のフラスコに添加し、全ての塩が溶解するまで (約 3 0 分間) 攪拌した。次いで酢酸を添加し、その後、約 5 分間攪拌し、その後、クラウンエーテル (存在する場合)、DM E - P E G (存在する場合)、および任意の他の有機成分を添加した。次いで第四級アンモニウム剤を添加し、その後、塩化スズ二水和物 (存在する場合) およびインジウム-硝酸溶液 (存在する場合) を混合して配合物にした。最後に、濃 HBr 酸を、上記配合物のそれぞれに添加して、pH を約 3 に調整した。

【0 3 4 0】

50

電解質 200 グラムを、コハク色の瓶に入れた。コハク色の瓶は、光感受性の臭素から光を遠ざけるために使用した。電解質の pH を測定した。臭素 3.75 グラムを電解質に添加し、得られた混合物を慎重に、少なくとも 20 秒間振盪させた。

【0341】

次いで臭素をスパイクした電解質の pH を、瓶の振盪後に得た。次に、1 片のパラフィルムで、コハク色の瓶の上部／蓋を包んで気密にし、スパイクされた電解質を 60 °C のオープン内に 7 日間置いた。7 日後、スパイクされた電解質の pH を測定して（室温に冷却後）、電解質の成分に対する臭素の効果を評価した。1 週間過ぎた溶液の pH を測定し記録した後、パラフィルムで包み直さなければならず、オープン内に再び置かなければならない。電解質配合物は、臭素でスパイクされ、かつ高温に 7 日間にわたり供された後、その初期 pH が約 1.0 の値よりも大きく変化しない場合に安定であると特徴付けられる。

10

【0342】

電力実験

【0343】

臭素がスパイクされた電解質のそれぞれを、三つ口丸底フラスコに添加した。ガラス様炭素作用電極をフラスコの第 1 の頸状部に付加し、Zn 金属対電極をフラスコの第 2 の頸状部に付加し、飽和カロメル照合電極をフラスコの第 3 の頸状部に付加した。全ての電極を、フラスコ内の、スパイクされた電解質に浸漬した。線形掃引ボルンタンメトリー（LSV）実験を行い、飽和カロメル電極に対して電位を 1.3 V から 0.4 V まで掃引した。電圧は、1 mV / 秒の速度で掃引した。Br⁻ 酸化および Br₂ 還元に関して得られた電流を、電圧の関数として測定した。

20

【0344】

Br₂ 還元中に実現された最大電力は、Br₂ 還元に関する限界電流に、限界電流で実現された最高電圧を乗じることによって計算した。Br₂ 還元に関する最大電力は、通常、飽和カロメル電極に対して 0.4 V 程度で実現された。

【0345】

安定性実験および電力実験の結果を、図 32 ～ 34 に提示する。

【0346】

（実施例 1B）

実施例 1A の電解質配合物を含む電気化学セル

30

【0347】

図 35 ～ 38 を参照すると、上記実施例 1A で記述したように配合された、選択された電解質を、乾式電気化学試験セルに添加し、その放電容量、クーロン効率、実行時間、およびエネルギー効率について、充電サイクル数の関数として評価した。この実施例で使用した乾式セルは、図 1 に示したように形成した。試験セルのそれぞれは、同じ形状の ZrN にコーティングされた鋼製ルールダイを使用して長方形（幅約 5.31 cm、長さ約 12.076 cm）に切断された、Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10 炭素布セパレーターを含んでいた。炭素材料を、PTFE 分散体（60 wt %）（DuPont DISP30 PTFE 分散体）20 kg、10 kg の Cabot PBX52 カーボンブラック、1 kg のカーボンファイバー（3 mm）、10 kg の Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD カーボンブラック、および脱イオン水 10 kg と配合した。乾燥成分を、帯電防止ドラムライナーを備えた 55 ガロンのドラム内で予備混合して、比較的均質な混合物を形成し、そこに PTFE 分散体および脱イオン水を添加し、得られた混合物を攪拌して、ドウ材料を発生させた。ドウ材料を、ブロック（長さ約 5.24 cm、幅約 3.94 cm、厚さ約 3.7 mm）に形成し、炉内乾燥して水分を除去して、炭素材料ブロックを形成した。これらのブロックの 3 つを、試験セルのカソードケージに付加した。電極板および端子板を、チタン金属で形成し、TiC（Titanium Metals Corporation、Exton、PA から市販されている）でコーティングし、45 ° の面取りコーナーを有する板（長さ約 13.5 cm、幅約 8.375 cm、厚さ約 0.005 cm）に形成した。カソードケージ

40

50

は、ポケット部の縮小表面領域（長さ約 5.187 cm、幅約 11.952 cm）を有するようにスタンピングし、1つのフランジの周縁から対向するフランジの周縁までのカソードケースの幅は、全長約 5.73 cm および全幅約 12.495 cm、およびポケット深さ約 0.157 cm が得られた。調節された穴のパターンを、酸で化学的にエッチングして、カソードケースのポケット部の縮小表面領域にし、列に沿った隣接する穴の中心は、x 方向に約 0.065 cm ずつ間隔を空けて配置され、1列おきに、y 方向に約 0.152 cm ずつ間隔を空けて配置された。カソードケースにセパレーターおよび3ブロックの炭素材料をロードして、カソードアセンブリを形成し、このアセンブリを、電極板の底縁から約 0.694 cm オフセットし、かつ電極板の側縁のそれぞれから約 0.502 cm オフセットした状態で、電極板にレーザー溶接した。カソードアセンブリは、カソードケースのフランジに沿って電極板にレーザー溶接した。カソードアセンブリに対向する双極電極板の表面には、カップ形状部材の中心がカソードケースの縮小表面の中心にほぼ位置合わせされるように、またはその中心に位置するように、導電性カップ形状部材をレーザー溶接した。したがって、この構成要素は、試験セルの端子カソードアセンブリおよび双極電極として役割を果たした。端子アノードアセンブリは、楕円カップ形状部材を備えた双極電極板の場合と実質的に同じ寸法を有する端子エンドプレートで同様に形成し、これはカップ形状部材の中心が端子カソードアセンブリのカップ形状部材の中心とほぼ同一線上にあるように、端子アノードエンドプレートの外面にレーザー溶接したものである。導電性カップ形状部材は、スタンピングされた炭化チタン材料から形成した。試験セルは、封止リングが内部に据えられている単一の高密度ポリエチレンフレーム部材を、端子アノードアセンブリと端子カソードアセンブリとの間に介在させることによって最終的に組み立て、これらの構成要素を、2つの対向する 6061-T6 アルミニウム圧縮板の間で圧縮した。乾式試験セルを構築し、上述の選択された電解質を充満させた。これらの実験で、実施例 2 に記述されるような対照電解質番号 1 を、対照電気化学セルで使用した。

【0348】

セルサイクル動作中、セルは 750 mAh の容量まで充電され、 $20 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電した。この試験の結果を図 35～38 に提示する。

【0349】

（実施例 2）

電解質番号 2-1

【0350】

双極静止（非流動）セル試験：

【0351】

下記の電解質配合物を、図 18～20 に示されるバッテリー積層体内で試験した。

【0352】

バッテリー積層体の 28 個の双極電極のそれぞれは、同じ形状の ZrN にコーティングされた鋼製ルールダイを使用して長方形（幅約 5.31 cm、長さ約 12.076 cm）に切断された、Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10 炭素布セパレーターを含んでいた。炭素材料を、PTFE 分散体（60 wt%）（DuPont DISP30 PTFE 分散体）20 kg、10 kg の Cabot PBX52 カーボンブラック、1 kg のカーボンファイバー（3 mm）、10 kg の Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD カーボンブラック、および脱イオン水 10 kg と配合した。乾燥成分を、帯電防止ドラムライナーを備えた 55 ガロンのドラム内で予備混合して、比較的均質な混合物を形成し、そこに PTFE 分散体および脱イオン水を添加し、得られた混合物を攪拌して、ドウ材料を発生させた。ドウ材料を、ブロック（長さ約 5.24 cm、幅約 3.94 cm、厚さ約 3.7 mm）に形成し、炉内乾燥して水分を除去することにより、炭素材料ブロックを形成した。これらのブロックの 3 つを、試験セルのカソードケースに付加した。双極電極板を、チタン金属で形成し、TiC（Titanium Metals Corporation、Exton、PA から市販されている）でコーティングし、 45° の面取りコーナーを有する板（長さ約 13.5 cm、幅

約 8.375 cm、厚さ約 0.005 cm) に形成した。カソードケースは、ポケット部の縮小表面領域(長さ約 5.187 cm、幅約 11.952 cm) を有するようにスタンピングし、1つのフランジの周縁から対向するフランジの周縁までのカソードケースの幅は、全長約 5.73 cm および全幅約 12.495 cm、およびポケット深さ約 0.157 cm が得られた。調節された穴のパターンを、酸で化学的にエッチングして、カソードケースのポケット部の縮小表面領域にし、列に沿った隣接する穴の中心は、x 方向に約 0.065 cm ずつ間隔を空けて配置し、1列おきに、y 方向に約 0.152 cm ずつ間隔を空けて配置した。カソードケースにセパレーターおよび 3 ブロックの炭素材料をロードして、カソードアセンブリを形成し、このアセンブリを、電極板の底縁から約 0.694 cm オフセットし、かつ電極板の側縁のそれぞれから約 0.502 cm オフセットした状態

10

【0353】

端子カソードアセンブリは、カソードアセンブリの反対側で、上述のように双極電極に導電性カップ形状部材をレーザー溶接することによって形成し、カップ形状部材の中心がカソードアセンブリの縮小表面の中心にほぼ位置合わせされるようにまたはその中心に位置するようにした。端子アノードアセンブリは、楕円カップ形状部材を備えた双極電極板の場合と実質的に同じ寸法を有する端子エンドプレートで同様に形成し、これはカップ形状部材の中心が端子カソードアセンブリのカップ形状部材の中心とほぼ同一線上にあるように、端子アノードエンドプレートの外面にレーザー溶接したものである。導電性カップ形状部材は、スタンピングされた炭化チタン材料から形成した。端子カソードアセンブリの対向するカソードアセンブリの縮小表面に対応する端子アノードエンドプレートの内面の一部を、サンドブラスト処理して、粗面を得た。試験バッテリー積層体を、1) カソード端子エンドプレートおよび双極電極、2) 双極電極のそれぞれ、ならびに 3) 端子アノードエンドプレートおよび双極電極の間に高密度ポリエチレンフレーム部材を介在させて組み立て、これには合計で 30 個のフレーム部材を必要とした。30 個のフレーム部材のそれぞれは、その第 1 の表面に据えられた封止リングと、その第 2 の表面に据えられた封止リングとを有していた。2つの対向する 6061-T6 アルミニウム圧縮板により、図 18~20 に示されるようにタイロッドおよび固定具を使用して隣接する構成要素に対して 30 個のフレーム部材を圧縮した。乾式バッテリー積層体を構築し、以下に記述する電解質を充填させた。

20

30

【0354】

対照電解質番号 1 :

【0355】

対照電解質番号 1 の配合物は、米国特許第 4,482,614 号に記載された処方を基にした。対照電解質番号 1 は、下記の通り配合した :

【0356】

【表 32】

表 32:対照電解質番号 1 に関する配合物。

成分	量	Wt %
ZnBr ₂	675 g	67.5
NH ₄ Cl	100 g	10
PEG	15 g	1.5
脱イオン水	210 g	21
合計:	1000 g	100

40

【0357】

50

対照電解質番号 2 :

【0358】

対照電解質番号 2 の配合物は、Yan, Jung Hoon、Yan, Hyeon Sun、Ra, Ho Wonら、Effect of a surface active agent on performance of zinc/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability、Journal of Power Sources 275 巻 (2015 年) 294~297 頁に記載された処方に基づいた。対照電解質番号 2 は、下記の通り配合した：

【0359】

【表 33】

表 33:対照電解質番号 2 に関する配合物。

成分	量	Wt %
ZnBr ₂	507 g	50.7
ZnCl ₂	68 g	6.8
臭化 N-メチル(methly)-N-エチルピロリジニウム	155 g	15.5
脱イオン水	270 g	27
合計:	1000 g	100

【0360】

電解質配合物 2-1 :

【0361】

本発明の電解質を、下記の通り配合した：

【0362】

【表 3 4】

表 34:試験電解質番号 2-1 配合物。

成分	量
ZnBr ₂	345 g
KBr	85.2 g
KCl	81.2 g
テトラグリム	32.5 g
DME-PEG 2000	16.2 g
臭化テトラエチルアンモニウム	25.5 g
MEMBr	8.5 g
ネオペンチルグリコール	16.2 g
tert-ブチルアルコール	4.1 g
脱イオン水	385 g
SnCl ₂ ·2H ₂ O	10 ppm
In	10 ppm

10

20

【0 3 6 3】

この電解質に関する pH を、濃 HBr で 3 に調整した。

【0 3 6 4】

これらの試験で、各電解質を 2 つの試験積層体にロードして、二重の試験データ（即ち、 $n = 2$ ）を得た。試験積層体のそれぞれには、最初に定電圧 3.8. 0 V で充電し、15 分または 100 mA 未満で停止した。充電は +7. 16 A mp 定電流で継続し、58. 5 V または 30 A h の全蓄積電荷で停止した。セルを -8. 0 A 定電流で放電し、33 V で停止した。

30

【0 3 6 5】

結果：

【0 3 6 6】

図 28、29 A、および 29 B を参照すると、充電サイクル数の関数としてのバッテリー積層体エネルギー（Wh）のプロットは、試験電解質を使用した試験積層体が、対照電解質のいずれよりも多くの充電サイクルでより大きい充放電エネルギーを維持したことを実証する。また、充電サイクル数の関数としてのバッテリー容量（Ah）のプロットは、電解質 2-1 配合物を使用した試験積層体が、対照電解質のいずれよりも多くの充電サイクルより多くの充電容量を維持したことを実証する。

40

【0 3 6 7】

（実施例 3）

カソードケースの穴のパターン

【0 3 6 8】

陰性対照 - 2 つの乾式試験セルを、実施例 1 B に記述した通りに形成したが、例外としてこれら 2 つのセル内のカソードケースは、調節されていない一連の穴をカソードケースのポケット部に保有していた。乾式試験セルに、対照電解質番号 1 を充滿させ、充電した。

【0 3 6 9】

試験セル - 3 つの乾式試験セルを、カソードケースのポケット部の縮小表面に調節さ

50

れた穴のパターンを含めた状態で、実施例 1 B で記述したように形成した。乾式試験セルに、対照電解質番号 1 を充満させ、充電した。

【0370】

図 30 A ～ 31 C を参照すると、充電後に試験セルを解体し、セルのアノード表面の亜鉛メッキを評価した。図 30 A および 30 B は、陰性対照試験セルにおける亜鉛メッキを示し、一方、図 31 A ～ 31 C は、試験セル上の亜鉛メッキを示す。図 30 A ～ 31 C は、それらのそれぞれのポケット部領域上に調節された穴のパターンを有するカソードケースから形成された試験セルでは、増強された亜鉛メッキが観察されたことを示す。図 30 A および 30 B で示されるように、亜鉛金属は、対応するカソードケースが調節されていない一連の穴を有する場合、不規則なパターンで堆積する。対照的に、図 31 A、31 B、および 31 C に示されるように、亜鉛金属は、対応するカソードケースが調節された一連の穴を有する場合、より規則的で完全なパターンで堆積する。

10

【0371】

(実施例 4)

バッテリー積層体の性能

【0372】

図 24、25 A、25 B、26、27 A、および 27 B を参照すると、試験積層体の性能特性を評価するために、実施例 2 で記述された試験積層体に充放電サイクリングを受けさせた。この試験からのデータを、この実施例 3 で参照される図中にプロットする。

他の実施形態

20

【0373】

前述の内容は、本発明の好ましい実施形態にのみ関するものであり、そこには、以下の特許請求の範囲およびその均等物によって定義される本発明の精神および範囲から逸脱することなく数多くの変更および修正を行ってもよいことが、明らかにされるべきである。

【0374】

本発明の好ましい実施形態によれば、例えば、以下が提供される。

(項 1)

電気化学セル用の端子アセンブリであって、

導電性カップ形状部材であり、

前記電気化学セルの端子と接触しているときに前記端子と電気連通する端子壁、

側壁、および

前記側壁によって前記端子壁から離間しているリム

を含む導電性カップ形状部材と、

前記端子壁と同一平面上にある外面および内面を有し、前記外面において前記リムに接合する端子エンドプレートであり、前記接合によって、前記端子壁が前記端子と接触しているときに、前記端子と前記端子エンドプレート間の前記カップ形状部材内を通る双方向均一電流が可能になり、前記端子エンドプレートは、前記リムによって囲まれた第 1 の表面区域と、前記リムの外周の外側にある残りの第 2 の表面区域とを含む電気化学的に活性な領域を有し、前記第 1 および第 2 の表面区域は実質的に等しい、端子エンドプレートとを含む、端子アセンブリ。

30

40

(項 2)

前記リムが、実質的に円形である、上記項 1 に記載の端子アセンブリ。

(項 3)

前記リムの半径が、前記エンドプレートの前記電気化学的に活性な領域の周縁と前記リムの前記外周との間の距離に実質的に等しい、上記項 2 に記載の端子アセンブリ。

(項 4)

前記リムが、実質的に楕円形であり、長軸、および前記長軸に対して直角である短軸によって画定され、前記長軸および前記短軸は、前記リムの中心で交差する、上記項 1 に記載の端子アセンブリ。

(項 5)

50

前記リムの長半径が、前記長軸に沿って、前記短軸に対して平行な前記リムの前記外周から前記エンドプレートの前記電気化学的に活性な領域の周縁へと延びる、第 1 の距離と実質的に等しく、

前記リムの短半径が、前記短軸に沿って、前記長軸に対して平行な前記リムの前記外周から前記エンドプレートの前記電気化学的に活性な領域の周縁へと延びる、第 2 の距離と実質的に等しい、

上記項 4 に記載の端子アセンブリ。

(項 6)

前記リムが、前記端子壁および前記側壁の内部面によって画定される内部領域の開口を画定し、前記端子エンドプレートの前記外面が、前記リムに接合されたとき、前記内部領域の前記開口を囲む、上記項 1 から 5 のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 7)

前記リムが、前記エンドプレートの前記電気化学的に活性な領域内の中心に位置する、上記項 1 から 6 のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 8)

前記側壁が、前記端子壁および前記リムに対して直角である、上記項 1 から 7 のいずれかに記載の端子アセンブリ。

(項 9)

前記側壁が、前記端子壁から前記リムへと、半径方向に外向きに延びる、上記項 1 から 7 のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 10)

前記端子エンドプレートの前記内面に配置されたカソードアセンブリをさらに含み、前記カソードアセンブリが、カソードケース、セパレーター、および炭素材料を含む、上記項 1 から 9 のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 11)

端子カソードアセンブリである、上記項 10 に記載の端子アセンブリ。

(項 12)

前記端子エンドプレートの前記内面の少なくとも一部が粗面である、上記項 1 から 9 のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 13)

端子アノードアセンブリである、上記項 12 に記載の端子アセンブリ。

(項 14)

前記端子エンドプレートの前記外面に対向し、かつそれと接触して解放可能に固定されている圧縮板をさらに含み、前記圧縮板が、前記導電性カップ形状部材を受容するように構成されたアパーチャーを含む、上記項 1 から 13 のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 15)

前記導電性カップ形状部材の少なくとも前記端子壁が、前記圧縮板の前記アパーチャーを通して露出している、上記項 14 に記載の端子アセンブリ。

(項 16)

第 1 の面および第 2 の面を含むフレーム部材をさらに含み、前記第 1 の面が、前記導電性カップ形状部材の反対側で、前記端子エンドプレートの内面に対向し、かつ受容する、上記項 1 から 9 のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 17)

前記フレーム部材の前記第 2 の面が、双極電極に対向しており、前記双極電極が、前記フレーム部材の前記第 2 の面に固定された前面を含む双極電極板と、前記双極電極板の前記前面上に配置されたカソードアセンブリであって、前記双極電極板の前記前面と前記端子エンドプレートの前記内面との間に介在しており、カソードケース、セパレーター、および炭素材料を含む、カソードアセンブリとを含む、上記項 16 に記載の端子アセンブリ。

10

20

30

40

50

(項 18)

前記導電性カップ形状部材の前記リムが、前記端子エンドプレートの前記第1の表面に、溶接または接着剤によって接合されている、上記項1から17のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 19)

前記接着剤が、電氣的に伝導性である、上記項18に記載の端子アセンブリ。

(項 20)

前記導電性カップ形状部材が、銅合金、銅／チタンクラッド、アルミニウム、または電気伝導性セラミックの少なくとも1つを含む、上記項1から19のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 21)

前記端子壁および前記側壁の内部面が、銅を含む、上記項1から20のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 22)

前記端子壁および前記側壁の外部面が、チタン材料を含む、上記項1から21のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 23)

前記導電性カップ形状部材または前記端子エンドプレートの少なくとも1つが、チタンおよび銅の少なくとも1つを含む、上記項1から19のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 24)

前記導電性カップ形状部材が第1の金属を含み、前記端子エンドプレートが第2の金属を含む、上記項1から19のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 25)

前記リムが、前記側壁から半径方向に外向きに延びるフランジを含む、上記項1から24のいずれか一項に記載の端子アセンブリ。

(項 26)

長手軸を画定するバッテリー積層体であって、

電気化学セルアセンブリの対応する近位端および遠位端における1対の端子アセンブリであって、各端子アセンブリが、

端子壁、側壁、および前記側壁によって前記端子壁から離間しているリムを含む導電性カップ形状部材と、

前記端子壁と同一平面上にある内面および外面を有し、前記外面において対応する前記リムと接合する端子エンドプレートであって、前記接合によって、対応する端子壁が対応する端子と接触しているときに、前記対応する端子と前記端子エンドプレート間の前記カップ形状部材内を通る双方向均一電流が可能になる、端子エンドプレートとを含む、1対の端子アセンブリと；

前記長手軸に沿って平行に配置され、前記1対の端子アセンブリの間に介在する、少なくとも1対の双極電極であって、双極電極の各対が、

少なくとも1対の双極電極の第1の双極電極であって、

第1の双極電極板、

第1の炭素材料、

第1のセパレーター、および

前記第1の双極電極板の第1の前面と電気連通する前記第1の炭素材料を保持するように構成された第1のカソードケージ

を含む、少なくとも1対の双極電極の第1の双極電極と、

前記少なくとも1対の双極電極の第2の双極電極であって、

第2の双極電極板、

第2の炭素材料、

第2のセパレーター、および

10

20

30

40

50

前記第 2 の双極電極板の第 2 の前面と電気連通する前記第 2 の炭素材料を保持するように構成された第 2 のカソードケー
を含む、前記少なくとも 1 対の双極電極の第 2 の双極電極と
を含む、少なくとも 1 対の双極電極と；

前記第 1 の双極電極板と前記第 2 の双極電極板の間に介在する水性電解質と
を含む、バッテリー積層体。

(項 2 7)

対応する各端子エンドプレートが、対応する前記リムによって囲まれた第 1 の表面区域と、対応する前記リムの外周の外側にある残りの第 2 の表面区域とを含む電気化学的に活性な領域を含み、前記第 1 および第 2 の表面区域は実質的に等しい、上記項 2 6 に記載のバッテリー積層体。

(項 2 8)

前記リムが、実質的に円形、実質的に楕円形、または実質的に長方形である、上記項 2 6 または 2 7 のいずれかに記載のバッテリー積層体。

(項 2 9)

各端子壁が、対応する前記端子エンドプレートの前記外面から離れるように突出する、上記項 2 6 から 2 8 のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項 3 0)

前記端子壁の 1 つが、前記長手軸に沿った近位方向で、対応する前記端子エンドプレートの外面から離れるように突出し、他の端子壁が、前記長手軸に沿った反対の遠位方向で、対応する前記端子エンドプレートの前記外面から離れるように突出する、上記項 2 9 に記載のバッテリー積層体。

(項 3 1)

各端子アセンブリが、対応する前記端子エンドプレートの前記外面に対向し、かつそれと接触して解放可能に固定されている、対応する圧縮板をさらに含み、各圧縮板が、対応する前記導電性カップ形状部材を受容するように構成されたアパーチャーを含む、上記項 2 6 から 3 0 のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項 3 2)

前記導電性カップ形状部材の前記端子壁が、前記バッテリー積層体の前記近位端および遠位端の対応する方において露出している、上記項 3 1 に記載のバッテリー積層体。

(項 3 3)

前記端子アセンブリの 1 つが、対応する前記導電性カップ形状部材の反対側で、対応する前記端子エンドプレートの内面に配置されたカソードアセンブリをさらに含み、前記カソードアセンブリは、前記端子エンドプレートの前記内面と、隣接する前記第 1 の双極電極板の背面との間に介在する、上記項 2 6 から 3 2 のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項 3 4)

各リムが、対応する前記エンドプレートの電気化学的に活性な領域の中心に位置する、上記項 2 6 から 3 3 のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項 3 5)

前記導電性カップ形状部材の各リムが、対応する前記端子エンドプレートの外向きの表面に、溶接または接着剤によって接合されている、上記項 2 6 から 3 4 のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項 3 6)

前記接着剤が電氣的に伝導性である、上記項 3 5 に記載のバッテリー積層体。

(項 3 7)

前記導電性カップ形状部材の少なくとも 1 つが、銅合金、銅／チタンクラッド、アルミニウム、または電気伝導性セラミックの少なくとも 1 つを含む、上記項 2 6 から 3 6 のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項 3 8)

前記導電性カップ形状部材の少なくとも１つの内部面が銅を含む、上記項２６から３７のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項３９)

前記導電性カップ形状部材の少なくとも１つの外部面が、銅、チタン、および電気伝導性セラミックの少なくとも１つを含む、上記項２６から３８のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項４０)

対応する各端子が、対応する前記端子壁の中心の部位に接触している、上記項２６から３９のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

(項４１)

前記リムが、前記側壁から半径方向に外向きに延びるフランジを含む、上記項２６から４０のいずれか一項に記載のバッテリー積層体。

10

【図１】

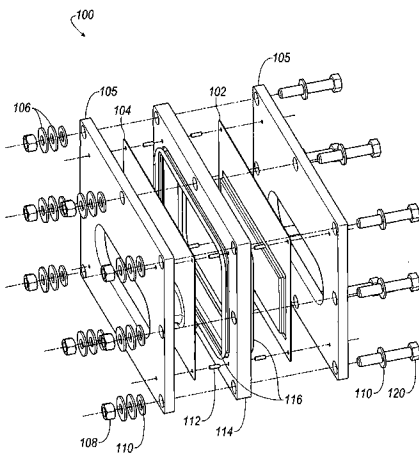


FIG. 1

【図２】

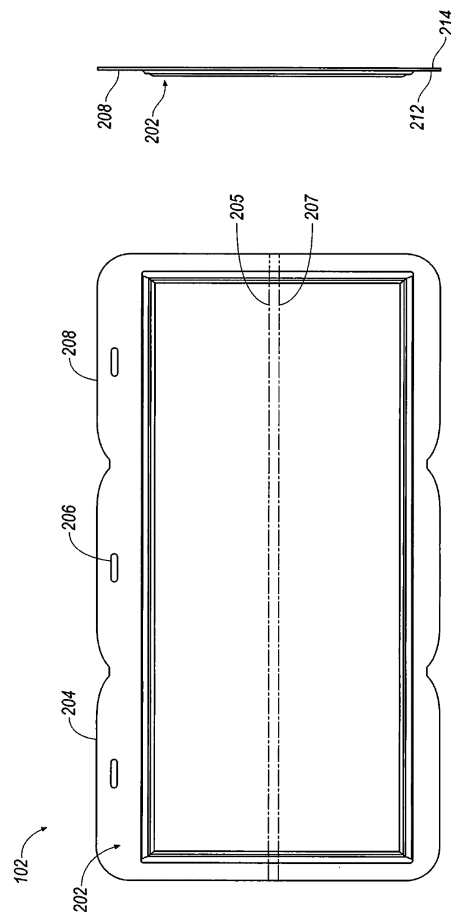
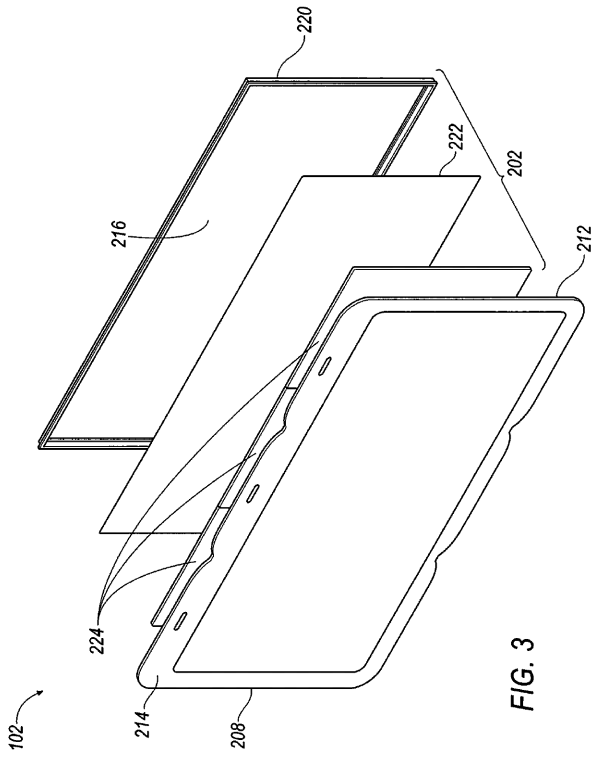


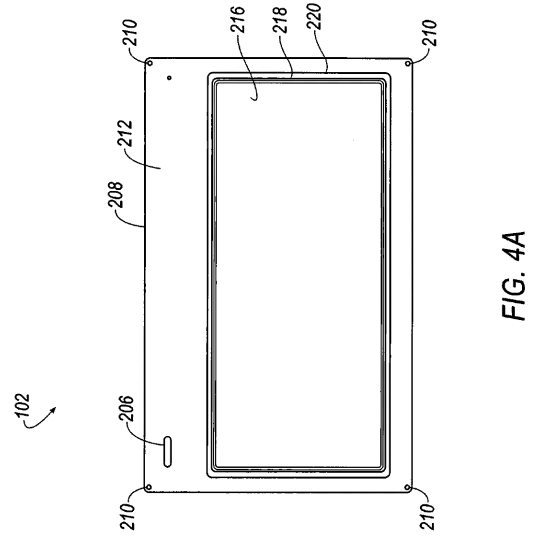
FIG. 2B

FIG. 2A

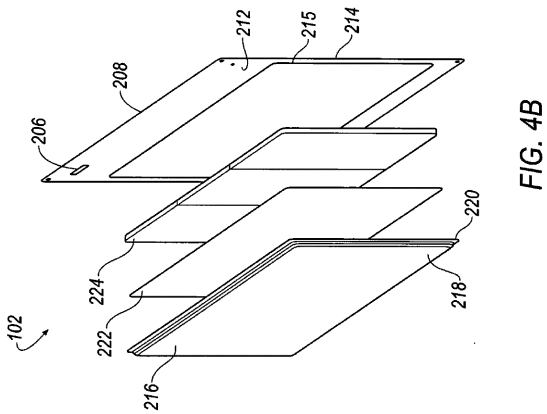
【図 3】



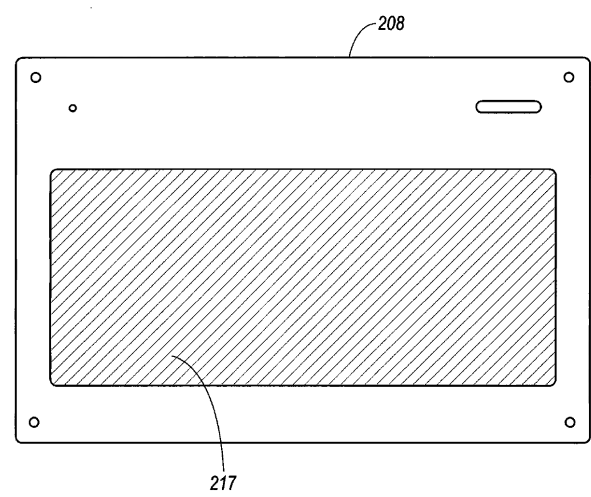
【図 4 A】



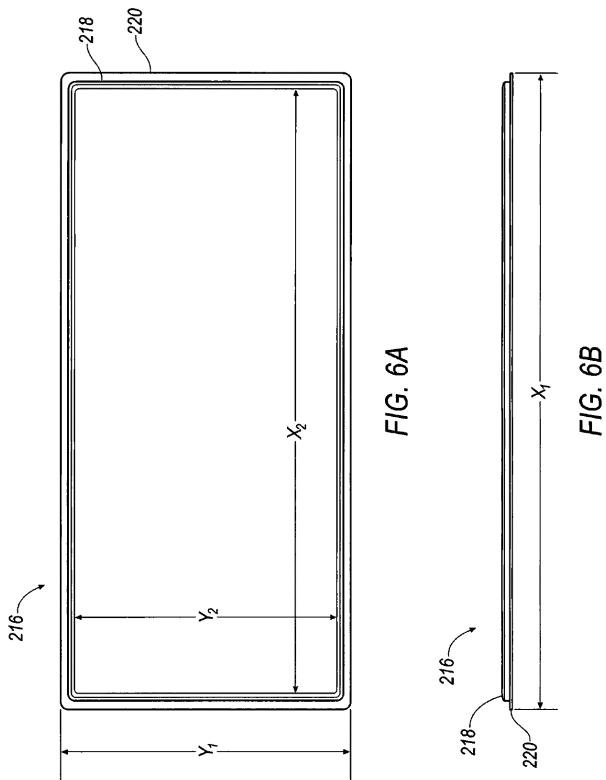
【図 4 B】



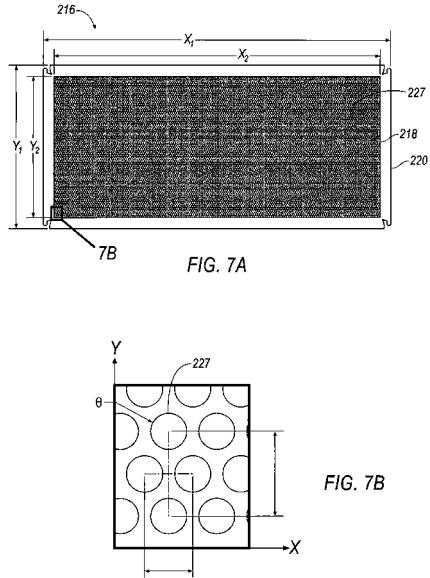
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

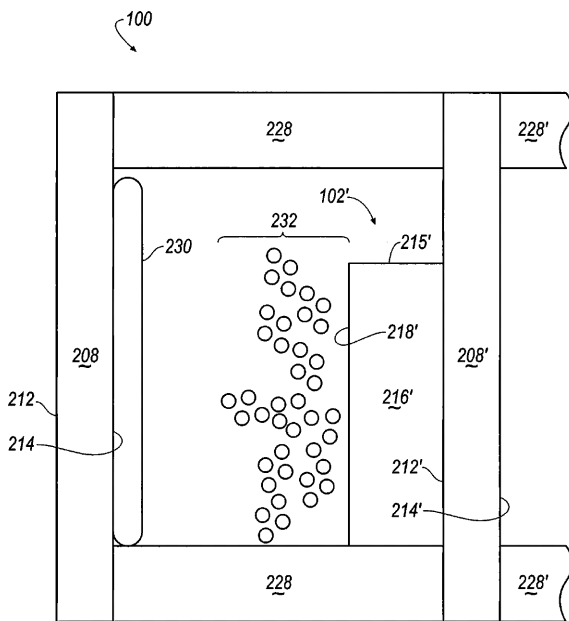


FIG. 8

【図 9】

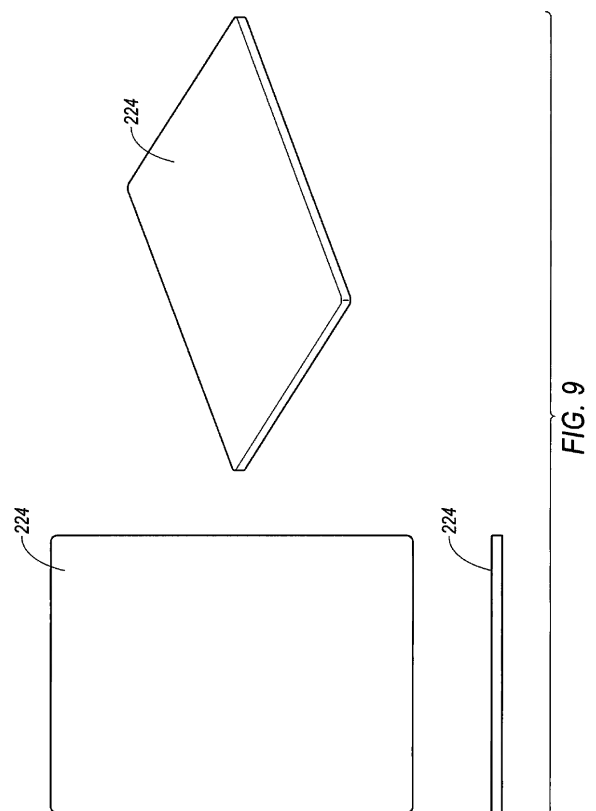
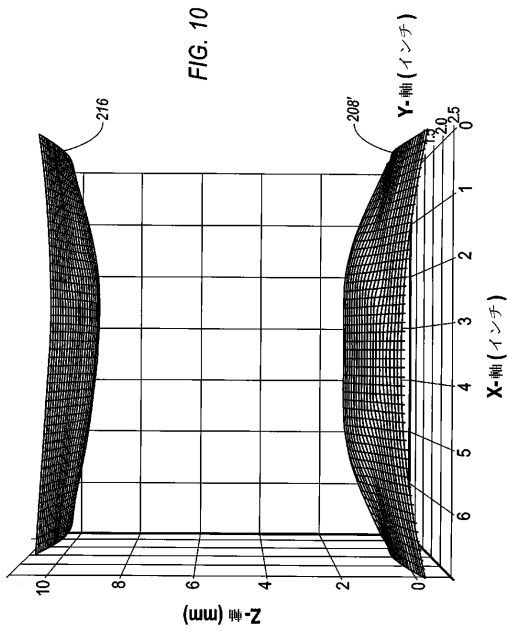
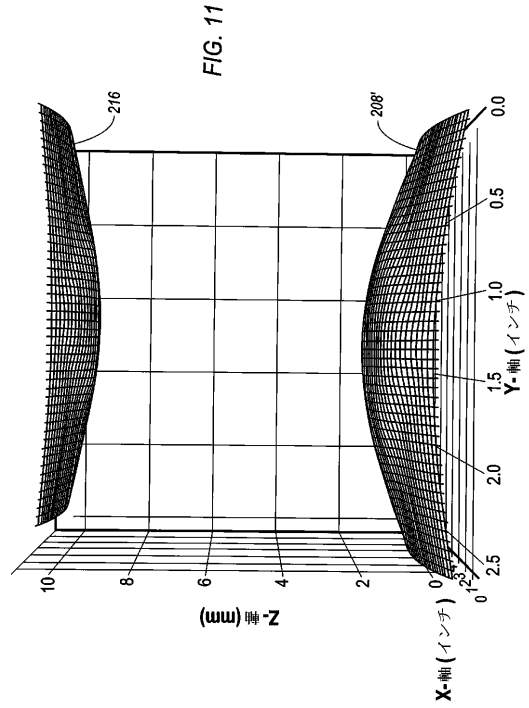


FIG. 9

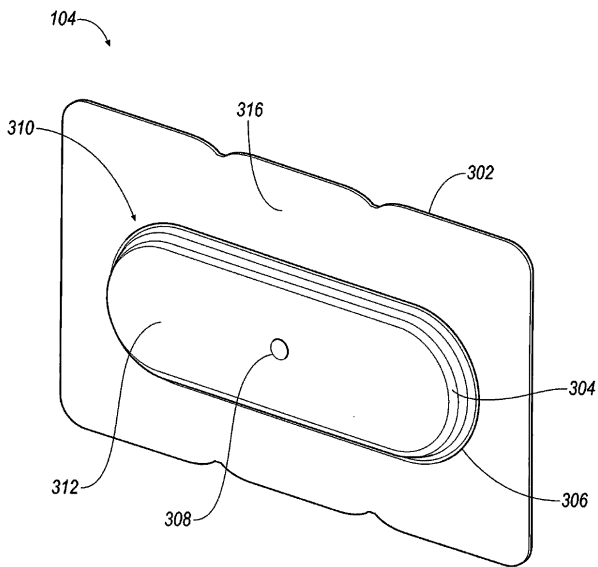
【図 10】



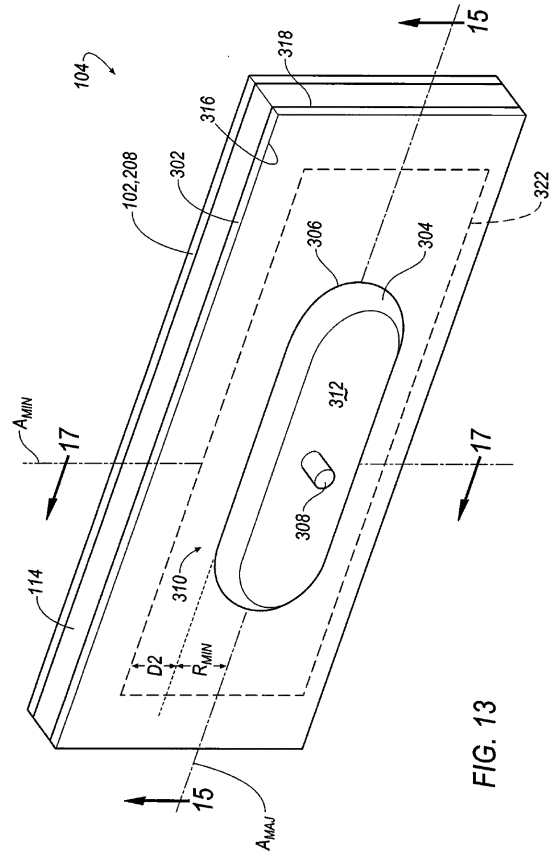
【図 11】



【図 12】



【図 13】



【 図 1 9 】

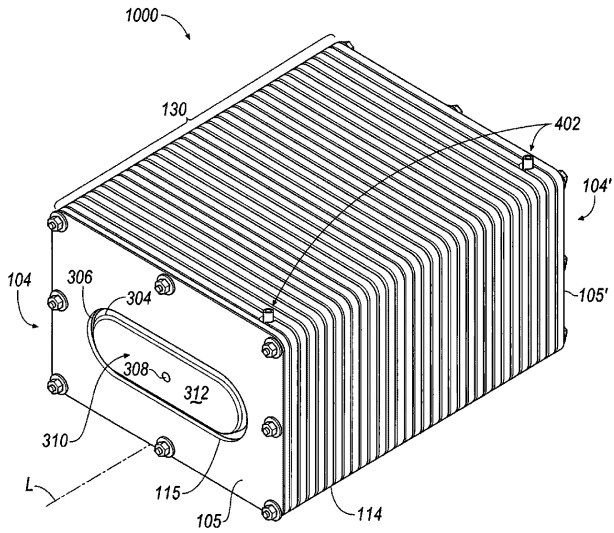


FIG. 19

【図 20】

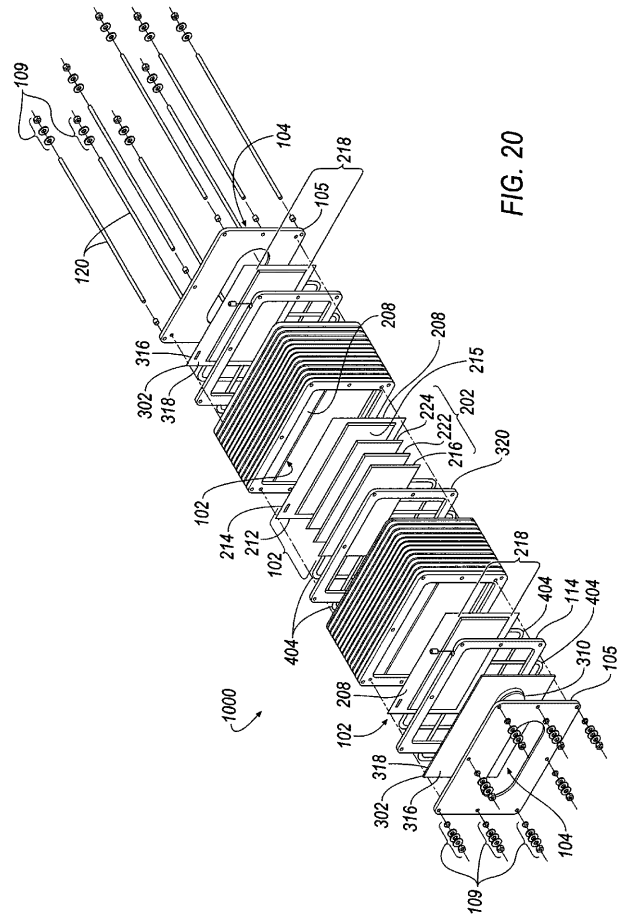
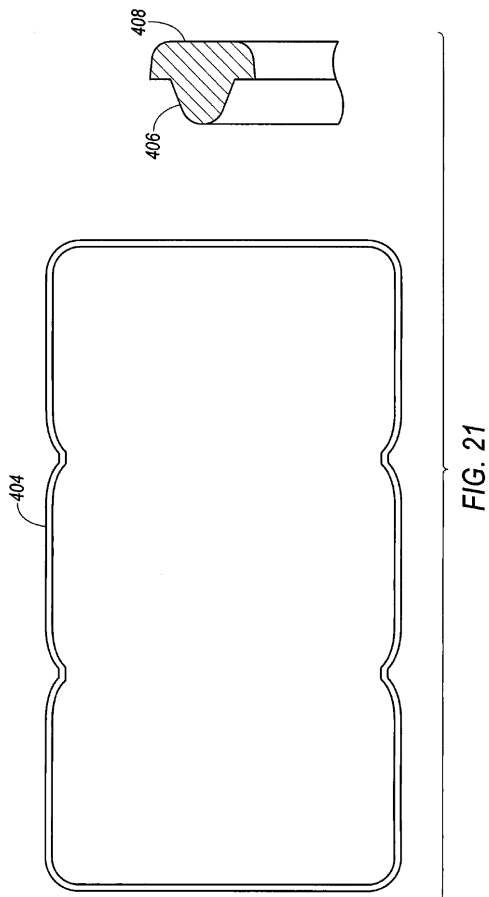


FIG. 20

【図 2 1】



【 図 2 2 】

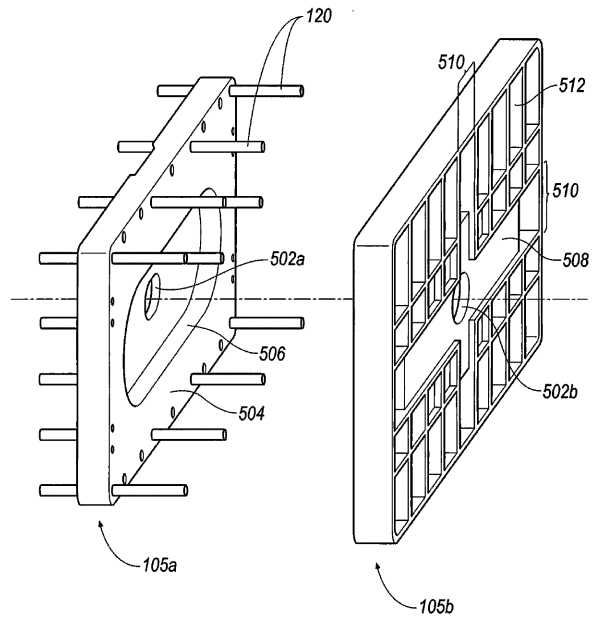
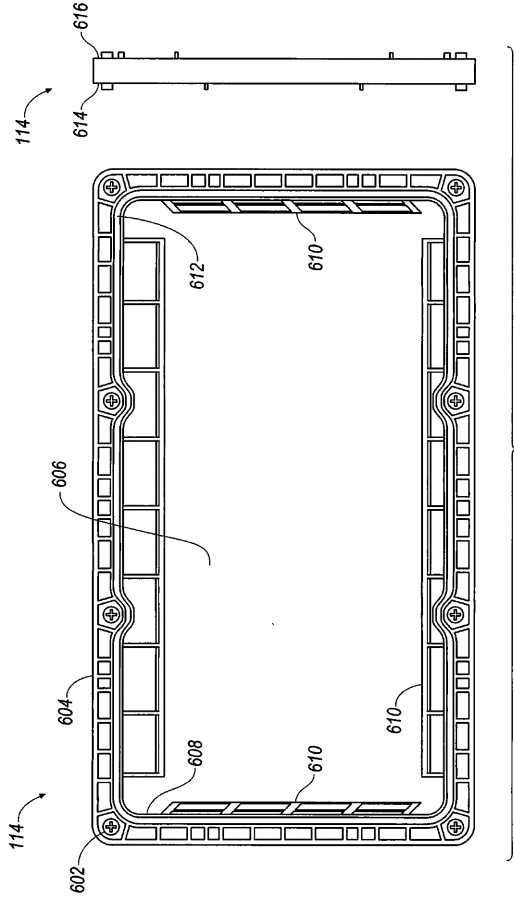
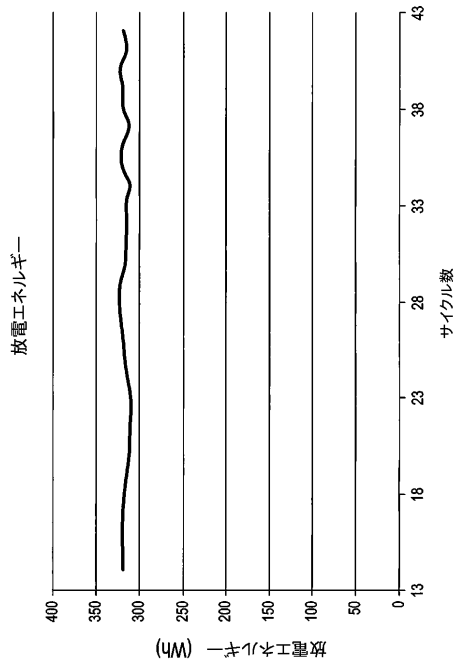


FIG. 22

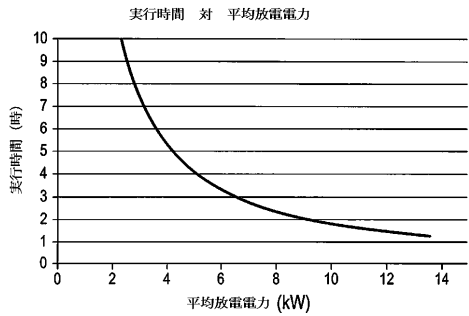
【図 23】



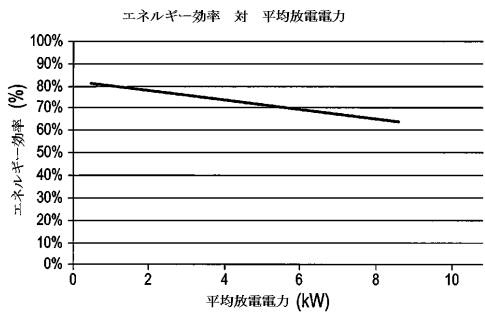
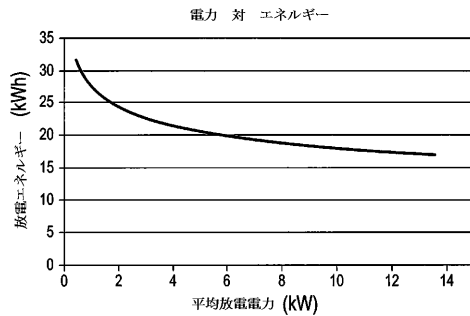
【図 24】



【図 25】



【図 26】



【図 27】

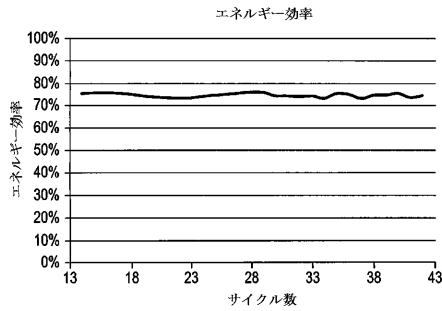


FIG. 27A

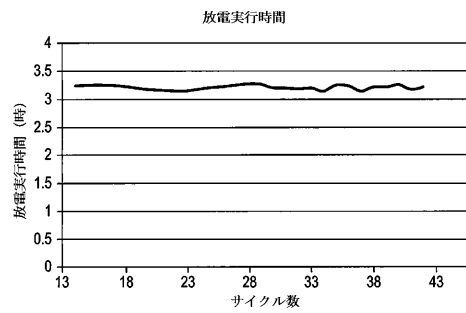


FIG. 27B

【図 28】

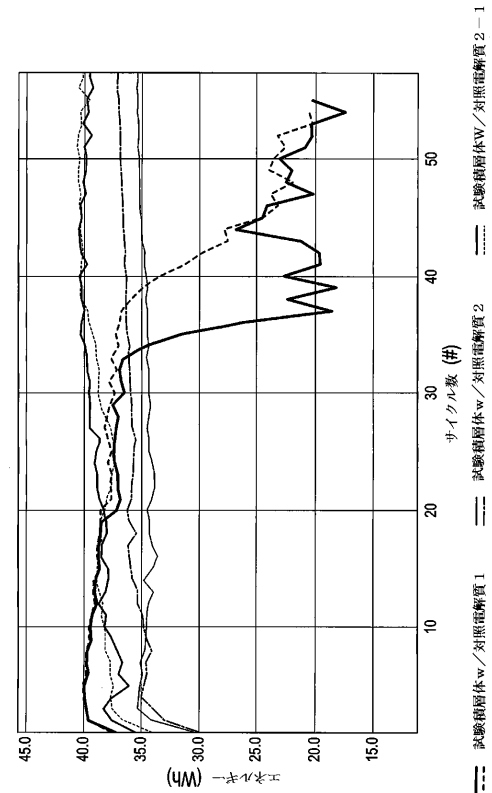


FIG. 28

【図 29A】

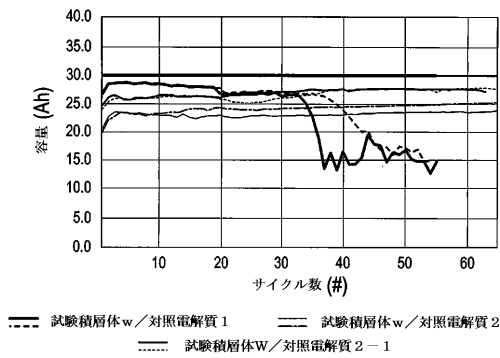


FIG. 29A

【図 29B】

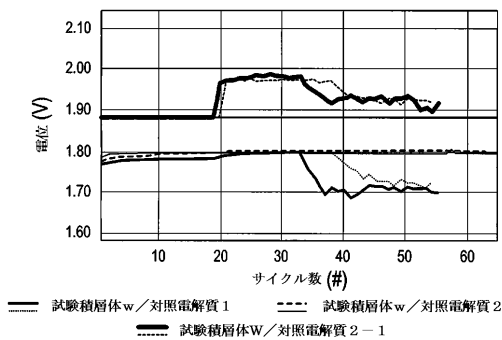


FIG. 29B

【図 30】

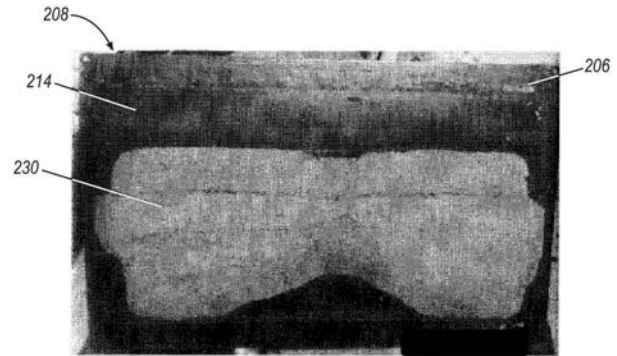


FIG. 30A

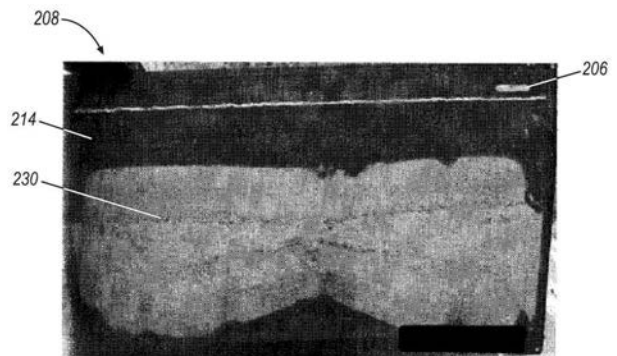


FIG. 30B

【図 3 1】

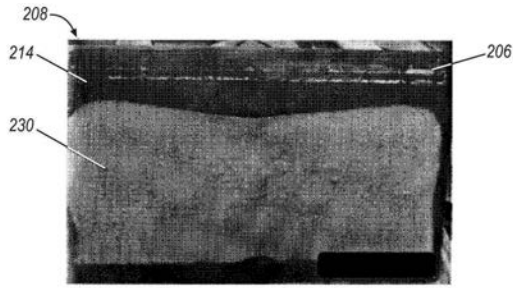


FIG. 31A

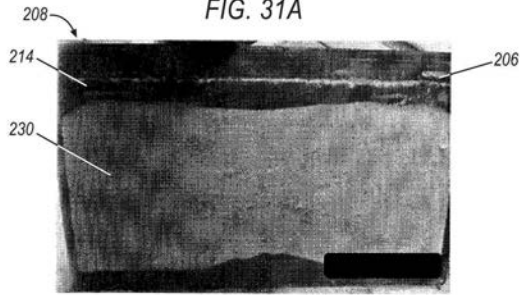


FIG. 31B

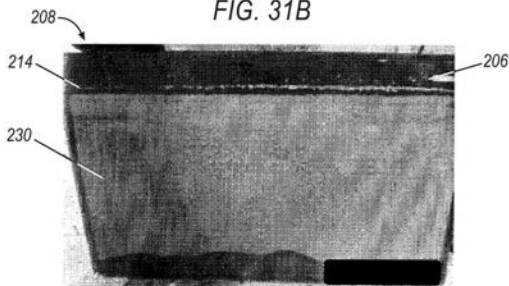


FIG. 31C

【図 3 3】

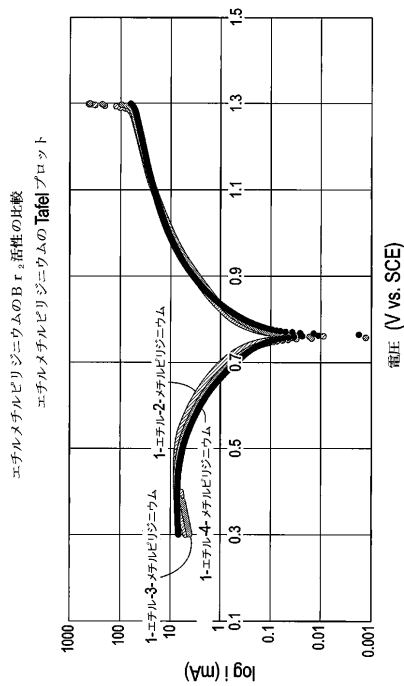


FIG. 33

【図 3 2】

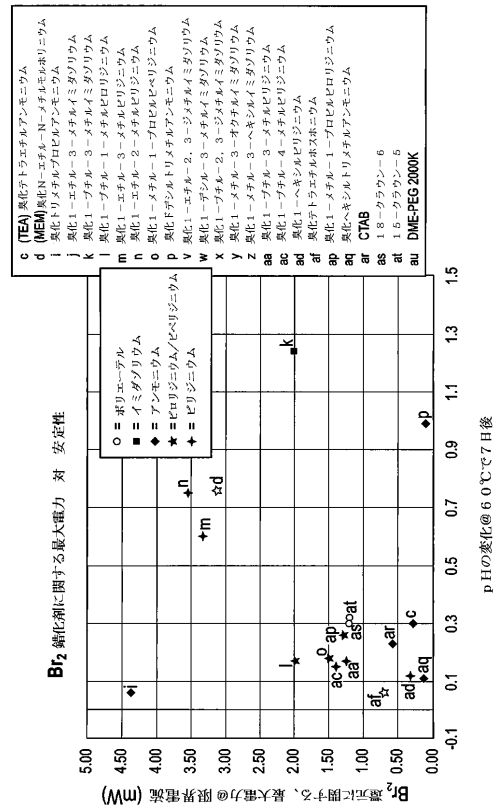


FIG. 32

【図 3 4】

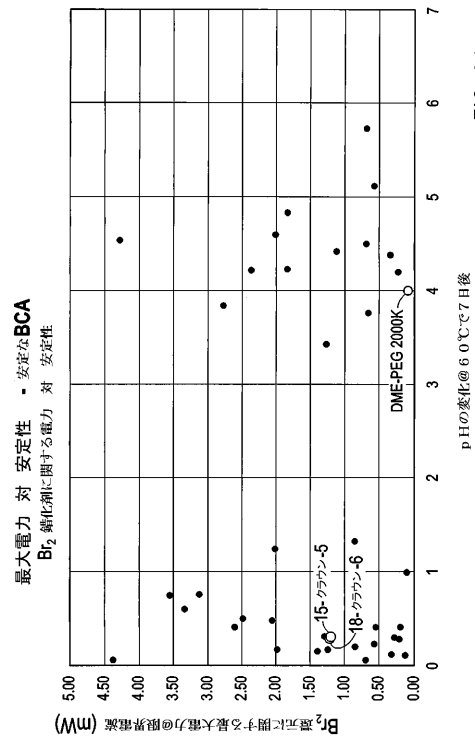


FIG. 34

【図 3 5】

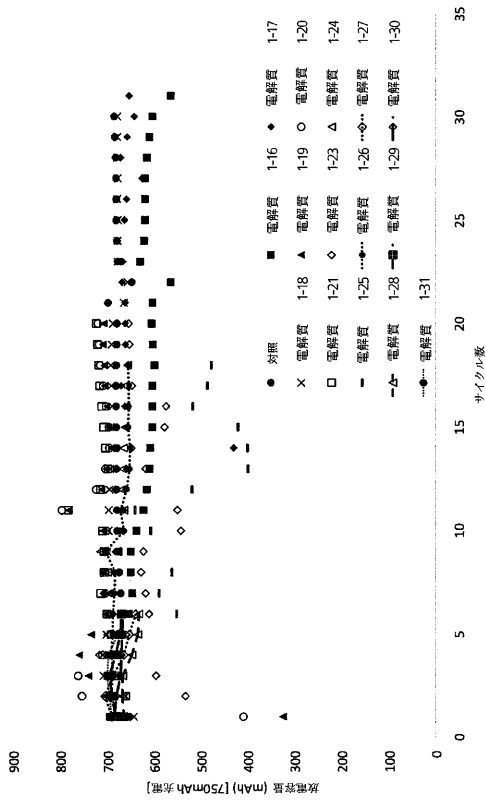


FIG. 35

【図 3 6】

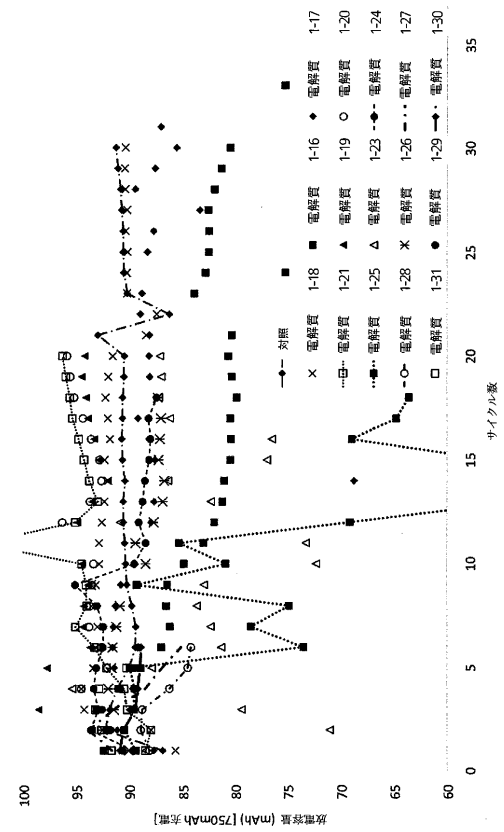


FIG. 36

【図 3 7】

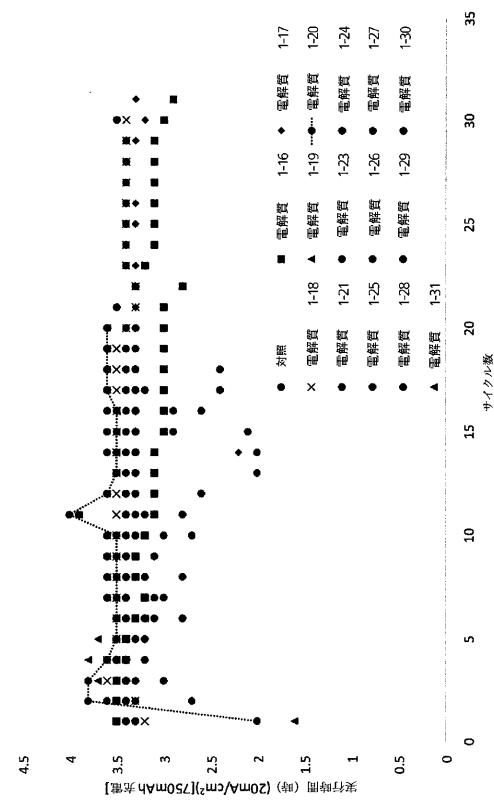


FIG. 37

【図 3 8】

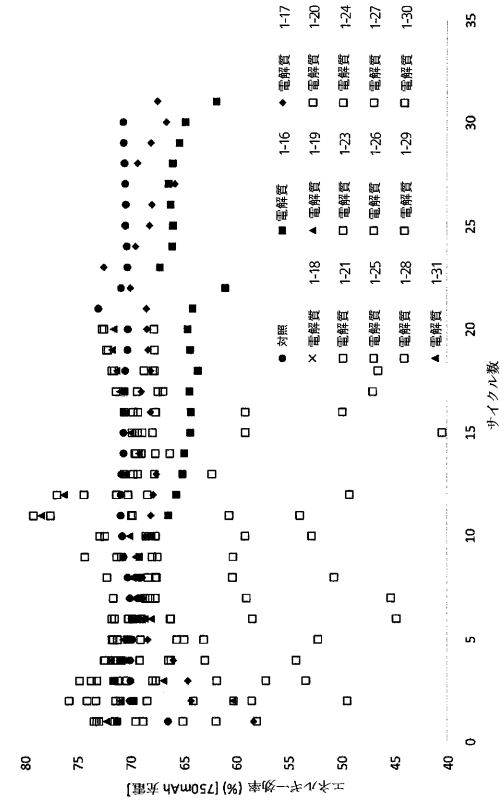


FIG. 38

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 62/060,273

(32)優先日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 ジョージ ダブリュー. アダムソン

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08820, エジソン, パーク アベニュー 3920

(72)発明者 サラ エス. パウワーズ

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08837, エジソン, フェイ ストリート 172ビ
ー

Fターム(参考) 5H028 AA05 CC08 CC20 CC22 CC26 FF00 HH06

5H040 AA36 AY06 CC12 CC20 DD01 DD11 NN01 NN03

5H043 AA19 BA25 CA04 CA13 DA01 HA12D JA01D JA02D JA12D JA13D

KA08D KA09D KA10D KA12D KA14D KA35D KA44D LA02D LA21D LA22D

LA24D LA25D

【外国語明細書】
2020119902000001.pdf