

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-535045

(P2017-535045A)

(43) 公表日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.

HO1M 12/08 (2006.01)

F 1

HO1M 12/08

テーマコード(参考)

C 5H032

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 98 頁)

(21) 出願番号	特願2017-538181 (P2017-538181)
(86) (22) 出願日	平成27年10月6日 (2015.10.6)
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月25日 (2017.5.25)
(86) 國際出願番号	PCT/US2015/054179
(87) 國際公開番号	W02016/057477
(87) 國際公開日	平成28年4月14日 (2016.4.14)
(31) 優先権主張番号	62/170, 200
(32) 優先日	平成27年6月3日 (2015.6.3)
(33) 優先権主張国	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	米国(US)
(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	米国(US)

(71) 出願人	517118401 エオス エナジー ストレージ, エルエルシー
(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(74) 代理人	100181674 弁理士 飯田 貴敏
(74) 代理人	100181641 弁理士 石川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】再充電可能な電気化学電池のための電解質

(57) 【要約】

本発明は、改善された安定性および耐久性を保有し、かつハロゲン化亜鉛バッテリーの性能を改善する、再充電可能なハロゲン化亜鉛蓄電バッテリーに使用される水性電解質を提供する。本発明の一態様は、電解質の重量に対して約30wt%から約40wt%のZnBr₂；約5wt%から約15wt%のKBr；約5wt%から約15wt%のKC1；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。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

約 25 w t % から 約 70 w t % の ZnBr₂、
約 5 w t % から 約 50 w t % の水、および
1種または複数の第四級アンモニウム剤
を含む、二次亜鉛臭素電気化学セルで使用するための電解質であって、
前記電解質は、約 0.05 w t % から 約 10 w t % の前記 1種または複数の第四級アン
モニウム剤を含む、電解質。

【請求項 2】

約 1 w t % から 約 15 w t % の KBr、
約 5 w t % から 約 20 w t % の KCl
さらに含む、請求項 1 に記載の電解質。

【請求項 3】

約 27 w t % から 約 40 w t % の ZnBr₂ を含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の
電解質。

【請求項 4】

約 28 w t % から 約 37 w t % の ZnBr₂ を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に
記載の電解質。

【請求項 5】

約 1.5 w t % から 約 7.5 w t % の ZnCl₂ を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に
記載の電解質。

【請求項 6】

約 30 w t % から 約 45 w t % の水を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の電
解質。

【請求項 7】

約 35 w t % から 約 41 w t % の水を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の電
解質。

【請求項 8】

約 2 w t % から 約 10 w t % の KBr を含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の
電解質。

【請求項 9】

約 7.3 w t % から 約 9.2 w t % の KBr を含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の電
解質。

【請求項 10】

約 7 w t % から 約 17 w t % の KCl を含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の電
解質。

【請求項 11】

約 0.5 w t % から 約 10 w t % のグリムをさらに含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に
記載の電解質。

【請求項 12】

前記グリムが、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、請求項 11 に記載の電解質。

【請求項 13】

前記グリムがテトラグリムを含む、請求項 11 または請求項 12 に記載の電解質。

【請求項 14】

約 2 w t % から 約 4 w t % のテトラグリムを含む、請求項 11 から 13 のいずれか一項
に記載の電解質。

【請求項 15】

DME - PEG、ジメチルエーテル、またはこれらの任意の組合せから選択される、約
0.5 w t % から 約 2.5 w t % のエーテルを含む、請求項 1 から 14 のいずれか一項に

10

20

30

40

50

記載の電解質。

【請求項 16】

前記電解質が D M E - P E G を含み、前記 D M E - P E G が約 3 5 0 a m u から約 3 0 0 a m u の平均分子量を有する、請求項 15 に記載の電解質。

【請求項 17】

前記 D M E - P E G が、約 1 2 0 0 a m u から約 3 0 0 0 a m u の平均分子量を有する、請求項 15 または請求項 16 に記載の電解質。

【請求項 18】

前記 D M E - P E G が、 D M E - P E G 2 0 0 0 、 D M E - P E G 1 0 0 0 、またはこれらの中の組合せである、請求項 15 から 17 のいずれか一項に記載の電解質。 10

【請求項 19】

約 1 w t % から約 2 w t % の D M E - P E G 2 0 0 0 を含む、請求項 15 から 18 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 20】

約 0 . 2 5 w t % から約 0 . 7 5 w t % の D M E - P E G 1 0 0 0 を含む、請求項 15 から 19 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 21】

約 1 w t % から約 2 w t % の D M E - P E G 2 0 0 0 、および約 0 . 2 5 w t % から約 0 . 7 5 w t % の D M E - P E G 1 0 0 0 を含む、請求項 15 から 20 のいずれか一項に記載の電解質。 20

【請求項 22】

約 0 . 1 w t % から約 1 . 0 w t % のアルコールをさらに含み、前記アルコールが水に対して実質的に混和性である、請求項 1 から 21 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 23】

前記アルコールが C ₁ ~ ₄ アルコールを含む、請求項 22 に記載の電解質。

【請求項 24】

前記アルコールが、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、請求項 22 または請求項 23 に記載の電解質。 30

【請求項 25】

約 0 . 2 5 w t % から約 0 . 7 5 w t % の tert - ブタノールを含む、請求項 22 から 24 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 26】

約 0 . 5 w t % から約 5 w t % の C ₁ ~ ₁₀ グリコールをさらに含む、請求項 1 から 25 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 27】

前記グリコールが、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、請求項 26 に記載の電解質。 40

【請求項 28】

約 0 . 2 5 w t % から約 2 . 5 w t % のネオペンチルグリコールを含む、請求項 26 または請求項 27 に記載の電解質。

【請求項 29】

約 0 . 0 5 w t % から約 2 0 w t % の 1 種または複数の第四級アンモニウム剤をさらに含む、請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 30】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、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 - メチル - N - エチルモルホリニウム (M E M B r) 、臭化 1 - エチル - 1 - メチルモルホリニウム、臭化 N - メチル - N - プチルモルホリニウム、臭化 N - 50

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 - プチルピロリジニウム、臭化 N - メチル - N - プチルピロリジニウム、臭化 1 - メチル - 1 - プ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 - ヘキシリルピロリジニウム、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、ニ臭化トリメチレン - 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、臭化 1 - エチル - 4 - 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、臭化セチルトリメチルアンモニウム、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、請求項 29 に記載の電解質。

10

【請求項 31】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、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 (M E M B r) 、臭化 1 - エチル - 1 - メ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 1 - メチル - 1 - ブチルピロリジニウム、臭化 1 - エチル - 4 - 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、臭化セチルトリメチルアンモニウム、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、請求項 30 に記載の電解質。

20

【請求項 32】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 3 . 5 w t % から約 4 . 5 w t % の臭化 1 - エチル - 4 - メチルピリジニウムを含む、請求項 29 から 31 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 33】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 1 w t % から約 7 w t % の臭化 1 - エチル - 2 - メチルピリジニウムを含む、請求項 29 から 32 のいずれか一項に記載の電解質。

30

【請求項 34】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 1 . 5 w t % から約 2 . 5 w t % の臭化 1 - メチル - 1 - ブチルピロリジニウムを含む、請求項 29 から 33 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 35】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 1 . 5 w t % から約 2 . 5 w t % の臭化 1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウムを含む、請求項 29 から 34 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 36】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 1 . 5 w t % から約 5 w t % の臭化 1 - メチル - 1 - エチルモルホリニウムを含む、請求項 29 から 35 のいずれか一項に記載の電解質。

40

【請求項 37】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 0 . 5 w t % から約 1 . 5 w t % の臭化 N - メチル - N - エチルモルホリニウム (M E M B r) を含む、請求項 29 から 36 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 38】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 1 4 . 5 w t % から約 1 6 . 5 w t % の臭化 N - メチル - N - エチルピロリジニウムを含む、請求項 29 から 37 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 39】

50

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 2 w t % から約 3 w t % の臭化トリメチルプロピルアンモニウムを含む、請求項 2 9 から 3 8 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 4 0】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 2 w t % から約 8 w t % の臭化テトラエチルアンモニウムを含む、請求項 2 9 から 3 9 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 4 1】

前記 1 種または複数の第四級アンモニウム剤が、約 0 . 0 5 w t % から約 0 . 2 w t % の臭化セチルトリメチルアンモニウムを含む、請求項 2 9 から 4 0 のいずれか一項に記載の電解質。

10

【請求項 4 2】

S n 、 I n 、 G a 、 A l 、 T l 、 B i 、 P b 、 S b 、 A g 、 M n 、 または F e から選択される 1 種または複数の添加剤を、1 w t % 未満さらに含む、請求項 1 から 4 1 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 4 3】

前記 1 種または複数の添加剤が、約 0 . 0 0 0 8 w t % から約 0 . 0 0 1 2 w t % の S n C l 2 · H 2 O 、約 0 . 0 0 0 8 w t % から約 0 . 0 0 1 2 w t % の I n 、およびこれらの組合せから選択される、請求項 4 2 に記載の電解質。

20

【請求項 4 4】

酢酸、硝酸、およびクエン酸から選択される酸、または酸の共役塩基をさらに含む、請求項 1 から 4 3 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 4 5】

約 0 . 3 w t % から約 0 . 6 w t % の酢酸を含む、請求項 4 4 に記載の電解質。

【請求項 4 6】

約 0 . 1 2 w t % から約 0 . 0 8 w t % の硝酸を含む、請求項 4 4 または請求項 4 5 に記載の電解質。

【請求項 4 7】

約 3 . 5 w t % から約 4 . 5 w t % のクエン酸を含む、請求項 4 4 から 4 6 のいずれか一項に記載の電解質。

30

【請求項 4 8】

約 3 . 5 w t % から約 4 . 5 w t % のクエン酸二水素カリウムを含む、請求項 4 4 から 4 7 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 4 9】

約 0 . 0 5 w t % から約 0 . 7 5 w t % のクラウンエーテルを含む、請求項 1 から 4 8 のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項 5 0】

約 0 . 1 5 w t % から約 0 . 5 w t % の 1 8 - クラウン - 6 を含む、請求項 4 9 に記載の電解質。

【請求項 5 1】

約 0 . 0 5 w t % から約 0 . 2 w t % の 1 5 - クラウン - 5 を含む、請求項 4 9 または請求項 5 0 に記載の電解質。

40

【請求項 5 2】

電解質の重量に対して、約 2 7 w t % から約 4 0 w t % の Z n B r 2 、
 約 3 5 w t % から約 4 1 w t % の水、
 約 7 . 3 w t % から約 9 . 2 w t % の K B r 、
 約 7 w t % から約 1 7 w t % の K C l 、
 約 0 . 3 w t % から約 0 . 6 w t % の酢酸、および
 約 2 w t % から約 8 w t % の臭化テトラエチルアンモニウム
 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。

【請求項 5 3】

50

約0.05wt%から約0.2wt%の臭化セチルトリエチルアンモニウム(CTAB)をさらに含む、請求項52に記載の電解質。

【請求項54】

約3.5wt%から約4.5wt%のクエン酸一水和物をさらに含む、請求項52または請求項53に記載の電解質。

【請求項55】

約3.5wt%から約4.5wt%のクエン酸二水素カリウム一水和物をさらに含む、請求項52から54のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項56】

電解質の重量に対して約27wt%から約40wt%のZnBr₂、

約35wt%から約41wt%の水、

約7.3wt%から約9.2wt%のKBr、

約7wt%から約17wt%のKCl、

約0.15wt%から約0.5wt%の18-クラウン-6、および

臭化セチルトリメチルアンモニウムの約0.05wt%から約0.2wt%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。

【請求項57】

約2wt%から約8wt%の臭化テトラエチルアンモニウムをさらに含む、請求項56に記載の電解質。

【請求項58】

約0.3wt%から約0.6wt%の酢酸をさらに含む、請求項56または請求項57に記載の電解質。

【請求項59】

約1wt%から約2wt%のDME-P EG 2000を含む、請求項56から58のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項60】

約0.25wt%から約0.75wt%のDME-P EG 1000を含む、請求項56から59のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項61】

約1wt%から約2wt%のDME-P EG 2000、および約0.25wt%から約0.75wt%のDME-P EG 1000を含む、請求項56から60のいずれか一項に記載の電解質。

【請求項62】

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、ZnBr₂、KBr、KCl、および1種または複数の第四級アンモニウム剤を水性条件下で混合して混合物を生成し、固形分が溶解するまで前記混合物を攪拌することを含み、

前記混合物が、

約27wt%から約40wt%のZnBr₂、

約7.3wt%から約9.2wt%のKBr、

約7wt%から約17wt%のKCl、

約0.05wt%から約20wt%の前記1種または複数の第四級アンモニウム剤、および

約35wt%から約41wt%の水含む、方法。

【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日に出願された米国仮出願番号第62/060, 50

273号；2015年6月3日に出願された同第62/170,200号；および2015年6月10日に出願された同第62/173,415号に基づく利益を主張している。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、ハロゲン化亜鉛の再充電可能な電気化学セル(例えば、蓄電バッテリー)で有用な、電解質に関する。より詳細には、本発明は、電気化学蓄電セルまたはバッテリー内のハロゲン化亜鉛を可逆的に電気分解する水性電解質に関する。

【背景技術】

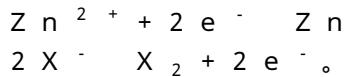
【0003】

(背景)

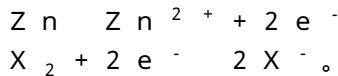
ハロゲン化亜鉛バッテリーは、電気エネルギーを貯蔵するためのデバイスとして開発された。従来のハロゲン化亜鉛バッテリー(例えば、亜鉛-臭素バッテリー)は、静止、即ち非流動性の臭化亜鉛水溶液中に配置された双極電極を用いた。ハロゲン化亜鉛バッテリー内で電流を充放電するプロセスは、一般に、ハロゲン化亜鉛電解質中の Zn^{2+}/Zn および X^-/X_2 (式中、Xはハロゲン(例えば、Cl、Br、またはI)である)のようなレドックス対の反応を通して実現される。

【0004】

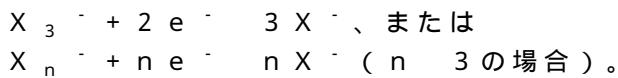
バッテリーに電流が充電されるとき、下記の化学反応が生じる：



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：



さらに、一部のバッテリーでは、ポリハライド反応がまた生じ得る。これらの例の一部は、下式によって記述される：



【0005】

上記にて示されたポリハライド反応は、同様のハロゲン、例えばBr₃同士の反応、および同様ではないハロゲン、例えばBr₂Clなどの混合ハロゲン同士の反応を含むことができる。

【0006】

これらのハロゲン化亜鉛蓄電バッテリーは、典型的には双極電気化学セル積層体に構成され、各電極が、水性亜鉛塩電解質中に配置されている。しかし、これらの蓄電バッテリーの性能は、水性電解質中に溶解した化学種の二次反応に起因して、非常に非効率的であった。例えば、溶液中では、元素状臭素が臭化物イオンと平衡して存在して、ポリ臭化物イオン

【数1】



(式中、m = 3、5、または7)を形成する。元素状臭素はまた蒸気圧が高く、これがバッテリー内で危険な圧力を促進させる。さらに、水性ハロゲン化亜鉛がイオン化されたとき、亜鉛イオンは、様々な錯イオンおよびイオン対として存在することができ、それがバッテリー内での亜鉛デンドライトの形成および自己放電の出現率の上昇を促進させる。バッテリー内の電解質の耐久性を改善するため、ハロゲン封鎖剤を添加する(例えば、第四級アンモニウム塩)が、これらの封鎖剤は溶解度が低く、多数回にわたる充電サイクルで電解質の安定性を低減させる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0007】

(発明の要旨)

本発明は、改善された安定性および耐久性を保有し、かつハロゲン化亜鉛バッテリー性能を改善する、再充電可能なハロゲン化亜鉛蓄電バッテリーで使用される水性電解質を提供する。一態様では、電解質は、約25wt%から約70wt%のZnBr₂；約5wt%から約50wt%の水；および1種または複数の第四級アンモニウム剤を含み、電解質は、約0.05wt%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。

【0008】

一部の実施形態では、電解質は、約1wt%から約15wt%のKBr；および約5wt%から約20wt%のKClをさらに含む。10

【0009】

一部の実施形態では、電解質は、約27wt%から約40wt%のZnBr₂を含む。例えば、電解質は、約28wt%から約37wt%のZnBr₂を含む。

【0010】

一部の実施形態では、電解質は、約1.5wt%から約7.5wt%のZnCl₂を含む。

【0011】

また、一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約45wt%の水を含む。例えば、電解質は、約35wt%から約41wt%の水を含む。20

【0012】

代替の実施形態では、電解質は、約2wt%から約10wt%のKBrを含む。例えば、電解質は、約7.3wt%から約9.2wt%のKBrを含む。

【0013】

また、一部の実施形態では、電解質は、約7wt%から約17wt%のKClを含む。

【0014】

一部の実施形態では、電解質は、約0.5wt%から約10wt%のグリムを含む。また、一部の実施形態では、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、電解質は、約2wt%から約4wt%のテトラグリムを含む。30

【0015】

一部の実施形態では、電解質は、DME-PEG、ジメチルエーテル、またはこれらの任意の組合せから選択される約0.5wt%から約2.5wt%のエーテルを含む。例えば、電解質はDME-PEGを含み、DME-PEGは約350amuから約3000amuの平均分子量を有する。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、一部の実施形態では、DME-PEGは、DME-PEG 2000、DME-PEG 1000、またはこれらの組合せである。他の場合、電解質は、約1wt%から約2wt%のDME-PEG 2000を含む。また、ある場合には、電解質は、約0.25wt%から約0.75wt%のDME-PEG 1000を含む。例えば、電解質は、約1wt%から約2wt%のDME-PEG 2000、および約0.25wt%から約0.75wt%のDME-PEG 1000を含む。

【0016】

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C₁~₄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-ブロパノール、イソ-ブロパノール、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。例えば、電解質は、約0.25wt%から約0.75wt%のtert-ブタノールを含む。

【0017】

10

20

30

40

50

一部の実施形態では、電解質は、約 0 . 5 w t % から約 5 w t % の C₁ ~ C₁₀ グリコールを含む。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、一部の実施形態では、電解質は、約 0 . 25 w t % から約 2 . 5 w t % のネオペンチルグリコールを含む。

【 0 0 1 8 】

一部の実施形態では、電解質は、約 0 . 05 w t % から約 20 w t % の 1 種または複数の第四級アンモニウム剤をさらに含む。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、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 - メチル - N - エチルモルホリニウム (MEMBr) 、臭化 1 - エチル - 1 - 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 1 - メチル - 1 - 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、臭化 1 - エチル - 4 - メチルピロリジニウム、臭化 1 - エチル - 2 - メチルピロリジニウム、臭化 1 - ブチル - 3 - メチルピロリジニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、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、第四級アンモニウム剤は、臭化 1 - エチル - 4 - メチルピロリジニウムまたは臭化 1 - エチル - 2 - メチルピロリジニウムの少なくとも 1 種を含む。ある場合には、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 (MEMBr) 、臭化 1 - エチル - 1 - メ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 1 - メチル - 1 - ブチルピロリジニウム、臭化 1 - エチル - 4 - メチルピロリジニウム、臭化 1 - エチル - 2 - メチルピロリジニウム、臭化 1 - ブチル - 3 - メチルピロリジニウム、臭化セチルトリメチルアンモニウム、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。

【 0 0 1 9 】

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、電解質の重量に対して約 3 . 5 w t % から約 4 . 5 w t % の臭化 1 - エチル - 4 - メチルピロリジニウムを含む。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、電解質の重量に対して約 1 w t % から約 7 w t % の臭化 1 - エチル - 2 - メチルピロリジニウムを含む。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、電解質の重量に対して約 1 . 5 w t % から約 2 . 5 w t % の臭化 1 - メチル - 1 - ブチルピロリジニウムを含む。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、電解質の重量に対して約 1 . 5 w t % から約 2 . 5 w t % の臭化 1 - ブチル - 3 - メチルピロリジニウムを含む。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、電解質の重量に対して約 1 . 5 w t % から約 5 w t % の臭化 1 - メチル - 1 - エチルモルホリニウムを含む。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、電解質の重量に対して約 0 . 5 w t % から約 1 . 5 w t % の臭化 N - メチル - N - エチルモルホリニウム (MEMBr) 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、電解質の重量に対して約 14 . 5 w t % から約 16 . 5 w t % の臭化 N - メチル - N - エチルピロリジニウムを含む。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、電解質の重量に対して約 2 w t % から約 3 w t % の臭化トリメチルプロピルアンモニウムを含む。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、電解質の重量に対

10

20

30

40

50

して約 2 w t % から約 8 w t % の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。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、電解質の重量に対して約 0.05 w t % から約 0.2 w t % の臭化セチルトリメチルアンモニウムを含む。

【0020】

また、他の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して、Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、またはFeから選択される 1 w t % 未満の 1種または複数の添加剤を含む。例えば、1種または複数の添加剤は、約 0.0008 w t % から約 0.0012 w t % の $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、約 0.0008 w t % から約 0.0012 w t % の In、およびこれらの組合せから選択される。

【0021】

一部の実施形態では、電解質は、酢酸、硝酸、およびクエン酸から選択される酸、または酸の共役塩基を含む。例えば、電解質は、電解質の重量に対して、約 0.3 w t % から約 0.6 w t % の酢酸を含む。別の例では、電解質は、電解質の重量に対して、約 0.12 w t % から約 0.08 w t % の硝酸を含む。また、一部の実施例では、電解質は、電解質の重量に対して、約 3.5 w t % から約 4.5 w t % のクエン酸を含む。代替の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して、約 3.5 w t % から約 4.5 w t % のクエン酸二水素カリウムを含む。

【0022】

他の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して約 0.05 w t % から約 0.75 w t % のクラウンエーテル（例えば、18クラウン6、15クラウン5、またはこれらの組合せ）を含む。ある場合には、電解質は、電解質の重量に対して約 0.15 w t % から約 0.5 w t % の 18-クラウン-6 を含む。他の場合、電解質は、電解質の重量に対して約 0.05 w t % から約 0.2 w t % の 15-クラウン-5 を含む。

【0023】

本発明の別の態様は、電解質の重量に対して、約 27 w t % から約 40 w t % の ZnBr_2 ；約 35 w t % から約 41 w t % の水；約 7.3 w t % から約 9.2 w t % の KBr ；約 7 w t % から約 17 w t % の KC1 ；約 0.3 w t % から約 0.6 w t % の酢酸；および約 2 w t % から約 8 w t % の臭化テトラエチルアンモニウムを含み、これらの重量パーセントが電解質の重量に対するものである、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。

【0024】

本発明の別の態様は、電解質の重量に対して、約 27 w t % から約 40 w t % の ZnBr_2 ；および約 1 w t % から約 10 w t % の臭化 1-エチル-4-メチルピリジニウム、または約 1 w t % から約 7 w t % の臭化 1-エチル-2-メチルピリジニウムを含む、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。

【0025】

本発明の別の態様は、電解質の重量に対して、約 27 w t % から約 40 w t % の ZnBr_2 ；および 5 ppm から約 15 ppm の In、Sn、または両方を含む、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。一部の実施形態では、電解質は、臭化 1-エチル-4-メチルピリジニウムをさらに含む。

【0026】

一部の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して約 0.05 w t % から約 0.2 w t % の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) をさらに含む。

【0027】

一部の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して約 3.5 w t % から約 4.5 w t % のクエン酸一水和物を含む。

【0028】

一部の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して約 3.5 w t % から約 4.5 w t % のクエン酸二水素カリウム一水和物を含む。

【0029】

10

20

30

40

50

本発明の別の態様は、電解質の重量に対して、約 27 wt %から約 40 wt %の ZnBr₂；約 35 wt %から約 41 wt %の水、約 7.3 wt %から約 9.2 wt %の KBr；約 7 wt %から約 17 wt %の KCl；約 0.15 wt %から約 0.5 wt %の 18-クラウン-6；および約 0.05 wt %から約 0.2 wt %の臭化セチルトリメチルアンモニウムを含み、重量パーセントが電解質の重量に対するものである、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。

【0030】

一部の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して約 2 wt %から約 8 wt %の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。

【0031】

一部の実施形態では、電解質は、電解質の重量に対して約 0.3 wt %から約 0.6 wt %の酢酸を含む。

【0032】

一部の実施形態では、電解質は、約 1 wt %から約 2 wt %の DME - PEG 2000 を含む。一部の実施形態では、電解質は、約 0.25 wt %から約 0.75 wt % の DME - PEG 1000 を含む。他の実施形態では、電解質は、約 1 wt %から約 2 wt % の DME - PEG 2000、および約 0.25 wt %から約 0.75 wt % の DME - PEG 1000 を含む。

【0033】

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、ZnBr₂、KBr、KCl、および 1 種または複数の第四級アンモニウム剤を水性条件下で混合して混合物を生成し、固形分が溶解するまでまたは混合物全体に均質に分布するまで混合物を攪拌することを含み、混合物が、約 27 wt %から約 40 wt % の ZnBr₂；約 7.3 wt %から約 9.2 wt % の KBr；約 7 wt %から約 17 wt % の KCl；約 0.05 wt %から約 0.2 wt % の 1 種または複数の第四級アンモニウム剤；および約 35 wt %から約 41 wt % の水を含む、方法を提供する。

【0034】

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】

【0035】

【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。

【0036】

【図 2】図 2 A および 2 B 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。

【0037】

【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。

【0038】

【図 4 A】図 4 A は、本発明の実施形態による双極電極の正面図を示す。

【0039】

【図 4 B】図 4 B 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。

【0040】

【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。

【0041】

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

【0042】

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

10

20

30

40

50

【0043】

【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。

【0044】

【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。

【0045】

【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ジ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。

10

【0046】

【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。

【0047】

【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。

【0048】

【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。

20

【0049】

【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面図を示す。

【0050】

【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。

【0051】

【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面斜視図である。

30

【0052】

【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。

【0053】

【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。

【0054】

【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。

40

【0055】

【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。

【0056】

【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。

【0057】

【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。

50

【0058】

【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。

【0059】

【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。

【0060】

【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。

10

【0061】

【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。

【0062】

【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。

20

【0063】

【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。

【0064】

【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。

30

【0065】

【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。

【0066】

【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。

【0067】

【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。

【0068】

【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。

40

【0069】

【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。

【0070】

【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。

【0071】

【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。

50

【0072】

【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。

【0073】

【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。

【0074】

【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。

【0075】

【図39】図39は、実施例5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バッテリー積層体に関する、サイクリックボルタンメトリー測定のプロットである。

10

【発明を実施するための形態】

【0076】

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。

【0077】

(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。

【0078】

I. 定義

20

【0079】

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でき可能なデバイスを指すのに、同義で使用される。

【0080】

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。

30

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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。

40

【0084】

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

50

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。

【0085】

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。

10

【0086】

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。

【0087】

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。

20

【0088】

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、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、過酸化物イオン、チオシアン酸イオン、シュウ酸イオン、水酸化物イオン、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。

30

【0089】

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。

【0090】

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 carbohydrides）、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。

40

【0091】

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。

【0092】

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 Zn^0 としても一

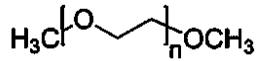
50

般に公知の元素の亜鉛を指す。

〔 0 0 9 3 〕

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-PAGE」は、構造

【化 1 】



(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。

〔 0 0 9 4 〕

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 CH_3OCH_3 を有する有機化合物を指す。

【 0 0 9 5 】

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。

〔 0 0 9 6 〕

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。

〔 0 0 9 7 〕

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個のヒドロキシリル(-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C₁~₁₀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(cetyl glycols)が含まれる。

【 0 0 9 8 】

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：

【化 2】

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

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。

[0 0 9 9]

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、 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。

【0100】

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。

10

【0101】

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(methylimidazolium)、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。

20

【0102】

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。

【0103】

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。

30

【0104】

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。

【0105】

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。

40

【0106】

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。

【0107】

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ます。アルキル基の例には、メチル、エチ

50

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。

【0108】

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、ナフタレン基、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よい。

10

20

30

40

【0109】

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。

【0110】

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。

【0111】

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。

20

30

40

50

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 (b i c y c l e) [2 . 2 . 1] ヘプタニル、またはビシクロ (b i c y c l e) [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。

【 0 1 1 2 】

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 - ジオキソラニル、1 , 4 - ジチアニル、1 , 3 - ジオキソラニル、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] チオフェンイル、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。

【 0 1 1 3 】

本明細書で使用される「ヘテロアリール」基は、4 から 15 員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 C ₄ ~ 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、3 H - 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、1 H - 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、キサンテン、チオキサンテン、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、フリル、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、4 H - 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。

【 0 1 1 4 】

I I . 電気化学セルおよびバッテリー積層体

【 0 1 1 5 】

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。

【 0 1 1 6 】

A . 双極電気化学セル

【 0 1 1 7 】

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

10

20

30

40

50

ハロゲン化亜鉛電解質を含む。

【0118】

1. 双極電極

【0119】

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 Zn^{2+} 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。

10

【0120】

a. 双極電極板

【0121】

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。これらの実施形態では、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212の少なくとも一部、背面214、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。

20

【0122】

本発明の双極電極板は、双極電極板の前面212上にリセス部215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212上にリセス部215を含む。これらの実施形態の一部では、リセス部215の周縁は、カソードアセンブリ202のカソードケージ216のフランジ220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215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202のカソードケージ216のフランジ220の最外縁の内部にある。これらの実施形態の部では、リセス部は、カソードアセンブリ202のカソードケージ216内に入れ子式に収納される炭素材料224の最外縁によって画定されてもよく、その結果、双極電極102が組み立てられたときに炭素材料224は少なくとも部分的に、双極電極板のリセス部215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212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。

30

【0123】

本発明の双極電極板は、板の周辺204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いてもよい。図2A～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206、210を、板の周辺204にまたはその付近に含む。

40

50

【0124】

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212の一部、背面214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いてもよい。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。

10

【0125】

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。

【0126】

b. カソードアセンブリ

【0127】

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202を含み、このカソードアセンブリは、カソードケージ216、炭素材料224、およびセパレーター222から形成される。

20

【0128】

i. カソードケージ

【0129】

カソードケージ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、カソードケージ216の正面図（図6A）および側面図（図6B）が示されている。カソードケージ216は、フランジ220を含む、長さX₁および幅Y₁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。一部の実現例では、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、カソードケージは、ケージ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。カソードケージ216は、長さX₂および幅Y₂によって画定されるポケット部218に対応した縮小区域を含む。したがって、X₁はX₂よりも大きく、Y₁はY₂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X₁ / X₂およびY₁ / Y₂の寸法および深さを決める。一部の実施形態では、X₂およびY₂によって画定された区域は、複数の穴227が形成されるエッチング区域を示す。長さX₁ / X₂および幅Y₁ / Y₂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。

30

【0130】

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、フランジから伸びている。カソードケージのポケット部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、カソードケージは、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。

40

【0131】

50

カソードケージは、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、カソードケージは、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、カソードケージは、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。

【0132】

一部の実施形態では、カソードケージ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ジ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ジ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。

10

【0133】

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ジ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、カソードケージ216は、X₁およびY₁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ー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、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ペークする。例えば、ペーク温度は約60分間約250°Fであってもよい。ペークサイクルの後、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、ペ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。

20

【0134】

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ジの屈曲および変形の存在下、カソードケージ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ジ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、カソードケージ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の間隔、および穴の直径は、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ジおよび双極電極をもたらす屈曲または変形の量に基づいて、カソードケージ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、カソードケージ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よい。一部の例では、列に沿って隣接する複数の穴22

30

40

50

7 の中心は、x 方向に約 0 . 0 6 7 c m ずつ間隔を空けて配置され、1 列おきに、y 方向に約 0 . 1 5 2 c m 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、カソードケージ 2 1 6 および双極電極板 2 0 8 、 2 0 8 ' または端子エンドプレート 3 0 2 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の間隔は、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の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。

【 0 1 3 5 】

一部の実施形態では、電極間（例えば、カソードケージ 2 1 6 と背面 2 1 4 または双極電極板 2 0 8 、 2 0 8 ' 、 3 0 2 の内面 3 1 8 との間）の間隔は、カソードケージのエッティング区域（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 7 B に示されるポケット部 2 1 8 の左下の境界を含むことができる。その後、複数の穴 2 2 7 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 2 2 7 の数は、カソードケージ 2 1 6 のポケット部 2 1 8 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 . 4 5 m m であり、公称穴面積が約 1 . 0 8 m m² である。一部の実現例では、エッティ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の間隔の計算は、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。

【 0 1 3 6 】

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 2 1 6 、および電極板 2 0 8 ' 、または端子エンドプレート 3 0 2 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 2 1 6 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 2 0 8 ' 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 1 0 2 のそれぞれ、カソードケージ 2 1 6 および電極板 2 0 8 ' または端子エンドプレート 3 0 2 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 y₀ 、 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 1 0 . 0 m m になるように、また電極板に関するデルタが約 0 m m 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 1 0 . 0 m m から下に至るように調整される。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

$$y_0 = - 1 . 5 7 8 7$$

$$a = 0 . 8 9 4 8$$

$$b = 2 . 4 9 2 0$$

$$c = - 0 . 1 2 6 8$$

$$d = - 0 . 9 1 3 2$$

カソードケージ

$$y_0 = 1 0 . 8 6 0 2$$

$$a = - 0 . 5 2 9 5$$

$$b = - 1 . 5 8 6 0$$

$$c = 0 . 0 8 1 4$$

$$d = 0 . 6 8 5 7$$

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

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 = 1 2 . 4 3 8 9

a = - 1 . 4 2 4 3

b = - 4 . 0 7 8

c = 0 . 2 0 8 2

d = 1 . 5 9 8 9

【 0 1 3 8 】

×およびyの穴の部位は、複数の穴 2 2 7 の間隔を計算するために方程式 [1] に入力される前に、エッティング区域によって正規化しなければならない。例えば、各×部位を、ポケット部 2 1 8 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×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、×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。一部の実現例では、方程式 [1] は、S y s t a l S o f t w a r e , I n c . がライセンスを保有する S i g m a P l o t (商標) ソフトウェアを使用して実行される。

【 0 1 3 9 】

一部の実現例では、各×およびyの部位での複数の穴 2 2 7 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_{公称} は、公称穴面積であり、かつ

S_{公称_最小} は、公称最小穴間隔である)。

【 0 1 4 0 】

一部の例では、公称穴面積は約 1 . 0 8 mm² であり、公称最小間隔は約 7 . 4 5 mm² 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、×およびyの穴の部位のそれと、 X_2 および Y_2 によって画定されたエッティ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 1 0 2 、 1 0 2 ' のそれと、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 1 0 2 、 1 0 2 ' のそれと、カソードケージ 2 1 6 に形成された複数の穴 2 2 7 に関する平均穴直径を利用することを含む。

【 0 1 4 1 】

図 1 0 および 1 1 は、x 軸 (図 1 0) および y 軸 (図 1 1) に対する、双極電極板 2 0 8 ' およびカソードケージ 2 1 6 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 1 0 0 0 の 2 0 個の双極電極 1 0 2 、 1 0 2 ' から得られた平均を示す。電極板 2 0 8 ' およびカソードケージ 2 1 6 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 1 0 mm になる

10

20

30

40

50

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。

【 0 1 4 2 】

i i . 炭素材料

【 0 1 4 3 】

炭素材料 224 は、双極電極板 208、208' の前面 212、212' と電気的連通してあり、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 wt % 未満（例えば、約 0.01 wt % から約 30 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 %）。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 4 】

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ジ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いてもよい。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いてもよい。

【 0 1 4 5 】

i i i . セパレーター

【 0 1 4 6 】

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、カソードケージ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できる。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 ~ 2000 m² / g）を持つ Zorflex (登録商標) FM10 ACC 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。

【 0 1 4 7 】

一部の実施形態では、セパレーター 222 が、カソードケージ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ジ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ジ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。

【0148】

2. 端子アセンブリ

【0149】

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との電気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、端子壁に電気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気的に接続するように動作可能な銅板を含んでいてもよい。

10

【0150】

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気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区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亜鉛金属の層を形成する、その内面上の区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。

20

【0151】

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されている。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。

30

【0152】

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D1に実質的に等

40

50

しいリムの長半径 R_{M_A} 」を示し；図13は、リムの短半径 $R_{M_I N}$ 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。

【0153】

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。

【0154】

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橢円形である。

10

【0155】

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。

【0156】

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。

20

【0157】

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、導電性カップ形状部材、端子エンドプレート、任意選択のフレーム部材114、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202および双極電極板208を含む、端子アセンブリを示す。図17および23を参照すると、一部の実施形態では、フレーム部材114は、第1の面614および第2の面616を含み、第1の面は、導電性カップ形状部材312の反対側で端子エンドプレート302の内面318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202に対向し、双極電極は、フレーム部材の第2の面616に固定された前面212を含んだ双極電極板208を含み；カソードアセンブリ202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322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4B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202は、カソードケージ216、セパレーター222、および双極電極板の前面212、212'上に据えられた炭素材料224を含む。

30

【0158】

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302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。

40

【0159】

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。

【0160】

50

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、電気的に伝導性である。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、黒鉛入りシリコーン、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。

【0161】

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。

10

【0162】

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。

【0163】

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。

【0164】

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328（図15）を含む。

20

【0165】

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】

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

$$V_D \approx V_B \quad \text{式 2}$$

$$V_F \approx V_G \quad \text{式 3}$$

30

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

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

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AMIN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、電気的に活性な領域322の対向する周縁を特定する。

40

【0166】

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、 V_{G-D} は、FからBまでの電圧、 V_{F-B} にほぼ等しく、HからGまでの電圧、 V_{H-G} は、FからHまでの電圧、 V_{F-H} にほぼ等しく、 V_{G-D} および V_{F-B} は、 V_{H-G} および V_{F-H} よりも実質的に大きい。また、電圧 V_{G-D} および V_{F-B} は、BからCまでの電圧、 V_{B-C} 、およびDからCまでの電圧、 V_{D-C} よりも実質的に大きい。

【0167】

50

G から D までおよび F から B までの電圧、即ち V_{G-D} および V_{F-B} は、H から G までおよび F から H までの電圧、即ち V_{H-G} および V_{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。

【0168】

3. ハロゲン化亜鉛電解質

【0169】

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：

$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$$

10

【0170】

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。

20

【0171】

本発明の一態様は、約 30 wt % から約 40 wt % の $ZnBr_2$ ；約 5 wt % から約 15 wt % の KBr ；約 5 wt % から約 15 wt % 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 0.5 wt % から約 10 wt % 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。

20

【0172】

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

30

【0173】

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

30

【0174】

一部の実施形態では、電解質は、約 0.5 wt % から約 10 wt %（例えば、約 1 wt % から約 7.5 wt %）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 1 wt % から約 5 wt % のテトラグリムを含む。

40

【0175】

一部の実施形態では、電解質は、約 0.05 wt % から約 4 wt %（例えば、約 0.1 wt % から約 1 wt %）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-P EG、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。

【0176】

一部の実施形態では、電解質は、約 0.5 wt % から約 2.5 wt %（例えば、約 1 wt % から約 2.25 wt %）の DME-P EG またはジメチルエーテルをさらに含む。一部の例では、DME-P EG は、約 350 amu から約 3000 amu の平均分子量（例

50

えば、数平均分子量 M_n) を有する。他の例では、D M E - P E G は、約 1 2 0 0 a m u から約 3 0 0 0 a m u の平均分子量を有する。また、一部の例では、電解質は、約 5 w t % から約 1 0 w t % の D M E - P E G をさらに含み、D M E - P E G は、約 1 5 0 0 a m u から約 2 5 0 0 a m u (例えば、約 2 0 0 0 a m u) の平均分子量 (例えば、数平均分子量 M_n) を有する。

【 0 1 7 7 】

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 1 8 - クラウン - 6 である。例えば、クラウンエーテルは 1 5 - クラウン - 5 である。例えば、クラウンエーテルは 1 2 - クラウン - 4 である。

【 0 1 7 8 】

一部の実施形態では、電解質は、約 0 . 1 w t % から約 1 . 0 w t % 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 $C_{1 \sim 4}$ 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 . 2 5 w t % から約 0 . 7 5 w t % の tert - ブタノールをさらに含む。

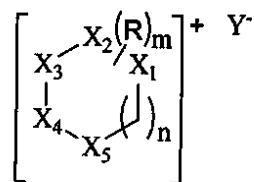
【 0 1 7 9 】

一部の実施形態では、電解質は、約 0 . 2 5 w t % から約 5 w t % (例えば、約 0 . 5 w t % から約 4 w t %) の $C_{1 \sim 10}$ グリコールをさらに含む。一部の例では、電解質は、約 0 . 2 5 w t % から約 5 w t % (例えば、約 0 . 5 w t % から約 4 w t %) 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 . 2 5 w t % から約 2 . 5 w t % のネオペンチルグリコールをさらに含む。

【 0 1 8 0 】

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 】

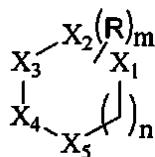


式 I

の塩であり、

式中、

【 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

10

20

30

40

50

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；

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、-CN、-NO₂、-OQ₂、-S(O)₂Q₂、-S(O)₂N(Q₂)₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、-C(O)N(Q₂)₂、-C(O)N(Q₂)(OQ₂)、-N(Q₂)C(O)Q₂、-N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂、-N(Q₂)C(O)OQ₂、-N(Q₂)S(O)₂Q₂、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、NO₂、CF₃、OCF₃、OH、-S(O)₂(C_{1～6}アルキル)、-N(C_{1～6}アルキル)₂、-COO(C_{1～6}アルキル)、-C(O)(C_{1～6}アルキル)、-O(C_{1～6}アルキル)、または任意選択でハロ、オキソ、-CN、-NO₂、-CF₃、-OCF₃、-OH、-SH、-S(O)₂H、-NH₂、もしくは-COOH から選択される 1～3 個の置換基で置換された C_{1～6}アルキルであり；

m は、0、1、2、3、4、または 5 であり；

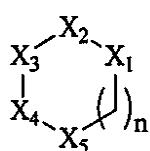
n は、0、1、または 2 であり；かつ

Y はアニオンである。

【0181】

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】

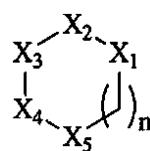


は、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピペラジン、ピペリジン、モルホリン、1,3-オキサジナン(1,3-oxazinanone)、1,2-オキサジナン、ピロリジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,3,4-オキサトリアゾール、1,2,3,5-オキサトリアゾール、1,2,4,5-オキサトリアゾール、およびテトラゾールから選択される。

【0182】

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、

10

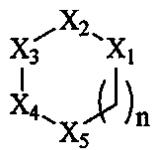
20

30

40

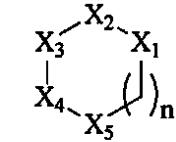
50

【化10】



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】



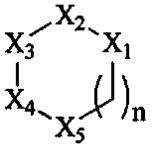
10

はピリジンである。

【0183】

一実施形態では、

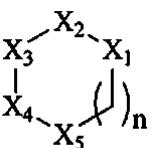
【化12】



20

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、

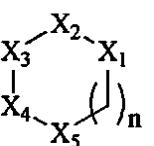
【化13】



30

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、

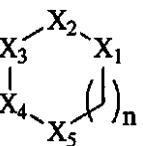
【化14】



40

はピペリジンである。一実施形態では、

【化15】

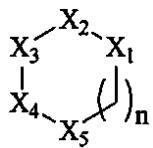


はモルホリンである。

【0184】

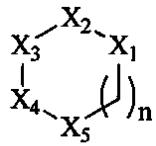
一実施形態では、

【化16】



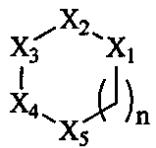
は、ピロリジン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、1, 2, 3-オキサジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3, 4-オキサトリアゾール、1, 2, 3, 5-オキサトリアゾール、1, 2, 4, 5-オキサトリアゾール、およびテトラゾールから選択される。別の実施形態では、

【化17】



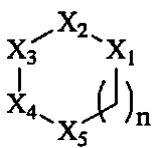
は、ピロール、ピラゾール、およびイミダゾールから選択される。一実施形態では、

【化18】



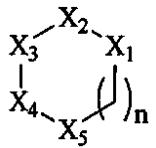
はピロールである。一実施形態では、

【化19】



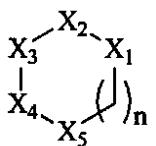
はピラゾールである。一実施形態では、

【化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。

【0185】

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。

【0186】

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

10

20

30

40

50

は、独立してかつ任意選択で、ハロ、-CN、-NO₂、-OQ₂、-S(O)₂Q₂、-S(O)₂N(Q₂)₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、-C(O)N(Q₂)₂、-C(O)N(Q₂)(OQ₂)、-N(Q₂)C(O)Q₂、-N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂、-N(Q₂)C(O)OQ₂、-N(Q₂)S(O)₂Q₂、または1～3個のQ₃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、-NO₂、-OQ₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、または-C(O)N(Q₂)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、-NO₂、-OQ₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、または-C(O)N(Q₂)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、-NO₂、-N(Q₂)₂、または-C(O)N(Q₂)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。

10

【0187】

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。

20

【0188】

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。

30

【0189】

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、シアノ化物イオン、アミドイオン、シアノ酸イオン、過酸化物イオン、チオシアノ酸イオン、シウ酸イオン、水酸化物イオン、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、シアノ化物イオン、および水酸化物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。

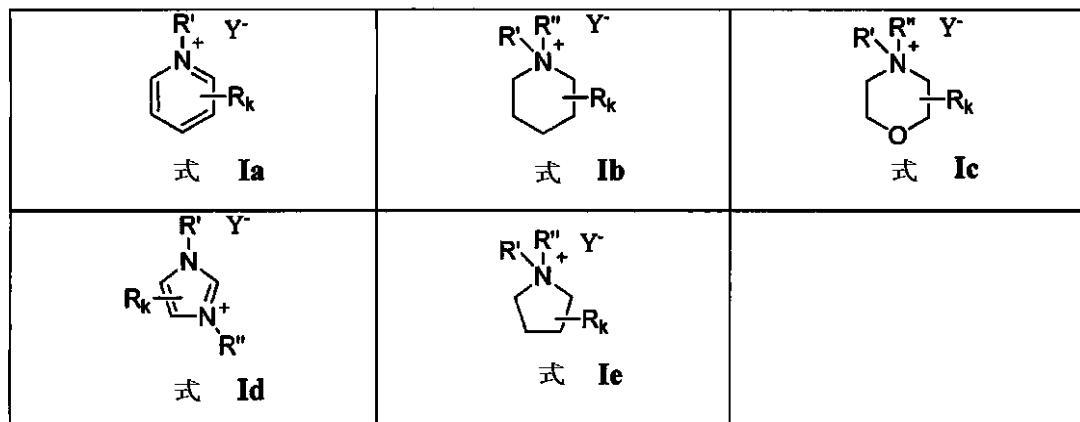
40

50

【0190】

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】



10

20

30

40

50

の塩であり、

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、-CN、-NO₂、-OQ₂、-S(O)₂Q₂、-S(O)₂N(Q₂)₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、-C(O)N(Q₂)₂、-C(O)N(Q₂)(OQ₂)、-N(Q₂)C(O)Q₂、-N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂、-N(Q₂)C(O)OQ₂、-N(Q₂)S(O)₂Q₂、または1~3個のQ₃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Q₂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Q₃置換基で置換されており；

各Q₃は、独立して、ハロ、オキソ、CN、NO₂、CF₃、OCF₃、OH、-S(O)₂(C_{1~6}アルキル)、-N(C_{1~6}アルキル)₂、-COO(C_{1~6}アルキル)、-C(O)(C_{1~6}アルキル)、-O(C_{1~6}アルキル)、または任意選択でハロ、オキソ、-CN、-NO₂、-CF₃、-OCF₃、-OH、-SH、-S(O)₂H、-NH₂、もしくは-COOHから選択される1~3個の置換基で置換されたC_{1~6}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。

【0191】

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、-CN、-NO₂、-OQ₂、-S(O)₂Q₂、-S(O)₂N(Q₂)₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、-C(O)N(Q₂)₂、-C(O)N(Q₂)(OQ₂)、-N(Q₂)C(O)Q₂、-N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂、-N(Q₂)S(O)₂Q₂、または1~3個のQ₃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、-CN、-NO₂、-OQ₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、または-C(O)N(Q₂)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、-CN、-NO₂、-OQ₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂、または-C(O)N(Q₂)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、-CN、-NO₂、-N(Q₂)₂、または-C(O)N(Q₂)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。

【0192】

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。

10

【0193】

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、シアノ化物イオン、アミドイオン、シアノ酸イオン、過酸化物イオン、チオシアノ酸イオン、シウ酸イオン、水酸化物イオン、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、シアノ化物イオン、および水酸化物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。

20

【0194】

式Ia～Ie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。

30

【0195】

式Ia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。

40

【0196】

一実施形態では、式Ia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。

【0197】

式Ib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。

【0198】

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

【0199】

50

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。

【0200】

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。

【0201】

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。

【0202】

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。

【0203】

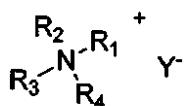
式 I e の一部の実施形態では、R、R'、およびR"の各々は独立してメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、およびヘキシルから選択される。別の実施形態では、kは0であり、R'およびR"の各々は、独立して、ヘテロシクロアルキルまたはハロによって任意選択で置換されたアルキルである。さらなる実施形態では、kは0であり、R'およびR"の各々は、独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-クロロエチル(2-chloroethyl)、または3-(N-メチルピロリジニウム)プロピルから選択される。

【0204】

一実施形態では、式 I e 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。

【0205】

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】



(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、

10

20

30

40

50

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%の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。10

【0206】

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。20

【0207】

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 - 1 - プロピルピリジニウム、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。30

【0208】

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1wt%から約5wt% (例えば、約1.5wt%から約4wt%) 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。40

【0209】

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

50

ルアンモニウム (C T A B) を含む。例えば、電解質は、約 0.01 w t % から約 1 w t % (例えば、約 0.05 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。

【0210】

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。

10

【0211】

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つ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。

【0212】

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、1 w t % 未満さらに含む。例えば、電解質は、Sn および In を 1 w t % 未満含む。

20

【0213】

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

【0214】

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。

【0215】

一部の実施形態では、電解質は、約 0.1 w t % から約 2 w t % (例えば、約 0.3 w t % から約 1 w t %) の酢酸をさらに含む。代替の実施形態では、電解質は、約 0.1 w t % から約 2 w t % 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。

30

【0216】

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

【0217】

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

40

【0218】

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ニ酸ナトリウム、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、acquavio

50

nイオノマー、酪酸ナトリウム、メラミン、セバシン酸 (s e b a i c a c i d)、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。

【0219】

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。

10

【0220】

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。

20

【0221】

本発明の別の態様は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂と、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。

20

【0222】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

30

【0223】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

30

【0224】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

40

【0225】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

【0226】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；約5wt%

50

t %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。

【0227】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

【0228】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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-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。

【0229】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

【0230】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

【0231】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

【0232】

一部の実施形態では、電解質は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；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。

【0233】

電解質を調製する方法

【0234】

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

10

20

20

30

40

50

する方法であって、ZnBr₂、KBr、KC1；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ZnBr₂；約4wt%から約12wt%のKBr；約4wt%から約12wt%のKC1；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。

【0235】

あるいは、混合物は、約30wt%から約40wt%のZnBr₂；約8wt%から約12wt%のKBr；約8wt%から約14wt%のKC1；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。

10

【0236】

一部の実現例では、混合物は、約32wt%から約36wt%のZnBr₂を含む。

【0237】

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。

【0238】

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%）の塩化カリウム（KC1）を含む。一部の実現例では、混合物は、約8wt%から約14wt%の塩化カリウム（KC1）を含む。一部の実現例では、混合物は、約11wt%から約14wt%の塩化カリウム（KC1）を含む。

20

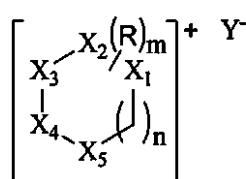
【0239】

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

【0240】

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、本明細書に記述される式I

【化24】



式 I

30

の塩である。

【0241】

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は、ハロゲン化アンモニウム（例えば、NH₄Br、NH₄C1、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。他の実現例では、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

40

50

ロリジニウム、臭化N₂N,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-ヘキシリピロリジニウム、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。また、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、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0.25wt%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%の臭化テトラエチルアンモニウムを含む。

10

【0242】

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、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。

20

【0243】

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-ヘキシリイミダゾリウム、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-ヘキシリピリジニウム、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、臭化ヘキシリ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。

30

【0244】

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。

40

【0245】

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

50

。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。

【 0 2 4 6 】

一部の実現例は、追加として、グリムと $ZnBr_2$ および他の成分 (例えば、 KBr 、 KCl 、第四級アンモニウム剤、および水) とを混合することを含み、混合物は、約 0 . 5 w t % から約 1 0 w t % (例えば、約 1 w t % から約 7 . 5 w t %) 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 1 w t % から約 5 w t % のテトラグリムを含む。 10

【 0 2 4 7 】

一部の実現例は、追加として、 DME - PEG 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、および / またはグリム) とを混合して、約 0 . 5 w t % から約 2 . 5 w t % (例えば、約 1 w t % から約 2 . 2 5 w t %) 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 3 5 0 a m u から約 3 0 0 0 a m u 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 1 2 0 0 a m u から約 3 0 0 0 a m u 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 5 w t % から約 1 0 w t % の DME - PEG をさらに含み、 DME - PEG は、約 1 5 0 0 a m u から約 2 5 0 0 a m u (例えば、約 2 0 0 0 a m u) の平均分子量 (例えば、数平均分子量 M_n) を有する。 20

【 0 2 4 8 】

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 . 0 5 w t % から約 4 w t % 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 1 8 - クラウン - 6 または 1 5 - クラウン - 5 を含む。一部の例では、混合物は、約 0 . 1 w t % から約 1 w t % のクラウンエーテルを含む。

【 0 2 4 9 】

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 . 1 w t % から約 1 . 0 w t % 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_{1-4} 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 . 2 5 w t % から約 0 . 7 5 w t % の tert - ブタノールをさらに含む。 30

【 0 2 5 0 】

一部の実現例は、追加として、 C_{1-10} 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 . 2 5 w t % から約 5 w t % (例えば、約 0 . 5 w t % から約 4 w t %) の C_{1-10} 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 . 2 5 w t % から約 2 . 5 w t % のネオペンチルグリコールをさらに含む。 40

【 0 2 5 1 】

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 、 50

アルコール、および／またはC₁～C₁₀グリコール）とを混合することを含み、混合物は、S_n、I_n、G_a、A₁、T₁、B_i、P_b、S_b、A_g、M_n、またはF_e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、S_nおよびI_nを1wt%未満含む。

【0252】

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。

【0253】

一部の実現例は、追加として、酢酸と、ZnBr₂および他の成分（例えば、KBr、KC1、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。
10

【0254】

一部の実現例は、追加として、クエン酸一水和物と、ZnBr₂および他の成分（例えば、KBr、KC1、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。

【0255】

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、ZnBr₂および他の成分（例えば、KBr、KC1、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。
20

【0256】

一部の実現例では、ZnBr₂、KBr、KC1、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から約30の温度（例えば、室温）で混合する。

【0257】

一部の実現例では、ZnBr₂、KBr、KC1；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）。

【0258】

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。
30

【0259】

B. バッテリー積層体

【0260】

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。
40

【0261】

1. フレーム部材

【0262】

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。

【0263】

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

10

20

30

40

50

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。

【0264】

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。

10

【0265】

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、o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。

20

【0266】

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、カソードケージの実質的に平らな表面(例えば、カソードケージのポケット部)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、カソードケージ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。

30

【0267】

各フレーム部材は、難燃性ポリプロピレン纖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ジを有する、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。

40

【0268】

2. 圧縮板

【0269】

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

50

ツ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。

【0270】

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。

【0271】

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508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気的に接続する接続/電力ケーブルを受容し経由するように動作可能な、1つまたは複数のチャネル510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。

【0272】

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。

【0273】

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108および/または座金106、110)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。

【0274】

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112が内部を経て配置されるときに同じ略中心を共有する。

【0275】

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114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の電極板を有し；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

10

20

30

40

50

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。

【0276】

図19および20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1000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104を含んでおり、各端子アセンブリは、端子壁312、側壁304、および側壁によって端子壁から離間されたリム306を含む導電性カップ形状部材310；ならびに端子壁と同一平面にある外面および内面316、318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302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觸するときに、対応する端子308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12～17を参照して既に述べた端子アセンブリ104に対応する。一部の実施形態では、バッテリー積層体1000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102、102'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114を含む。

10

【0277】

図20は、図19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／外部面は、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。

20

【0278】

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。

30

【0279】

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。

40

【0280】

一部の実施形態では、各端子壁は、対応する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。

【0281】

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。

【0282】

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。

【0283】

50

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。

【0284】

一部の実施形態では、各リムは、対応する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。

【0285】

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。

【0286】

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。

【0287】

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つの外部面はチタンを含む。

【0288】

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。

【0289】

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】

【0290】

I V . 実施例

【0291】

(実施例1A)

電解質の配合

【0292】

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。

【0293】

10

20

30

【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
(冰)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
臭化トリエチル-N-メトキシメチルアンモニウム	Hangzhou Yanshan Chemical Co.,Ltd.
臭化トリメチルプロピル(propyl)アンモニウム	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
臭化トリエチルメチルアンモニウム	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
臭化ヘキシリルトリメチルアンモニウム	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO
塩化クロロエチルアンモニウム	Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO

10

【0294】

本発明の電解質を、下記の通り配合した：

【0295】

【表2】

表2:電解質番号1-1配合物(ベース配合物)。

20

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

30

【0296】

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。

【0297】

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。

【0298】

40

【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

10

20

30

40

【0299】

【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

【0300】

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。

【0301】

【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

10

20

【0302】

【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

30

40

【0303】

【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

10

20

【0304】

【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

30

40

【0305】

【表9】

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

10

20

【0306】

【表10】

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

30

40

【0307】

【表11】

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

10

20

30

40

【0308】

【表12】

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

【0309】

【表13】

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

10

20

【0310】

【表14】

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

30

40

【0311】

【表15】

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

10

20

40

【0 3 1 2】

【表16】

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

30

50

50

【0313】

【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

【0314】

【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

【0315】

【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

【0316】

【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

【0317】

【表 21】

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

10

20

30

【0 3 1 8】

【表22】

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

30

【0319】

【表23】

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

40

【0320】

【表24】

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

50

50

【0 3 2 1】

【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 2 2】

【表26】

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

【0323】

【表27】

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

【0324】

【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

【0325】

【表 29】

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
プロピオノン酸	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

【0326】

【表 30】

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 2 7】

【表31】

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

30

【0328】

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32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、60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Br₂還元に関するTafe1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

【0329】

pH安定性実験

【0330】

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ついて行って、60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かについて決定した。

40

【0331】

上記配合物中、ZnBr₂、脱イオン水(di水)、KBr、およびKClを、500mLのフラスコに添加し、全ての塩が溶解するまで(約30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)、DME-PEG(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、塩化スズニ水和物(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。

【0332】

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。

【0333】

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 のオーブン内に 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、オーブ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

【0334】

電力実験

【0335】

臭素がスパイクされた電解質のそれを、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

【0336】

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。

【0337】

安定性実験および電力実験の結果を、図 32 ~ 34 に提示する。

【0338】

(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

【0339】

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ジの幅は、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、カソードケージ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。カソードケージ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、カソードケージ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ジ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。

【0340】

セルサイクル動作中、セルは 750 mAh の容量まで充電され、20 mA / cm² で放電した。この試験の結果を図 35 ~ 38 に提示する。

【0341】

(実施例 2)

電解質番号 2 - 1

【0342】

双極静止（非流動）セル試験：

【0343】

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。

【0344】

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ジに付加した。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

10

20

30

40

50

約 8 . 3 7 5 c m 、厚さ約 0 . 0 0 5 c m) に形成した。カソードケージは、ポケット部の縮小表面領域 (長さ約 5 . 1 8 7 c m 、幅約 1 1 . 9 5 2 c m) 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ジの幅は、全長約 5 . 7 3 c m および全幅約 1 2 . 4 9 5 c m 、およびポケット深さ約 0 . 1 5 7 c m が得られた。調節された穴のパターンを、酸で化学的にエッティングして、カソードケージ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 . 0 6 5 c m ずつ間隔を空けて配置し、1列おきに、y 方向に約 0 . 1 5 2 c m ずつ間隔を空けて配置した。カソードケージ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 . 6 9 4 c m オフセットし、かつ電極板の側縁のそれぞれから約 0 . 5 0 2 c m 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、カソードケージのフランジに沿って電極板にレーザー溶接した。

10

【 0 3 4 5 】

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 3 0 個のフレーム部材を必要とした。3 0 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 6 0 6 1 - T 6 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 3 0 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満させた。

20

【 0 3 4 6 】

対照電解質番号 1 :

30

【 0 3 4 7 】

対照電解質番号 1 の配合物は、米国特許第 4 , 4 8 2 , 6 1 4 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 :

【 0 3 4 8 】

【 表 3 2 】

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

【 0 3 4 9 】

50

对照電解質番号2：

【0350】

对照電解質番号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を基にした。对照電解質番号2は、下記の通り配合した：

【0351】

【表33】

表33:对照電解質番号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(methyl)-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

【0352】

電解質配合物2-1：

【0353】

本発明の電解質を、下記の通り配合した：

【0354】

10

20

30

【表34】

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

30

40

【0355】

この電解質に関するpHを、濃HBrで3に調整した。

【0356】

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38.0Vで充電し、15分または100mA未満で停止した。充電は+7.16Amp定電流で継続し、58.5Vまたは30Ahの全蓄積電荷で停止した。セルを-8.0A定電流で放電し、33Vで停止した。

【0357】

結果：

【0358】

図28、29A、および29Bを参照すると、充電サイクル数の関数としてのバッテリ-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。

【0359】

（実施例3）

カソードケージの穴のパターン

【0360】

陰性対照 - 2つの乾式試験セルを、実施例1B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ジは、調節されていない一連の穴をカソードケージのポケット部上に保有していた。乾式試験セルに、対照電解質番号1を充満させ、充電した。

【0361】

試験セル - 3つの乾式試験セルを、カソードケージ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。

【0362】

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ジ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ジ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ジ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

【0363】

(実施例 4)

バッテリー積層体の性能

【0364】

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 1 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。

20

【0365】

(実施例 5)

電解質中の臭化アルキルアンモニウム

【0366】

下記の電解質を、下記の通り配合した：

【0367】

【表 35】

表 35: 電解質番号 5-1 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
塩化クロロ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	0.1	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

30

40

50

【0 3 6 8】

【表 3 6】

表 36:電解質番号 5-2 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.73
水	95	38.82
KBr	21	8.58
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
臭化テトラエチルアンモニウム	6.0	2.45
臭化トリメチルプロピルアンモニウム	6.0	2.45
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244.71	約100.00

10

20

【0 3 6 9】

【表 3 7】

表 37:電解質番号 5-3 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.73
水	95	38.82
KBr	21	8.58
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
臭化テトラエチルアンモニウム	6.0	2.45
臭化トリエチルメチルアンモニウム	6.0	2.45
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 244.71	約 100.00

10

20

【0 3 7 0】

【表 3 8】

表 38:電解質番号 5-4 配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.73
水	95	38.82
KBr	21	8.58
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
臭化テトラエチルアンモニウム	6.0	2.45
臭化ヘキシルトリメチルアンモニウム	6.0	2.45
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244.71	約100.00

10

20

30

【0 3 7 1】

【表39】

表39:電解質番号5-5配合物。

成分	量(g)	Wt %
ZnBr ₂	85	34.73
水	95	38.82
KBr	21	8.58
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
臭化テトラエチルアンモニウム	6.0	2.45
臭化トリエチル-N-メトキシメチルアンモニウム	6.0	2.45
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244.71	約100.00

10

20

30

40

【0372】

この実施例における溶液のそれぞれを、実施例2に記述されるよう乾式にバッテリー積層体にロードした。

【0373】

試験積層体のそれぞれに、最初に定電圧38.0Vで充電し、15分または100mA未満で停止した。充電は+7.16Amp定電流で継続し、58.5Vまたは30Ahの全蓄積電荷で停止した。セルを-8.0A定電流で放電し、33Vで停止した。

【0374】

試験積層体のそれぞれに関するサイクリックボルタンメトリーのプロットを、図39に提示する。

他の実施形態

【0375】

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。

【図 1】

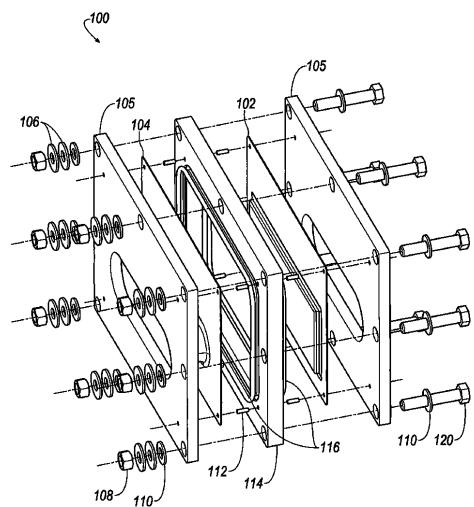


FIG. 1

【図 2 A】

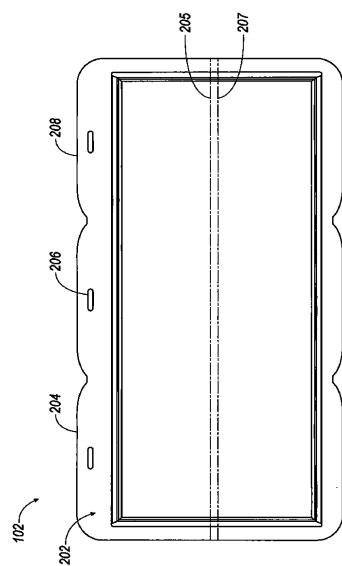


FIG. 2A

【図 2 B】

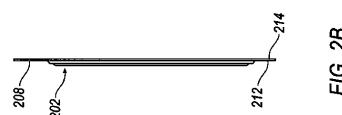


FIG. 2B

【図 3】

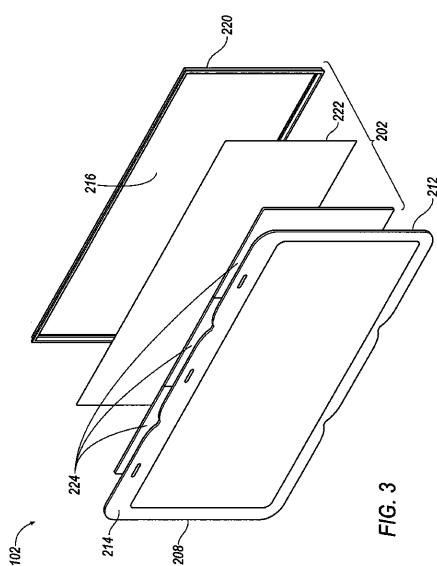


FIG. 3

【図 4 A】

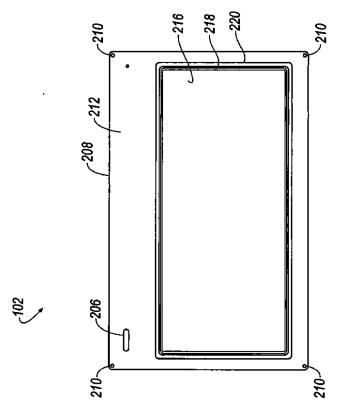


FIG. 4A

【図 4 B】

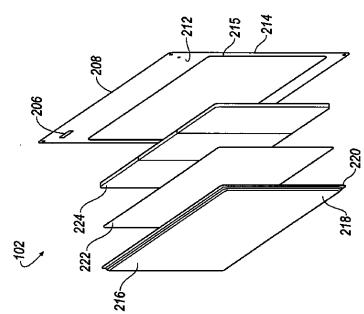


FIG. 4B

【図 5】

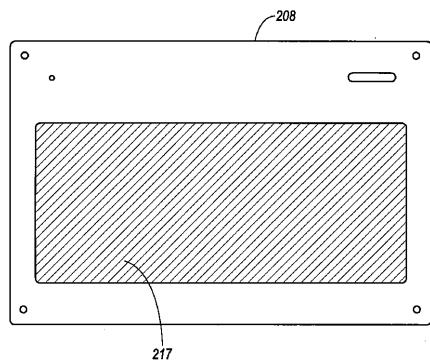


FIG. 5

【図 6 A】

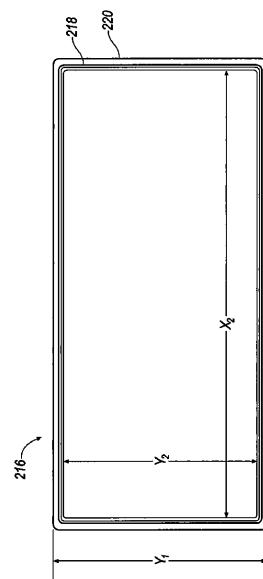


FIG. 6A

【図 6 B】

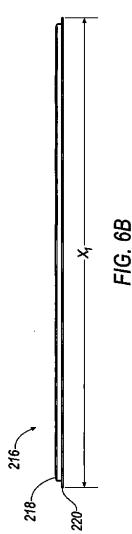


FIG. 6B

【図 7 A】

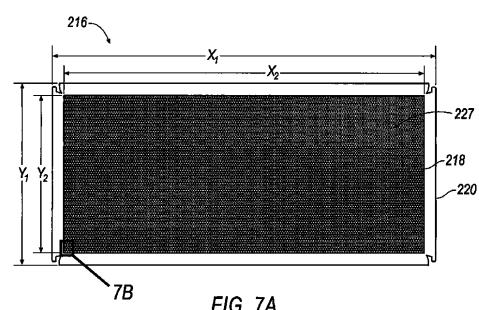


FIG. 7A

【図 7 B】

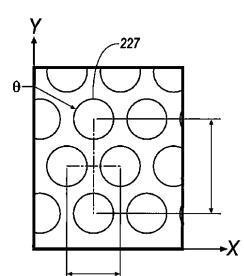


FIG. 7B

【図 8】

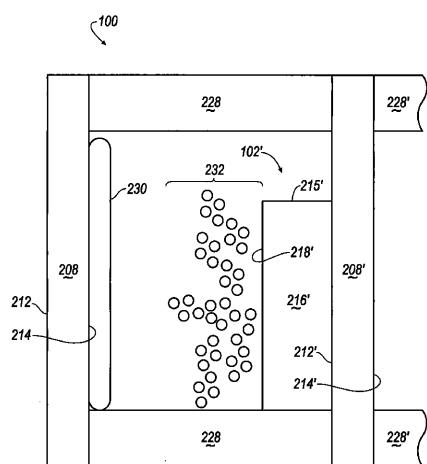


FIG. 8

【図 9】

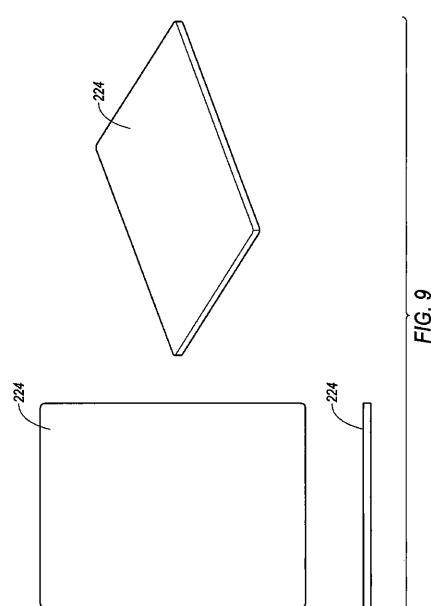


FIG. 9

【図 10】

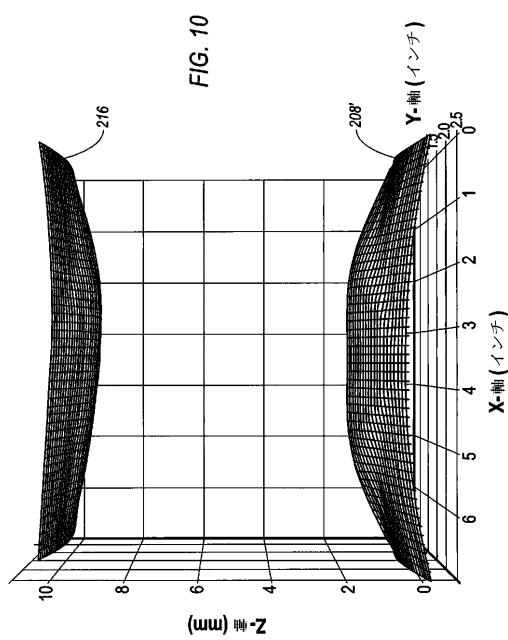


FIG. 10

【図 11】

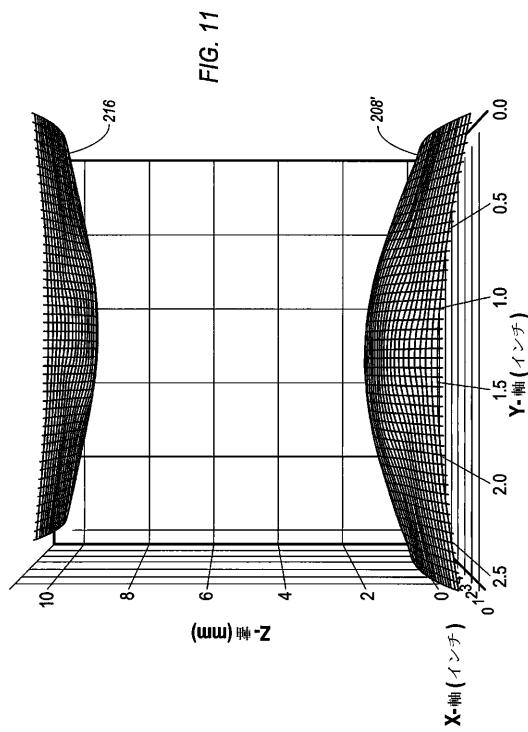


FIG. 11

【 図 1 2 】

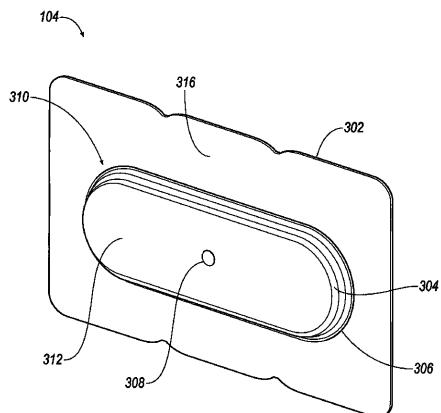


FIG. 12

【 図 1 3 】

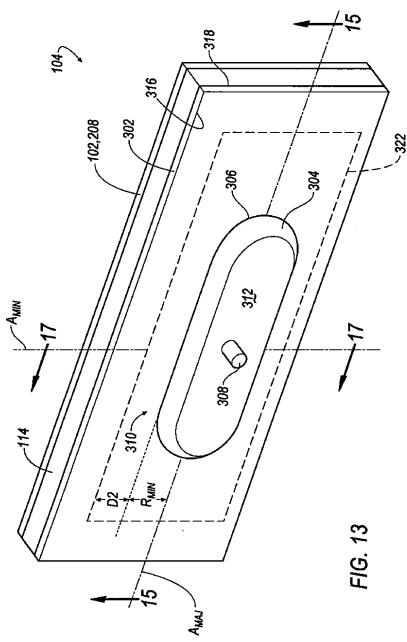


FIG. 13

【 図 1 4 】

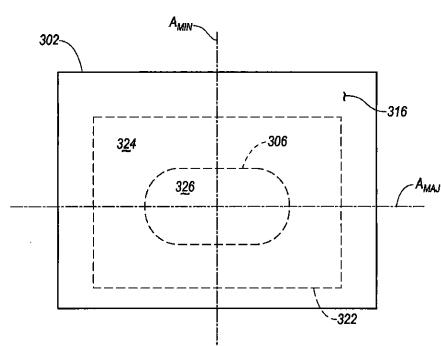


FIG. 14

【 図 15 】

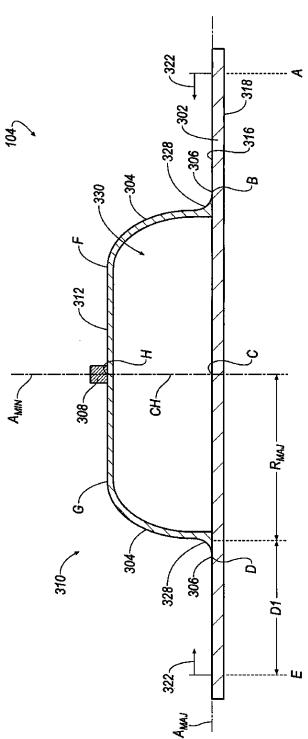


FIG. 15

【図 16】

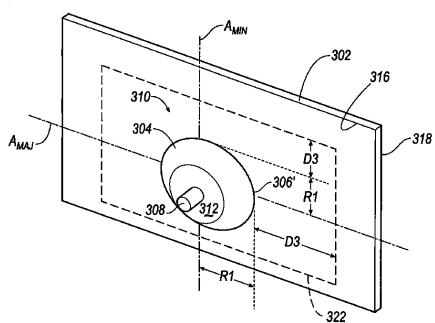


FIG. 16

【図 18】

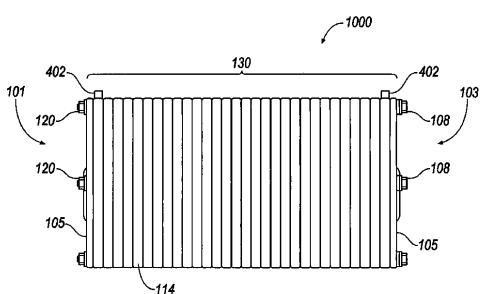


FIG. 18

【図 17】

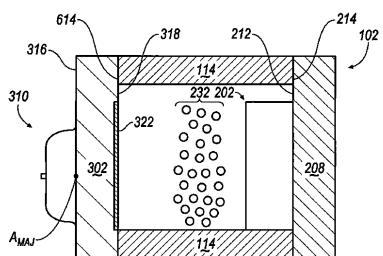


FIG. 17

【図 19】

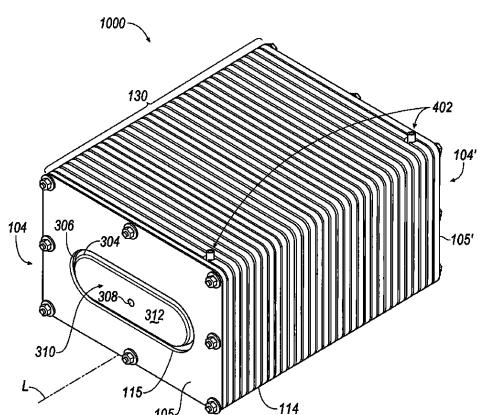
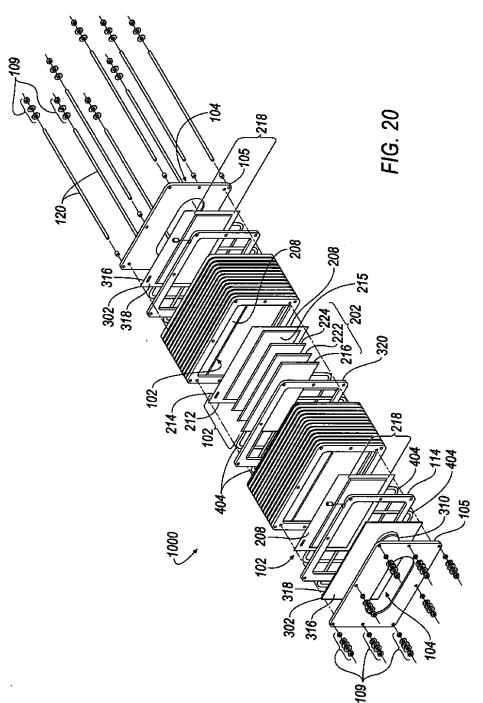


FIG. 19

【図 20】



【図 2 1】

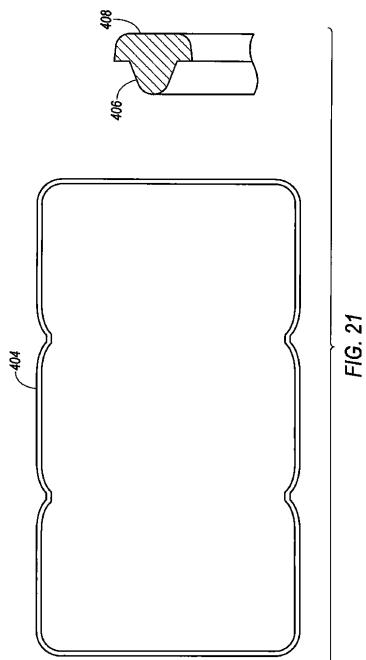


FIG. 21

【図 2 2】

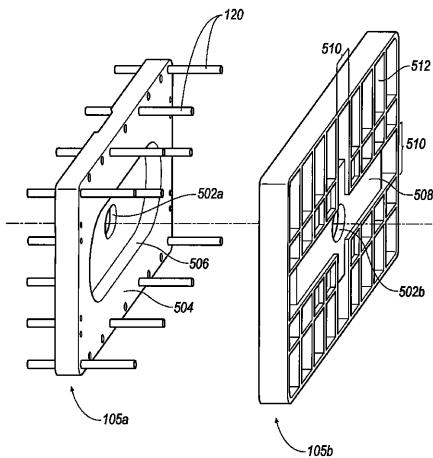


FIG. 22

【図 2 3】

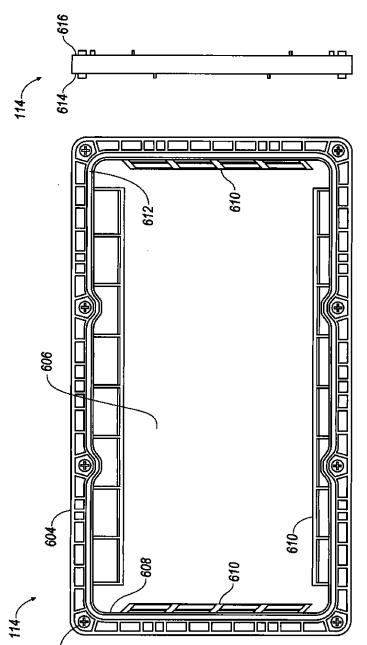


FIG. 23

【図 2 4】

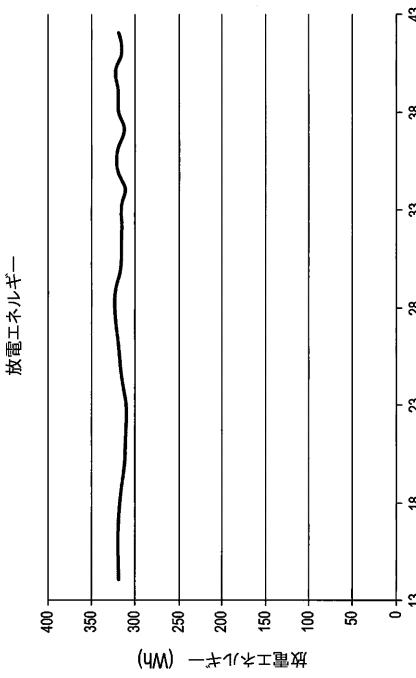


FIG. 24

【図 25】

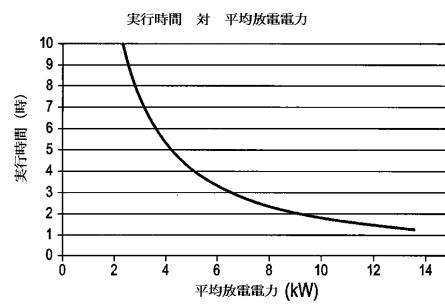


FIG. 25A

【図 26】

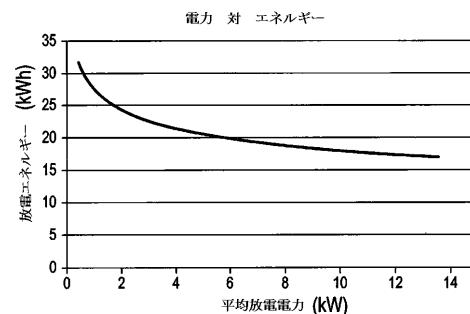


FIG. 26

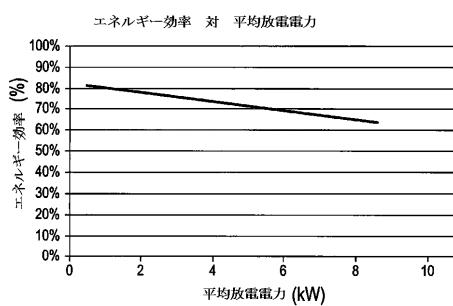


FIG. 25B

【図 27】

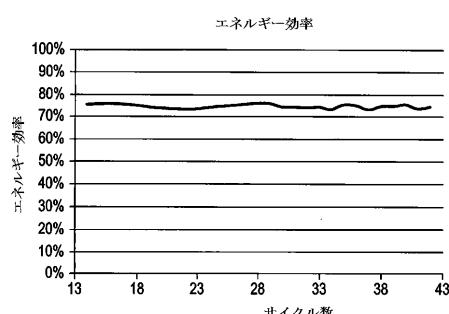


FIG. 27A

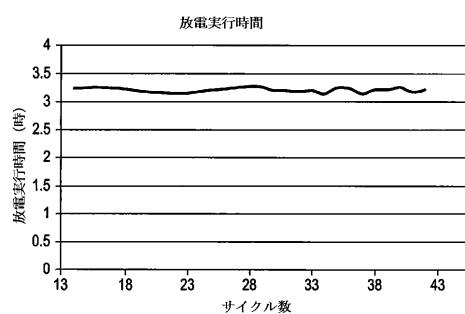


FIG. 27B

【図 28】

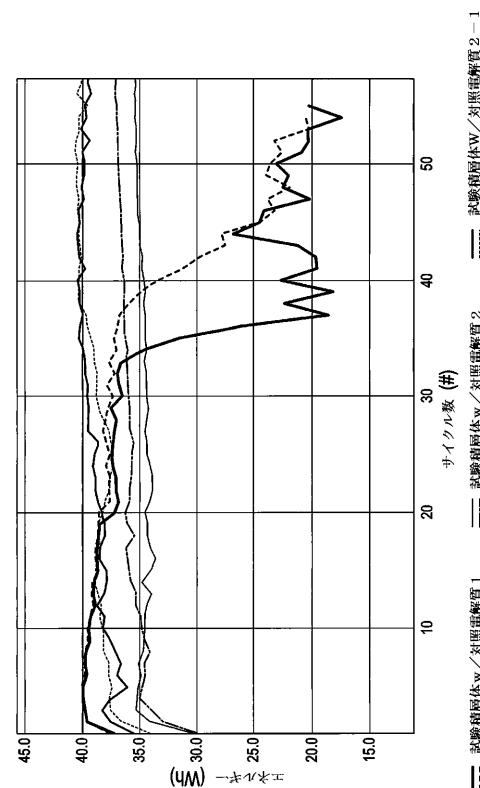


FIG. 28

【図 29A】

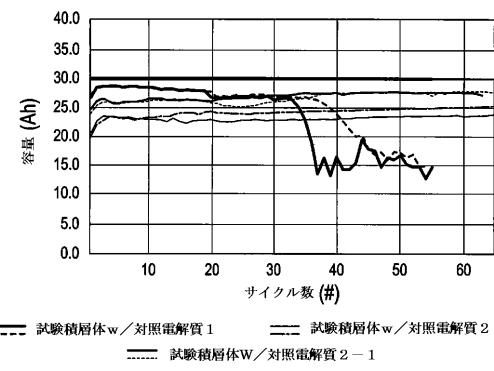


FIG. 29A

【図 29B】

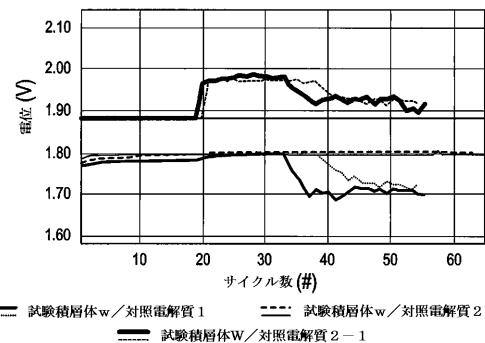


FIG. 29B

【図 30A】



FIG. 30A

【図 30B】



FIG. 30B

【図 31A】

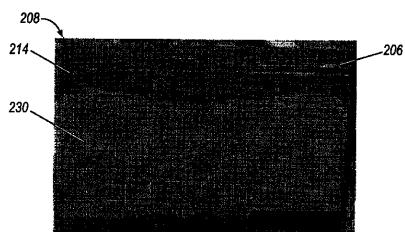


FIG. 31A

【図 31C】



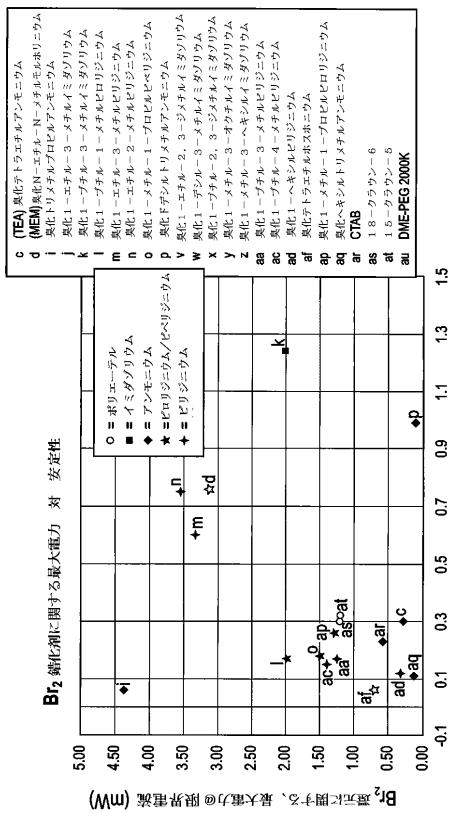
FIG. 31C

【図 31B】

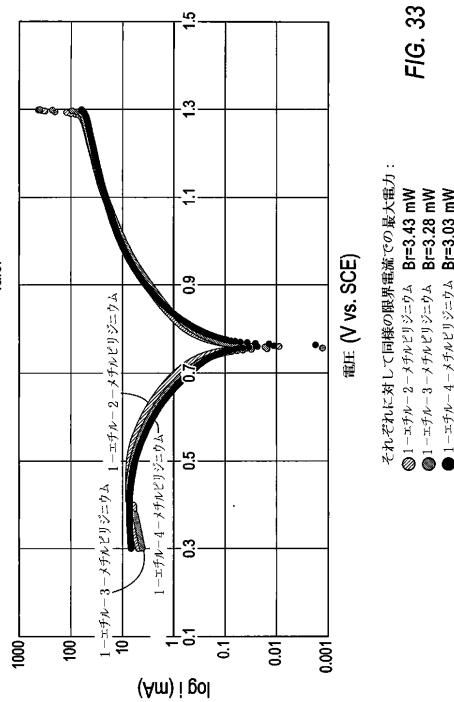


FIG. 31B

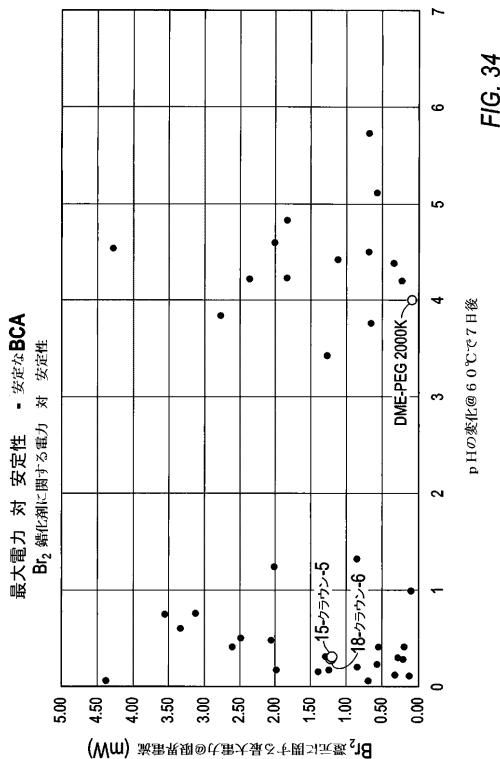
【図 3 2】



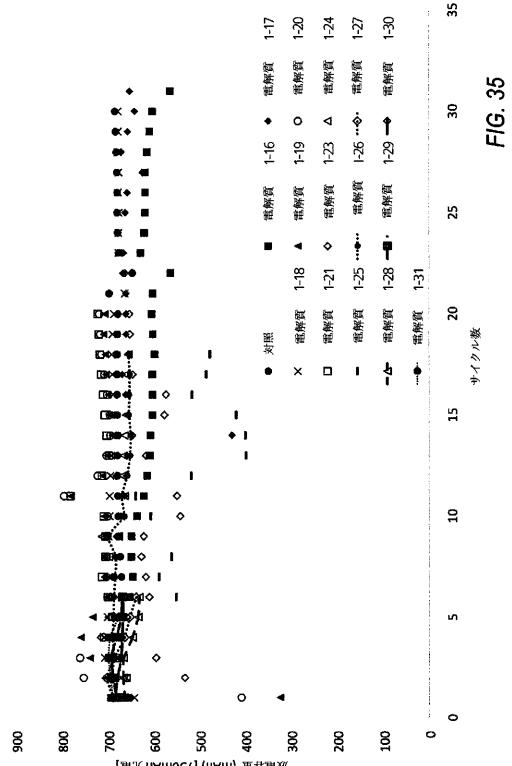
【図 3 3】



【図 3 4】



【図 3 5】



【図 3 6】

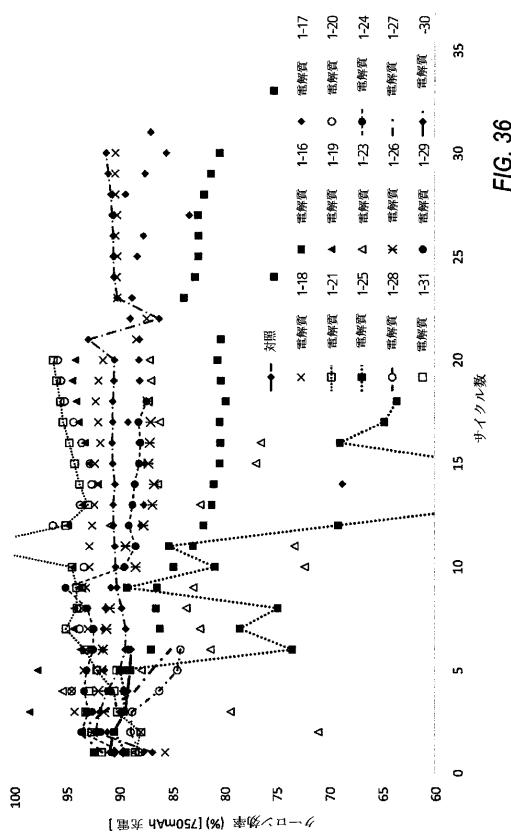


FIG. 36

【図 3 7】

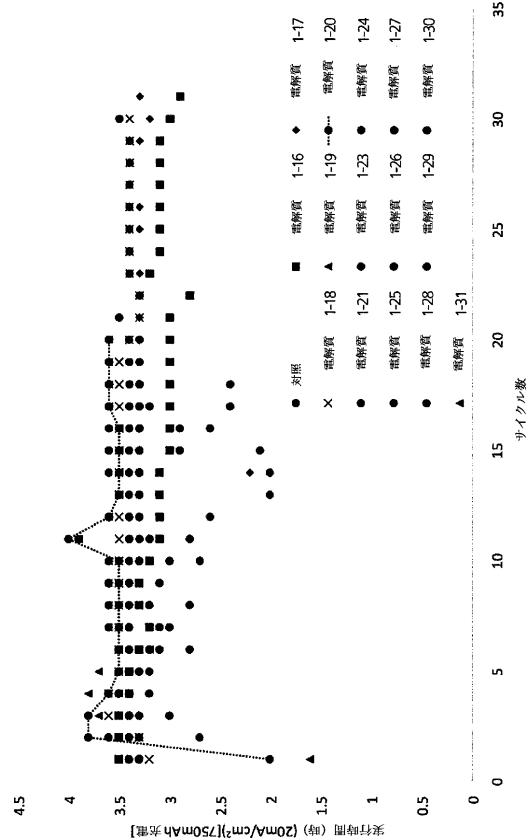


FIG. 37

【図 3 8】

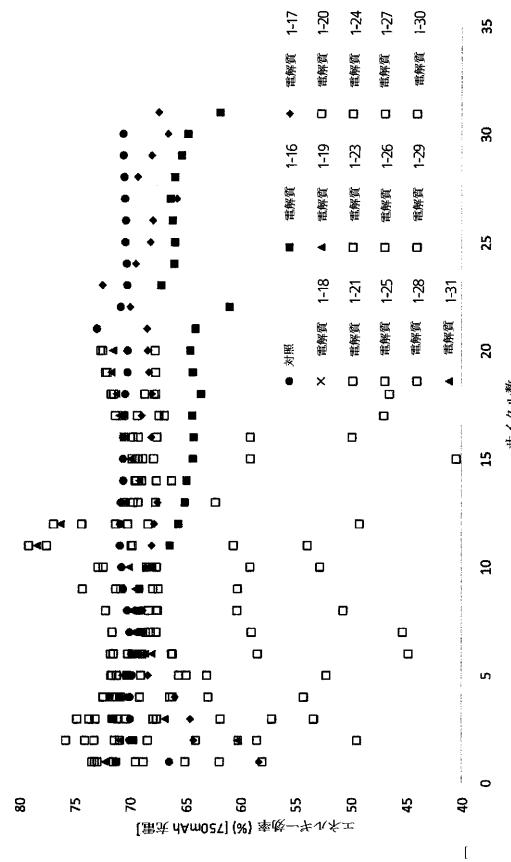


FIG. 38

【図 3 9】

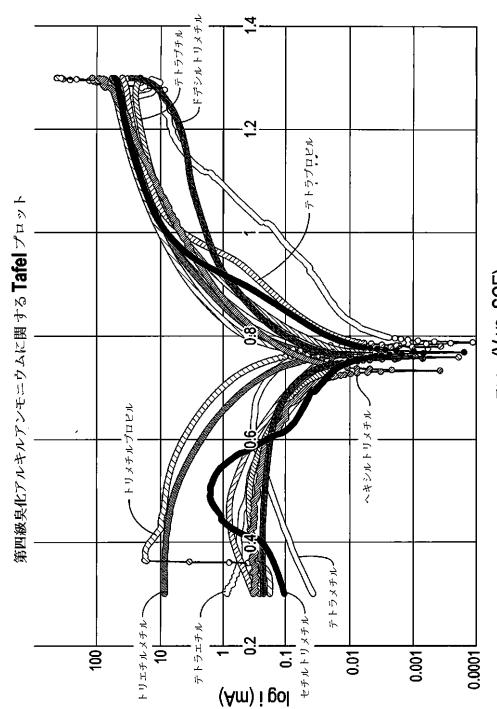


FIG. 39

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2015/054179									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M10/04 H01M10/36 H01M12/08 ADD.											
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC											
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M											
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EUSTACE D J: "BROMINE COMPLEXATION IN ZINC-BROMINE CIRCULATING BATTERIES", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 127, no. 3, 1 January 1980 (1980-01-01), pages 528-532, XP008074109, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2129706 table 1</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,6,7, 10,29-31</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">----- -----</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">11-28, 32-36, 38,39, 41,44-51</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EUSTACE D J: "BROMINE COMPLEXATION IN ZINC-BROMINE CIRCULATING BATTERIES", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 127, no. 3, 1 January 1980 (1980-01-01), pages 528-532, XP008074109, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2129706 table 1	1,6,7, 10,29-31	Y	----- -----	11-28, 32-36, 38,39, 41,44-51
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	EUSTACE D J: "BROMINE COMPLEXATION IN ZINC-BROMINE CIRCULATING BATTERIES", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 127, no. 3, 1 January 1980 (1980-01-01), pages 528-532, XP008074109, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.2129706 table 1	1,6,7, 10,29-31									
Y	----- -----	11-28, 32-36, 38,39, 41,44-51									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.									
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed											
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search 10 December 2015		Date of mailing of the international search report 22/12/2015									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Raimondi, Fabio									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/054179

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/042103 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD [IL]; BERGSTEIN FREIBERG MIRA [IL]; BEN DAVID IR) 28 March 2013 (2013-03-28)	1,5,6, 29-31
Y	Preparation 1; page 6, last paragraph page 7, line 6 - line 26	2,8,9, 11-28, 32-36, 38,39, 41,44-51
A	----- J. MARTIN WIMBY ET AL: "Viscosity and density of aqueous solutions of lithium bromide, lithium chloride, zinc bromide, calcium chloride and lithium nitrate. 1. Single salt solutions", JOURNAL OF CHEMICAL AND ENGINEERING DATA., vol. 39, no. 1, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 68-72, XP055235104, US ISSN: 0021-9568, DOI: 10.1021/je00013a019 Equation (2); table 1	1-62
X	WO 2013/168145 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD [IL]) 14 November 2013 (2013-11-14)	1,3-7, 29-31
Y	examples 1-5,11	11-28, 32-36, 38,39, 41,44-51
X	----- US 4 510 218 A (ANDO YASUO [JP] ET AL) 9 April 1985 (1985-04-09)	1,6,10, 29-31
Y	table 2	2,8,9, 11-28, 32-36, 38,39, 41, 44-55,62 56-61
A	-----	
X	EP 0 101 239 A2 (MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD [JP]) 22 February 1984 (1984-02-22)	1,6, 29-31, 42,43
Y	page 5, lines 11-13; table 1	11-28, 32-36, 38,39, 41,44-51
X	----- EP 0 091 521 A1 (MEIDENSHA ELECTRIC MFG CO LTD [JP]) 19 October 1983 (1983-10-19)	1,29-31, 40
Y	Table	11-28, 32-36, 38,39, 41,44-55
	----- -/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/054179

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 637 968 A (GRIMES PATRICK G [US]) 20 January 1987 (1987-01-20)	1,29-31, 37
Y	Example	11-28, 32-36, 38,39, 41,44-51

Y	US 4 058 651 A (WILL FRITZ G) 15 November 1977 (1977-11-15)	2,8,9, 11-23, 26-28, 49-55,62
	column 2, line 52 - column 3, line 3 column 3, line 43 - line 60	

Y	US 4 038 459 A (AJAMI ALFRED M ET AL) 26 July 1977 (1977-07-26)	22-25
	column 3, line 66 - column 4, line 62	

Y	US 5 591 538 A (EIDLER PHILLIP A [US] ET AL) 7 January 1997 (1997-01-07)	32-36, 38,39,41
	table 1	

Y	WO 2014/122641 A1 (BROMINE COMPOUNDS LTD [IL]) 14 August 2014 (2014-08-14)	32-36, 38,39,41
	example 3	

Y	GB 2 005 064 A (GOULD INC) 11 April 1979 (1979-04-11)	44-48, 52-55
	page 4, line 34 - line 44	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2015/054179

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2013042103	A1	28-03-2013	CN EP WO	103947012 A 2759006 A1 2013042103 A1	23-07-2014 30-07-2014 28-03-2013
WO 2013168145	A1	14-11-2013	AU CN EP US WO	2013257586 A1 104350641 A 2847822 A1 2015155584 A1 2013168145 A1	25-09-2014 11-02-2015 18-03-2015 04-06-2015 14-11-2013
US 4510218	A	09-04-1985	JP US	S59111277 A 4510218 A	27-06-1984 09-04-1985
EP 0101239	A2	22-02-1984	CA DE EP JP JP US	1228325 A 3369603 D1 0101239 A2 H0441473 B2 S5928588 A 4479856 A	20-10-1987 05-03-1987 22-02-1984 08-07-1992 15-02-1984 30-10-1984
EP 0091521	A1	19-10-1983	DE EP	3274602 D1 0091521 A1	15-01-1987 19-10-1983
US 4637968	A	20-01-1987	AT AU AU CA DE EP JP JP US	67347 T 579305 B2 6494786 A 1278823 C 3681442 D1 0236621 A2 H0722028 B2 S62211875 A 4637968 A	15-09-1991 17-11-1988 10-09-1987 08-01-1991 17-10-1991 16-09-1987 08-03-1995 17-09-1987 20-01-1987
US 4058651	A	15-11-1977	NONE		
US 4038459	A	26-07-1977	CA DE GB JP US	1066761 A 2711695 A1 1551862 A S52114934 A 4038459 A	20-11-1979 22-09-1977 05-09-1979 27-09-1977 26-07-1977
US 5591538	A	07-01-1997	AU AU JP US WO	702190 B2 6408696 A H11509035 A 5591538 A 9703474 A1	18-02-1999 10-02-1997 03-08-1999 07-01-1997 30-01-1997
WO 2014122641	A1	14-08-2014	AU CN EP WO	2014213626 A1 105026371 A 2953930 A1 2014122641 A1	23-07-2015 04-11-2015 16-12-2015 14-08-2014
GB 2005064	A	11-04-1979	CA DE FR GB JP JP	1129945 A 2842500 A1 2404928 A1 2005064 A S5461640 A S6313310 B2	17-08-1982 12-04-1979 27-04-1979 11-04-1979 18-05-1979 24-03-1988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			
Information on patent family members			
International application No PCT/US2015/054179			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<hr/>			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 230113332

弁護士 山本 健策

(72)発明者 アダムソン, ジョージ ダブリュー.

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 バウワーズ, サラ エス.

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

—

F ターム(参考) 5H032 AA04 AS07 BB10 CC14 CC16 EE03 EE04 EE06 EE20 HH01