



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107004823 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(21)申请号 201580061281.4

莎拉·S·包尔斯

(22)申请日 2015.10.06

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(30)优先权数据

代理人 齐杨

62/060,273 2014.10.06 US

62/170,200 2015.06.03 US

62/173,415 2015.06.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.05.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/054142 2015.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/057457 EN 2016.10.13

(71)申请人 EOS能源储存有限责任公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 乔治·W·艾登森

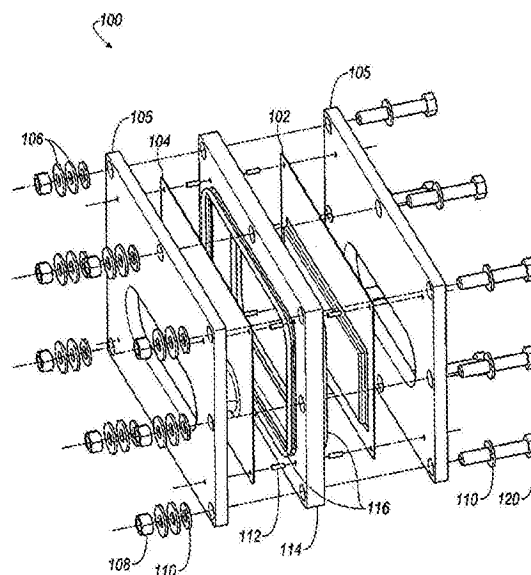
权利要求书4页 说明书48页 附图39页

(54)发明名称

卤化锌电化学电池

(57)摘要

本发明提供了一种双极性电极,其适用于卤化锌电化学电池或电池组堆。所述双极性电极包含钛双极性电极板,其中阴极组合件安置在所述电极板的前表面上。所述阴极组合件包含钛阴极笼、隔板和碳材料,其中所述阴极笼保持所述碳材料与所述电极板的所述前表面电连通。



1. 一种双极性电极,其包含:

双极性电极板,所述双极性电极板包含前表面和后表面;和

阴极组合件,其包含

碳材料;

隔板;和

阴极笼,

其中所述阴极笼保持所述碳材料与所述双极性电极板的所述前表面电连通,且所述双极性电极板和所述阴极笼包含钛材料。

2. 根据权利要求1所述的双极性电极,其中所述双极性电极板的所述后表面的至少一部分为粗糙表面。

3. 根据权利要求1或2中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述双极性电极板的至少一部分和所述阴极笼的至少一部分包含碳化钛涂层。

4. 根据权利要求1至3中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述双极性电极板的所述前表面进一步包含凹入部分。

5. 根据权利要求4所述的双极性电极,其中所述双极性电极板的所述前表面的所述凹入部分被配置成用于容纳所述碳材料的至少一部分。

6. 根据权利要求5所述的双极性电极,其中所述阴极笼安置在所述碳材料上,使得所述碳材料安置于所述凹入部分与所述阴极笼之间。

7. 根据权利要求1至6中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述隔板安置于所述碳材料与所述阴极笼之间。

8. 根据权利要求1至7中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述阴极笼包含袋形区域,且所述袋形区域包含多个通孔。

9. 根据权利要求8所述的双极性电极,其中所述多个通孔均匀隔开并以交替重复图案沿行分布。

10. 根据权利要求8或9中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述通孔中每一者包含基于在对应于所述多个孔的位置的多个位置中的每一者,在所述阴极组合件与相邻双极性电极板的所述后表面之间的间距计算的直径。

11. 根据权利要求10所述的双极性电极,其中针对每个孔的所述计算直径进一步基于标称孔面积和在所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面之间的标称最小间距。

12. 根据权利要求10或11中任一权利要求所述的双极性电极,其中在每一位置,在所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面之间的所述间距是使用基于在所述多个位置中的每一者,针对所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面中每一者所测量的离平坦的 δ 的拟合等式计算。

13. 根据权利要求1至12中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述隔板包含碳布或碳毡。

14. 根据权利要求1至13中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述隔板包含碳布或碳毡。

15. 根据权利要求1至14中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述双极性电极的所

述碳材料包含碳黑材料。

16. 根据权利要求1至15中任一权利要求所述的双极性电极,其中所述碳材料进一步包含PTFE。

17. 根据权利要求1至16中任一权利要求所述的双极性电极,其进一步包含1到5块碳材料。

18. 一种可再充电双极性电化学电池,其包含:

卤化锌水溶液电解质;

双极性电极,其包含

双极性电极板,所述双极性电极板包含第一钛材料;

碳材料;

阴极笼,其保持所述碳材料与所述双极性电极板的前表面电连通,所述阴极笼包含第二钛材料;和

隔板,其插入至少一部分所述阴极笼与所述碳材料之间;以及

与所述第一双极性电极板平行并相邻的末端终板,所述末端终板包含第二钛材料,所述末端终板具有与所述第一双极性电极的所述前表面相对的内表面,且所述内表面的至少一部分为粗糙表面,

其中所述双极性电极和所述末端终板至少部分安置于所述电解质中。

19. 根据权利要求18所述的电化学电池,其中所述隔板包含碳布或碳毡。

20. 根据权利要求18或19中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述双极性电极板包含至少部分用碳化钛涂布的钛材料。

21. 根据权利要求18至20中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述双极性电极的所述碳材料包含碳黑材料。

22. 根据权利要求18至21中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述碳材料进一步包含PTFE。

23. 根据权利要求18至22中任一权利要求所述的电化学电池,其进一步包含1到5块碳材料。

24. 根据权利要求18至23中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述末端终板包含至少部分用碳化钛涂布的钛材料。

25. 根据权利要求18至24中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述双极性电极板进一步包含凹入部分。

26. 根据权利要求25所述的电化学电池,其中所述双极性电极板的所述前表面的所述凹入部分被配置成用于容纳所述碳材料的至少一部分。

27. 根据权利要求26所述的电化学电池,其中所述阴极笼安置在所述碳材料上,使得所述碳材料安置于所述凹入部分与所述阴极笼之间。

28. 根据权利要求18至27中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述卤化锌水溶液电解质包含溴化锌、氯化锌或其任何组合。

29. 根据权利要求18至28中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述卤化锌水溶液电解质包含含铟化合物、含锡化合物、含铅化合物或其任何组合。

30. 根据权利要求18至29中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述阴极笼包含袋

形区域,且所述袋形区域包含多个通孔。

31.根据权利要求30所述的电化学电池,其中所述多个通孔均匀隔开并以交替重复图案沿行分布。

32.根据权利要求30或31中任一权利要求所述的电化学电池,其中所述通孔中每一者包含基于在对应于所述多个孔的位置的多个位置中的每一者,在所述阴极组合件与相邻双极性电极板的所述后表面之间的间距计算的直径。

33.根据权利要求32所述的电化学电池,其中针对每个孔的所述计算直径进一步基于标称孔面积和在所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面之间的标称最小间距。

34.根据权利要求32或33中任一权利要求所述的电化学电池,其中在每一位置,在所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面之间的所述间距是使用基于在所述多个位置中的每一者,针对所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面中每一者所测量的离平坦的 δ 的拟合等式计算。

35.一种可再充电双极性卤化锌电池组堆,其包含:

多个双极性电极;

末端阴极组合件;

末端阳极组合件;和

卤化锌水溶液电解质,

其中每个双极性电极包含阴极笼、碳材料、隔板和双极性电极板;所述末端阴极组合件包含第一末端终板;所述末端阳极组合件包含第二末端终板;所述双极性电极板、所述阴极笼、所述第一末端终板和所述第二末端终板每一者包含钛材料并至少部分用碳化钛涂布。

36.根据权利要求35所述的电池组堆,其中所述隔板包含碳布或碳毡。

37.根据权利要求35或36中任一权利要求所述的电池组堆,其中所述碳材料包含碳黑材料。

38.根据权利要求35至37中任一权利要求所述的电池组堆,其中每个双极性电极进一步包含1到5块所述碳材料。

39.根据权利要求35至38中任一权利要求所述的电池组堆,其中所述卤化锌水溶液电解质包含溴化锌、氯化锌或其任何组合。

40.根据权利要求35至39中任一权利要求所述的电池组堆,其中所述卤化锌水溶液电解质包含含镉化合物、含锡化合物、含铅化合物或其任何组合。

41.根据权利要求35至40中任一权利要求所述的电池组堆,其中每个双极性电极板的所述前表面进一步包含凹入部分。

42.根据权利要求41所述的电池组堆,其中每个双极性电极板的所述前表面的所述凹入部分被配置成用于容纳所述碳材料的至少一部分。

43.根据权利要求42所述的电池组堆,其中所述阴极笼安置在所述碳材料上,使得所述碳材料安置于所述凹入部分与所述阴极笼之间。

44.根据权利要求35至43中任一权利要求所述的电池组堆,其中所述隔板安置于所述碳材料与所述阴极笼之间。

45.根据权利要求35至44中任一权利要求所述的电池组堆,其中所述阴极笼包含袋形

区域,且所述袋形区域包含多个通孔。

46.根据权利要求45所述的电池组堆,其中所述多个通孔均匀隔开并以交替重复图案沿行分布。

47.根据权利要求45或46中任一权利要求所述的电池组堆,其中所述通孔中每一者包含基于在对应于所述多个孔的位置的多个位置中的每一者,在所述阴极组合件与相邻双极性电极板的所述后表面之间的间距计算的直径。

48.根据权利要求47所述的电池组堆,其中针对每个孔的所述计算直径进一步基于标称孔面积和在所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面之间的标称最小间距。

49.根据权利要求47或48中任一权利要求所述的电池组堆,其中在每一位置,在所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面之间的所述间距是使用基于在所述多个位置中的每一者,针对所述阴极组合件与所述相邻双极性电极板的所述后表面中每一者所测量的离平坦的 δ 的拟合等式计算。

50.根据权利要求35至49中任一权利要求所述的电池组堆,其中每个双极性电极板的所述后表面的至少一部分为粗糙表面。

卤化锌电化学电池

[0001] 相关申请案的交叉参考

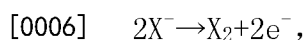
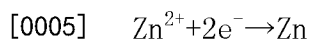
[0002] 此PCT申请案要求2014年10月6日申请的美国临时申请案第62/060,273号、2015年6月3日申请的美国临时申请案第62/170,200号以及2015年6月10日申请的美国临时申请案第62/173,415号的益处。这些文献每一者以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

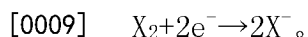
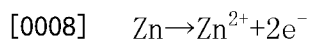
[0003] 本发明涉及一种用于可再充电双极性电化学电池或可再充电双极性电池组堆的组合件。更具体地说,本发明涉及一种用于可再充电双极性电化学电池或可再充电双极性电池组堆(例如卤化锌电池组)的末端组合件,其在电池组充电和放电期间产生基本上均匀电流到蓄电池以及从蓄电池产生基本上均匀电流。

背景技术

[0004] 卤化锌电池组是作为储存电能的装置而研发出。传统卤化锌电池组(例如锌-溴电池组)采用安置于静态,即不流动的溴化锌水溶液中的双极性电极。卤化锌电池组中充电和放电的过程一般通过如卤化锌电解质中 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ 和 X^-/X_2 氧化还原对的反应实现。当电池组充电时,进行以下化学反应:



[0007] 其中X为卤素(例如Cl、Br或I)。相反,当电池组放电时,进行以下化学反应:



[0010] 这些卤化锌蓄电池形成于双极性电化学电池组中,其中每个电极包含两极,使得阳极反应发生在电极一侧上,且阴极反应发生在相同电极相对侧上。在此情况下,双极性电极常常被配置成板,且电池组被组装成形成棱柱几何形状。在双极性电池组充电和放电期间,电极板充当相邻电池的导体,即每个电极板充当一个电池的阳极和相邻电池的阴极。在此棱柱电池组几何形状中,将相邻电化学电池隔开的电极板整个表面区域将电流从电池转移到电池。

[0011] 因此,当传统双极性卤化锌电池组充电时,锌金属电解镀覆在双极性电极板的阳极侧上,而分子卤素物质在电极板阴极侧形成。且当电池组放电时,镀覆的锌金属氧化成游离电子,游离电子经电极板传导且还原分子卤素物质以产生卤阴离子。

[0012] 然而,传统卤化锌电池组的电池组性能因锌在充电期间不均匀镀覆在双极性电极上而严重受限。锌不均匀或不规则镀覆在双极性电极上会在电池组中产生锌枝晶并降低电池组容量和循环寿命。此外,不均匀锌镀覆造成电池组放电的不均匀性,负面影响电池组作为电能储存装置的性能。

发明内容

[0013] 本发明提供了一种用于静态(不流动)卤化锌电化学电池或电池组堆的双极性电极。所述双极性电极用以在电池或电池组堆充电期间介导锌金属在电化学电池或电池组堆内阳极表面上的镀覆。双极性电极也用以在电池或电池组堆放电期间介导卤阴离子物质(例如 Br^- 、 Cl^- 、其任何组合等等)转化成卤素物质(例如 Br_2 、 Cl_2 、其任何组合等等)。

[0014] 在一个方面中,本发明提供了一种双极性电极,其包含双极性电极板,所述双极性电极板包含前表面和后表面;以及阴极组合件,其包含碳材料、隔板和阴极笼,其中所述阴极笼保持所述碳材料与所述双极性电极板的前表面的至少一部分电连通,且所述双极性电极板和所述阴极笼包含钛材料。

[0015] 在一些实施例中,所述双极性电极板的后表面的至少一部分为粗糙表面。在一些实施例中,双极性电极板的至少一部分和阴极笼的至少一部分包含碳化钛涂层。

[0016] 在一些实施例中,双极性电极板的前表面进一步包含凹入部分。在一些实施例中,双极性电极板的前表面的凹入部分被配置成用于容纳碳材料的至少一部分。在一些实施例中,阴极笼安置在碳材料上,使得碳材料安置于凹入部分与阴极笼之间。

[0017] 在一些实施例中,隔板安置于碳材料与阴极笼之间。

[0018] 在一些实施例中,阴极笼包含袋形区域,且袋形区域包含多个通孔。在一些实施例中,多个通孔均匀隔开并以交替重复图案沿行分布。在一些实施例中,所述通孔中每一者包含基于在对应于多个孔的位置的多个位置中的每一者,在阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的间距计算的直径。在一些实施例中,针对每个孔计算的直径进一步基于标称孔面积和阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的标称最小间距。在一些实施例中,在每一位置,在阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的间距是使用基于在多个位置中的每一者,针对阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面每一者所测量的离平坦的 δ 的拟合等式计算。

[0019] 在一些实施例中,隔板包含碳布或碳毡。举例来说,隔板包含碳布或碳毡。

[0020] 在一些实施例中,双极性电极的碳材料包含碳黑材料。在一些实施例中,碳材料进一步包含PTFE粘合剂。在一些实施例中,双极性电极包含1到5块碳材料。

[0021] 本发明的另一方面提供了一种可再充电双极性电化学电池,其包含卤化锌水溶液电解质;双极性电极,其包含双极性电极板,所述双极性电极板包含第一材料;碳材料;保持碳材料与双极性电极板的前表面电连通的阴极笼,所述阴极笼包含第二钛材料;和插入于至少一部分阴极笼与碳材料之间的隔板;以及与第一双极性电极板平行并与其相邻的末端终板,所述末端终板包含第二钛材料,所述末端终板具有与第一双极性电极前表面相对的内表面,且所述内表面的至少一部分为粗糙表面,其中双极性电极和末端终板至少部分安置于所述电解质中。

[0022] 在一些实施例中,隔板包含碳布或碳毡。

[0023] 在一些实施例中,双极性电极板包含至少部分用碳化钛涂布的钛材料。

[0024] 在一些实施例中,双极性电极的碳材料包含碳黑材料。在一些实施例中,碳材料进一步包含PTFE粘合剂。在一些实施例中,电化学电池的双极性电极包含1到5块碳材料。

[0025] 在一些实施例中,末端终板包含至少部分用碳化钛涂布的钛材料。

[0026] 在一些实施例中,双极性电极板进一步包含凹入部分。在一些实施例中,双极性电极板的前表面的凹入部分被配置成用于容纳碳材料的至少一部分。

[0027] 在一些实施例中,阴极笼安置在碳材料上,使得碳材料安置于凹入部分与阴极笼之间。

[0028] 在一些实施例中,卤化锌水溶液电解质包含溴化锌、氯化锌或其任何组合。在一些实施例中,卤化锌水溶液电解质包含含镉化合物、含锡化合物、含铅化合物或其任何组合。

[0029] 在一些实施例中,阴极笼包含袋形区域,且袋形区域包含多个通孔。在一些实施例中,多个通孔均匀隔开并以交替重复图案沿行分布。在一些实施例中,所述通孔中每一者包含基于在对应于多个孔的位置的多个位置中的每一者,在阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的间距计算的直径。在一些实施例中,针对每个孔计算的直径进一步基于标称孔面积和阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的标称最小间距。在一些实施例中,在每一位置,在阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的间距是使用基于在多个位置中的每一者,针对阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面每一者所测量的离平坦的 δ 的拟合等式计算。

[0030] 本发明的另一方面提供了一种可再充电双极性卤化锌电池组堆,其包含多个双极性电极;末端阴极组合件;末端阳极组合件;和卤化锌水溶液电解质,其中每个双极性电极包含阴极笼、碳材料、隔板和双极性电极板;所述末端阴极组合件包含第一末端终板;所述末端阳极组合件包含第二末端终板;所述双极性电极板、所述阴极笼、所述第一末端终板和所述第二末端终板每一者包含钛材料且至少部分用碳化钛涂布。

[0031] 在一些实施例中,隔板包含碳布或碳毡。

[0032] 在一些实施例中,碳材料包含碳黑材料。在一些实施例中,碳材料进一步包含PTFE粘合剂。

[0033] 在一些实施例中,每个双极性电极进一步包含1到5块碳材料。

[0034] 在一些实施例中,卤化锌水溶液电解质包含溴化锌、氯化锌或其任何组合。

[0035] 在一些实施例中,卤化锌水溶液电解质包含含镉化合物、含锡化合物、含铅化合物或其任何组合。

[0036] 在一些实施例中,每个双极性电极板的前表面进一步包含凹入部分。在一些实施例中,每个双极性电极板的前表面的凹入部分被配置成用于容纳碳材料的至少一部分。在一些实施例中,阴极笼安置在碳材料上,使得碳材料安置于凹入部分与阴极笼之间。

[0037] 在一些实施例中,隔板安置于碳材料与阴极笼之间。

[0038] 在一些实施例中,阴极笼包含袋形区域,且袋形区域包含多个通孔。在一些实施例中,多个通孔均匀隔开并以交替重复图案沿行分布。在一些实施例中,所述通孔中每一者包含基于在对应于多个孔的位置的多个位置中的每一者,在阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的间距计算的直径。在一些实施例中,针对每个孔计算的直径进一步基于标称孔面积和阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的标称最小间距。在一些实施例中,在每一位置,在阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面之间的间距是使用基于在多个位置中的每一者,针对阴极组合件与相邻双极性电极板的后表面每一者所测量的离平坦的 δ 的拟合等式计算。

[0039] 在一些实施例中,每个双极性电极板的后表面的至少一部分为粗糙表面。

附图说明

[0040] 当参考随附图式阅读以下具体实施方式时,将更好地理解本发明的这些和其它特征、方面和优势。

[0041] 图1展示根据本发明的一实施例的电化学电池的分解图。

[0042] 图2A和2B分别为根据本发明的一实施例的双极性电极的前图和侧图。

[0043] 图3展示根据本发明的一实施例的双极性电极的分解图。

[0044] 图4A展示根据本发明的一实施例的双极性电极的正视图。

[0045] 图4B展示根据本发明的一实施例的双极性电极的分解图。

[0046] 图5展示根据本发明的一实施例的具有喷沙区域的电极板的后表面的图。

[0047] 图6A和6B分别展示根据本发明的一实施例的阴极笼的前图和侧图。

[0048] 图7A和7B分别展示根据本发明的一实施例,阴极笼的正视图和有孔穿过其的阴极笼材料的放大视图。

[0049] 图8展示根据本发明的一实施例,包括双极性电极板的前表面(包括安装在其上的阴极组合件)与第二电极板的后表面或末端终板的内表面之间的界面的电化学电池一部分的横截面图。

[0050] 图9展示适用作根据本发明的一实施例的阴极的碳材料的前、侧和顶部透视图。

[0051] 图10说明根据本发明的一实施例,相对于Z轴和X轴,双极性电极板与阴极笼的三维形状型态之间的间距的实验数据。

[0052] 图11说明根据本发明的一实施例,相对于Z轴和Y轴,双极性电极板与阴极笼的三维形状型态之间的间距的实验数据。

[0053] 图12展示根据本发明的一实施例的末端组合件的透视图。

[0054] 图13展示根据本发明的一实施例,包含末端终板和具有与终板接合的基本上椭圆边缘的导电杯状构件的双极性电池组的末端组合件的顶部透视图。

[0055] 图14展示图13的末端组合件的终板的俯视图,根据本发明的一实施例,其具有包含由导电杯状构件的边缘密封的第一表面区域和由边缘外围和电化学活性区域的周围边缘界定的剩余第二表面的电化学活性区域。

[0056] 图15为沿图13的线17-17获取的横截面图,根据本发明的一实施例,其展示导电杯状构件和由边缘外围和电化学活性区域的周围边缘界定的剩余第二表面。

[0057] 图16为图13的末端组合件的顶部透视图,其展示根据本发明的一实施例的双极性终板和包含基本上圆形边缘的导电杯状构件。

[0058] 图17为沿图13的线15-15获取的横截面图,其展示根据本发明的一实施例,末端组合件进一步包含在与导电杯状构件相对的侧面上与末端终板的第二表面相对并容纳末端终板的第二表面的框架构件。

[0059] 图18为根据本发明的一实施例,在压板之间具有双极性电极和框架构件的包含阴极末端和阳极末端的电池组堆的侧视图。

[0060] 图19为根据本发明的一实施例,在电池组模块的对应近端和远端包含一对末端组合件的电池组堆的顶部透视图。

[0061] 图20为根据本发明的一实施例的图18电池组堆的分解图。

[0062] 图21展示用于图20的电池组模块的密封件的正视图和所述密封件的横截面图。

[0063] 图22展示根据本发明的一实施例,图18电池组堆的阴极末端和阳极末端的压缩板

的顶部透视图。

[0064] 图23展示根据本发明的一实施例,用于图18电池组堆的框架的正视图和侧视图。

[0065] 图24展示在若干充电循环期间根据放电能量,根据本发明的一实施例的电池组堆的代表性行为。

[0066] 图25A和25B展示根据本发明的一实施例的电池组模块的代表性行为。图25A展示运行时间相对于电池组平均放电功率的曲线图。图25B展示能量效率相对于电池组平均放电功率的曲线图。

[0067] 图26展示根据放电能量相对于平均放电功率,根据本发明的一实施例的电池组的代表性行为。

[0068] 图27A和27B展示根据本发明的一实施例的电池组模块的代表性行为。图27A展示在若干充电循环期间电池组的能量效率。图27B展示在若干充电循环期间电池组的放电运行时间。

[0069] 图28展示根据采用本发明的电解质和公开文献中报导的电解质的测试电池中能量作为充电循环函数的曲线图,根据本发明的一实施例的电解质的代表性行为。

[0070] 图29A展示根据采用本发明的电解质和公开文献中报导的电解质的测试电池中电容作为充电循环函数的曲线图,根据本发明的一实施例的电解质的代表性行为。

[0071] 图29B展示根据采用本发明的电解质和公开文献中报导的电解质的测试电池中电位作为充电循环函数的曲线图,根据本发明的一实施例的电解质的代表性行为。

[0072] 图30A和30B为镀覆在电极板的背表面上的锌金属的相片,其中对应阴极笼具有未调变的孔图案。

[0073] 图31A、31B和31C为镀覆在电极板的背表面上的锌金属的相片,其中对应阴极笼具有调变的孔图案。

[0074] 图32展示根据功率(在还原 Br_2 的限制电流下的最大功率)作为稳定性(在 60°C 下7天后pH值的改变)的函数,各种溴络合剂的代表性行为。

[0075] 图33展示根据对数电流作为电压函数,各种乙基甲基吡啶鎓的溴活性的比较。

[0076] 图34展示根据功率(在还原 Br_2 的限制电流下的最大功率)作为稳定性(在 60°C 下7天后pH值的改变)的函数,不同聚醚作为溴络合剂的比较。

[0077] 图35为被组装成包括来自实例编号1的电解质配方的本发明的电化学电池的放电容量(mAh)对比充电循环次数的曲线图。

[0078] 图36为被组装成包括来自实例编号1的电解质配方的本发明的电化学电池的库伦效率(%)对比充电循环次数的曲线图。

[0079] 图37为被组装成包括来自实例编号1的电解质配方的本发明的电化学电池的运行时间(hrs)对比充电循环次数的曲线图。

[0080] 图38为被组装成包括来自实例编号1的电解质配方的本发明的电化学电池的能量效率(%)对比充电循环次数的曲线图。

[0081] 所述图以实例方式提供且不意图限制本发明的范围。

具体实施方式

[0082] 本发明提供了用于二次,即可再充电卤化锌蓄电池(例如双极性流动或不流动电

池组)的电解质。

[0083] I. 定义

[0084] 如本文所用,术语“电化学电池”或“电池”可互换使用,是指能够从化学反应产生电能或通过引入电能促进化学反应的装置。

[0085] 如本文所用,术语“电池组”涵盖包含至少一个电化学电池的电储存装置。“二次电池”可再充电,而“原电池组”不可再充电。对于本发明的二次电池,电池组阳极在放电期间称为正电极并在充电期间称为负电极。

[0086] 如本文所用,“电解质”是指行为如同导电介质的物质。举例来说,电解质促进电子和阳离子在电池中移动。电解质包括例如金属卤化物盐(例如 ZnBr_2 、 ZnCl_2 等等)的水溶液等物质混合物。

[0087] 如本文所用,术语“电极”是指用于接触电路的非金属部分(例如半导体、电解质或真空)的电导体。电极也可指阳极或阴极。

[0088] 如本文所用,术语“阳极”是指电池组中在放电阶段期间电子从其中流出的负电极。阳极也是在放电阶段期间进行化学氧化的电极。然而,在二次或可再充电电池中,阳极为在电池充电阶段期间进行化学还原的电极。阳极由导电或半导体材料形成,例如金属(例如钛或TiC涂布钛)、金属氧化物、金属合金、金属复合物、半导体等等。

[0089] 如本文所用,术语“阴极”是指电池组中在放电阶段期间电子流至其中的正电极。阴极也是在放电阶段期间进行化学还原的电极。然而,在二次或可再充电电池中,阴极为在电池充电阶段期间进行化学氧化的电极。阴极由导电或半导体材料形成,例如金属、金属氧化物、金属合金、金属复合物、半导体等等。

[0090] 如本文所用,术语“双极性电极”是指充当一个电池的阳极和另一个电池的阴极的电极。举例来说,在电池组堆中,双极性电极充当一个电池中的阳极并充当紧邻电池中的阴极。在一些实例中,双极性电极包含两个表面-阴极表面和阳极表面,其中两个表面由导电材料连接。举例来说,双极性电极板可具有相对表面,其中一个表面为阳极表面,另一表面为阴极表面,且导电材料为相对表面之间的板厚度。

[0091] 如本文所用,术语“卤化物”是指卤素与负电性小于卤素(或正电性更大)的另一元素或自由基的二元化合物,形成氟化物、氯化物、溴化物、碘化物或碲化物。

[0092] 如本文所用,术语“卤素”是指占据周期表第VIIA(17)族的元素氟、氯、溴、碘和碲中的任一者。卤素为与氢形成强酸性化合物的反应性非金属元素,由此可制得简单盐。

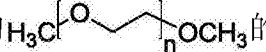
[0093] 如本文所用,术语“阴离子”是指具有一或多个永久性负电荷的任何化学实体。阴离子的实例包括(但不限于)氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、砷酸根、磷酸根、亚砷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、硫酸根、硝酸根、硫酸氢根、亚硝酸根、硫代硫酸根、亚硫酸根、过氯酸根、碘酸根、氯酸根、溴酸根、亚氯酸根、次氯酸根、次溴酸根、碳酸根、铬酸根、碳酸氢根(碳酸氢根)、重铬酸根、乙酸根、甲酸根、氰化物、酰胺、氰酸根、过氧化物、硫代氰酸根、乙二酸根、氢氧根和过锰酸根。

[0094] 如本文所用,“乙二醇二甲醚”是指醚(例如二醇醚)。实例包括(但不限于)单乙二醇二甲醚(即1,2-二甲氧基乙烷)、二乙二醇二甲醚(即双(2-甲氧基乙基)醚)、四乙二醇二甲醚(即四乙二醇二甲醚)、五乙二醇二甲醚、六乙二醇二甲醚、七乙二醇二甲醚或其任何组合。

[0095] 如本文所用,“钛材料”可包括但不限于钛(任何氧化态)、TiC、TiC合金(例如TiC_xM,其中x为0、1、2、3或4且M为金属)、钛碳氢化物、非化学计量的钛-碳化合物和其组合。

[0096] 如本文所用,“碳化钛”可与“碳化钛材料”互换使用,且包括(但不限于)TiC、TiC合金(例如TiC_xM,其中x为0、1、2、3或4且M为金属)、钛碳氢化物、非化学计量的钛-碳化合物和其组合。

[0097] 如本文所用,术语“锌金属”是指元素锌,通常也称为Zn(0)或Zn⁰。

[0098] 如本文所用,术语“二甲醚聚(乙二醇)”和其缩写“DME-PEG”可互换使用,是指具有结构的聚合物,其中n为整数。DME-PEG 1000是指具有约1000数目平均分子量(M_n)的DME-PEG聚合物,且DME-PEG 2000是指具有约2000数目平均分子量(M_n)的DME-PEG聚合物。

[0099] 如本文所用,术语“二甲醚”是指具有式CH₃OCH₃的有机化合物。

[0100] 如本文所用,术语“醇”是指分子含有一或多个附接于碳原子的羟基的任何有机化合物。醇的实例包括甲醇、乙醇、1-丙醇(即正丙醇)、2-丙醇(即异丙醇)、1-丁醇(即正丁醇)、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇或其任何组合。

[0101] 如本文所用,术语“羟基”是指-OH基团。

[0102] 如本文所用,术语“二醇”是指属于醇家族的一类有机化合物的任一者。在二醇分子中,两个羟基(-OH)附接于不同碳原子。二醇的实例包括C₁₋₁₀二醇,包括乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇或其任何组合。二醇的其它实例包括经取代的乙二醇和经取代的丙二醇。

[0103] 如本文所用,术语“重量百分比”和其缩写“wt%”可互换使用,是指100乘以一或多种组分的质量除以含有所述组分的混合物或产物的总质量的商的乘积:

[0104]
$$\text{wt}\% = 100\% \times (\text{组分质量} / \text{总质量})$$

[0105] 当提及电解质的组分或成分的浓度时,如本文所述,重量%是基于电解质总重量。

[0106] 如本文所用,术语“季铵试剂”是指包含季氮原子的任何化合物、盐或物质。举例来说,季铵试剂包括卤化铵(例如NH₄Br、NH₄Cl或其任何组合)、卤化四烷基铵(例如溴化四甲基铵、氯化四甲基铵、溴化四乙基铵、氯化四乙基铵、其组合等等)、卤化杂环铵(例如卤化N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓、卤化N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓、其组合等等)或其任何组合。关于季氮原子的取代基,卤化四烷基铵可经对称取代或不对称取代。

[0107] 如本文所用,术语“溴化铵络合剂”是指其中季氮原子不为咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、吗啉鎓或磷部分的一部分的包含季氮原子的任何化合物、盐或物质。溴化铵络合剂的实例包括:溴化四乙基铵、溴化三甲基丙基铵、溴化十二烷基三甲基铵、溴化十六烷基三乙基铵和溴化己基三甲基铵。

[0108] 如本文所用,术语“溴化咪唑鎓络合剂”是指其中季氮原子为咪唑鎓部分的一部分的包含季氮原子的任何化合物、盐或物质。溴化咪唑鎓络合剂的实例包括溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-癸基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-甲基-3-辛基咪唑鎓和溴化1-甲基-3-己基咪唑鎓。

[0109] 如本文所用,术语“溴化吡啶鎓络合剂”是指其中季氮原子为吡啶鎓部分的一部分

的包含季氮原子的任何化合物、盐或物质。溴化吡啶鎓络合剂的实例包括溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-4-甲基吡啶鎓和溴化1-己基吡啶鎓。

[0110] 如本文所用,术语“溴化吡咯烷鎓络合剂”是指其中季氮原子为吡咯烷鎓部分的一部分的包含季氮原子的任何化合物、盐或物质。溴化吡咯烷鎓络合剂的一实例为溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓。

[0111] 如本文所用,术语“溴化吗啉鎓络合剂”是指其中季氮原子为吗啉鎓部分的一部分的包含季氮原子的任何化合物、盐或物质。溴化吗啉鎓络合剂的一实例为溴化N-乙基-N-甲基吗啉鎓。

[0112] 如本文所用,术语“溴化磷络合剂”是指包含季磷原子的任何化合物、盐或物质。溴化磷络合剂的一实例为溴化四乙基磷。

[0113] 如本文所用,术语“冠醚”是指由含有至少三个醚基的环组成的环状化合物。冠醚的实例包括12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6和二氮杂-18-冠-6。

[0114] 如本文所用,“烷基”是指含有1-20 (例如1-16、1-12、1-8、1-6或1-4) 个碳原子的饱和脂肪族烃基。烷基可为直链或分支链。烷基的实例包括 (但不限于) 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基和十六烷基。

[0115] 如本文所用,单独或作为如“芳烷基”、“芳烷氧基”或“芳氧基烷基”中较大部分的一部分使用的“芳基”是指单环 (例如苯基); 双环 (例如茚基、萘基、四氢萘基、四氢茚基); 三环 (例如茛基、四氢茛基、蒽基或四氢蒽基); 或具有3个环的苯并稠合基团。举例来说,苯并稠合基团包括与两个或两个以上C₄₋₈碳环部分稠合的苯基。芳基任选经一或多个包括以下各基的取代基取代: 脂肪族基 (例如烷基、烯基或炔基); 环烷基; (环烷基) 烷基; 杂环烷基; (杂环烷基) 烷基; 芳基; 杂芳基; 烷氧基; 环烷基氧基; 杂环烷基氧基; 芳氧基; 杂芳氧基; 芳烷氧基; 杂芳烷氧基; 芳酰基; 杂芳酰基; 氨基; 氨基烷基; 硝基; 羧基; 羰基 (例如烷氧羰基、烷基羰基、氨基羰基、(烷氨基) 烷氨基羰基、芳基氨基羰基、杂芳基氨基羰基; 或磺酰基羰基); 芳基烷基羰基氧基; 磺酰基 (例如烷基磺酰基或氨基磺酰基); 亚砷基 (例如烷基亚磺酰基); 硫基 (例如烷基硫基); 氰基; 卤基; 羟基; 酰基; 巯基; 硫氧基; 脲; 硫脲; 胺磺酰基; 硫酰胺; 氧代基; 或胺甲酰基。或者,芳基可未经取代。

[0116] 经取代的芳基的实例包括卤芳基、烷氧基羰基芳基、烷基氨基烷基氨基羰基芳基、对,间-二卤芳基、对氨基-对烷氧基羰基芳基、间氨基-间氰基芳基、氨基芳基、烷基羰基氨基芳基、氰基烷基芳基、烷氧基芳基、氨基磺酰基芳基、烷基磺酰基芳基、氨基芳基、对卤-间氨基芳基、氰基芳基、羟基烷基芳基、烷氧基烷基芳基、羟基芳基、羧基烷基芳基、二烷基氨基烷基芳基、间杂环脂肪族基-邻烷基芳基、杂芳基氨基羰基芳基、硝基烷基芳基、烷基磺酰基氨基烷基芳基、杂环脂肪族基羰基芳基、烷基磺酰基烷基芳基、氰基烷基芳基、杂环脂肪族基羰基芳基、烷基羰基氨基芳基、羟基烷基芳基、烷基羰基芳基、氨基羰基芳基、烷基磺酰基氨基芳基、二烷基氨基芳基、烷基芳基和三卤烷基芳基。

[0117] 如本文所用,“芳烷基”是指经芳基取代的烷基 (例如C₁₋₄烷基)。本文定义“烷基”与“芳基”。芳烷基的一个实例为苯甲基。“杂芳烷基”是指经杂芳基取代的烷基。

[0118] 如本文所用,“环烷基”是指具有3-10 (例如5-10) 个碳原子的饱和碳环单环、双环

或三环或多环(稠合或桥接)环。单环环烷基的实例包括但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基等等。双环环烷基的实例包括但不限于八氢-茛基、十氢-萘基、双环[3.2.1]辛基、双环[2.2.2]辛基、双环[3.3.1]壬基、双环[3.3.2.]癸基、双环[2.2.2]辛基、双环[2.2.1]庚基、双环[3.1.1]庚基等等。多环基团包括但不限于金刚烷基、立方烷基、降冰片烷基等等。环烷基环在任何化学可用环位置可任选经取代。

[0119] 如本文所用,“杂环烷基”是指3至10员单环或双环(稠合或桥接)(例如5至10员单环或双环)饱和环结构,其中一或多个环原子为杂原子(例如N、O、S或其组合)。杂环烷基的实例包括任选经取代的哌啶基、哌嗪基、四氢吡喃基、四氢呋喃基、1,4-二氧戊环基、1,4-二噻烷基、1,3-二氧戊环基、噁唑烷基、异噁唑烷基、吗啉基、硫吗啉基、八氢-苯并呋喃基、八氢-色烯基、八氢-硫色烯基、八氢-吡啶基、八氢-吡啶基、十氢-喹啉基、八氢-苯并[b]噻吩基、2-氧杂-双环[2.2.2]辛基、1-氮杂-双环[2.2.2]辛基、3-氮杂-双环[3.2.1]辛基、2,6-二氧杂-三环[3.3.1.0^{3,7}]壬基、莰烷。单环杂环烷基可与苯基部分稠合,例如四氢异喹啉。杂环烷基环结构可在环上任何化学上可用位置任选经取代。

[0120] 如本文所用,“杂芳基”是指具有4至15个环原子的单环、双环或三环环结构,其中一或多个环原子为杂原子(例如N、O、S或其组合)且其中双环或三环环结构的一或多个环为芳香族。杂芳基包括具有2至3个环的苯并稠合环系统。举例来说,苯并稠合基团包括与一或两个C₄₋₈杂环部分稠合的苯并基团(例如吲哚基、吲哚基、异吲哚基、3H-吲哚基、吲哚啉基、苯并[b]呋喃基、苯并[b]噻吩基、喹啉基或异喹啉基)。杂芳基的一些实例为氮杂环丁烷基、吡啶基、1H-吲唑基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、四唑基、苯并呋喃基、异喹啉基、苯并噻唑基、二苯并吡喃、硫代二苯并吡喃、吩噻嗪、二氢吲哚、苯并[1,3]间二氧杂环戊烯、苯并[b]呋喃基、苯并[b]噻吩基、吲唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、嘌呤基、噌啉基、喹啉基、喹唑啉基、噌啉基、酞嗪基、喹唑啉基、喹喔啉基、异喹啉基、4H-喹啉基、苯并-1,2,5-噻二唑基或1,8-萘啶基。

[0121] II.电化学电池和电池组堆

[0122] 参看图1-23,在一个方面中,本发明提供了静态(不流动)双极性卤化锌可再充电电化学电池100和此类电池的电池组堆1000。

[0123] A. 双极性电化学电池

[0124] 本发明的双极性电化学电池100包含双极性电极102、末端组合件104和卤化锌电解质。

[0125] 1. 双极性电极

[0126] 本发明的双极性电极102、102'包含具有前表面212和后表面214的双极性电极板208,其中阴极组合件202贴附到双极性电极板的前表面,使得阴极组合件与至少双极性电极板208的前表面电连通。本发明的双极性电极102被配置成用于将锌金属镀覆在阳极电极表面(例如相邻双极性电极的后表面或末端阳极组合件的终板的内表面)上并在电化学电池充电期间产生可逆地螯合在阴极组合件中的卤化物或混合卤化物物质。相反,这些电极被配置成用于在电化学电池放电期间氧化镀覆的锌金属,从而产生 Zn^{2+} 阳离子并将卤化物或混合卤化物物质还原成其对应阴离子。

[0127] a. 双极性电极板

[0128] 本发明的双极性电极板208、208'包含前表面212和后表面214。阴极组合件位于双

极性电极板208的前表面212(例如阴极表面)上。在一些实施例中,双极性电极板包含相对于用于电化学电池或电池组堆中的卤化锌电解质呈惰性的导电材料。在一些实施例中,双极性电极板208包含钛材料(例如钛或三氧化钛)。在一些情况下,双极性电极板208进一步包含覆盖前表面212的至少一部分、后表面214的至少一部分或两个表面的至少一部分的涂层或膜。在其它实施例中,双极性电极板包含用碳化钛材料涂布的钛材料。在这些实施例中,前表面212的至少一部分、后表面214的至少一部分或两个表面的至少一部分用碳化钛材料涂布。在一些实施例中,双极性电极板包含导电碳材料(例如石墨板)。在一些情况下,双极性电极板包含用碳化钛材料涂布的石墨板。在这些实施例中,前表面212、后表面214的至少一部分或这些表面中任一者的至少一部分用碳化钛材料涂布。

[0129] 本发明的双极性电极板任选在双极性电极板的前表面212上包含凹入部分215。在一些实施例中,双极性电极板在双极性电极板的前表面212上包含凹入部分215。在这些实施例中的一些中,凹入部分215的外围边缘基本上由阴极组合件202的阴极笼216的凸缘220的最外边缘界定,使得当组装双极性电极时阴极组合件至少部分配合在凹入部分215内。在其它实施例中,凹入部分的外围边缘至少部分在阴极组合件202的阴极笼216的凸缘220的最外边缘内。在这些实施例中的一些中,凹入部分可由套在阴极组合件202的阴极笼216内的碳材料224的最外边缘界定,使得当组装双极性电极102时碳材料224至少部分配合在双极性电极板的凹入部分215内。且在某些替代实施例中,双极性电极板的前表面212缺乏凹入部分,使得表面至少基本上平坦。

[0130] 本发明的双极性电极板可任选在板外周204或其附近包含一或多个通孔。参看图2A-4,在一些实施例中,双极性电极板在板外周204或其附近包含一或多个通孔206、210,其可用于将电化学电池填充液体电解质或可用于将电极板在电池组堆中对准。

[0131] 双极性电极板可通过冲压或其它适合工艺形成。前表面212的一部分、后表面214的一部分或两个表面的部分可任选进行表面处理(例如涂布或其类似处理)以增强电池或电池组堆的电化学特性。双极性电极板的后表面可包括与电池或电池组堆充电时锌金属层的形成相关或由其界定的电化学活性区域。在一些实施例中,电极板的后表面可在电化学活性区域内喷沙或以其它方式进行处理。在其它实施例中,前表面也可在与由阴极组合件密封的区域相关的电化学活性区域内喷沙。

[0132] 举例来说,在一些实施例中,对后表面的至少一部分、前表面的至少一部分或两个表面的至少一部分进行处理(例如喷沙)以得到粗糙表面。在一些情况下,对双极性电极板的后表面的至少一部分进行处理(例如喷沙)以得到粗糙表面。在一些情况下,进行处理以得到粗糙表面的后表面的区域基本上由贴附到电极板的前表面的阴极组合件的外周界定。

[0133] b. 阴极组合件

[0134] 本发明的电化学电池和电池组堆包含至少一个阴极组合件202,其中阴极组合件由阴极笼216、碳材料224和隔板222形成。

[0135] i. 阴极笼

[0136] 阴极笼216包含袋形部分218和凸缘220且在凸缘220安置于双极性电极板的前表面212、212'或末端终板的内表面316上。参看图6A和6B,说明阴极笼216的正视图(图6A)和侧视图(图6B)。阴极笼216包括由长度 X_1 和宽度 Y_1 界定的整个区域,其包括凸缘220。为形成凸缘,将平坦金属片安设在成型机中以在平坦薄片的四个边缘中的每一者上按压凸缘。在

一些实施方案中,平坦金属片包含钛或碳化钛材料。在一些实施例中,阴极笼进一步在笼拐角处包含狭槽。这些狭槽可通过激光切割形成。阴极笼216包括由长度 X_2 和宽度 Y_2 界定的对应于袋形部分218的减小区域。因此, X_1 大于 X_2 且 Y_1 大于 Y_2 。在所示实例中,凸缘220相对于袋形部分218平坦弯曲,指示 X_1/X_2 和 Y_1/Y_2 尺寸和袋形部分的深度。在一些实施例中,由 X_2 和 Y_2 界定的区域指示其中形成多个孔227的蚀刻区域。长度 X_1/X_2 和宽度 Y_1/Y_2 可基于电化学电池100或电池组堆1000的操作要求变化。

[0137] 在一些实施例中,凸缘220包括与双极性电极板的前表面212相邻并接触的表面且袋形部分218的深度在远离电极板的前表面的方向上从凸缘延伸。阴极笼的袋形部分218与电极板的前表面协同操作以形成其中隔板222和碳材料224所位于的腔室。在这些实施例中的一些中,阴极笼在其凸缘通过焊接、使用胶粘剂、使用机械扣件或其任何组合安置于电极板的前表面上。

[0138] 阴极笼由对电化学电池或电池组堆的电解质基本上惰性的金属或金属合金形成。在一些实施例中,阴极笼由钛材料(例如钛或三氧化钛)冲压。在其它实施例中,阴极笼包含用碳化钛材料涂布的钛材料。

[0139] 在一些实施例中,阴极笼的袋形部分进行化学蚀刻以形成多个间隔孔227。在一些实施例中,对孔大小进行设定并间隔开以形成通过补偿在电化学电池操作(例如充电或放电)期间发生的阴极笼的袋形部分的变形或弯曲,增加电流和/或电荷跨越阴极笼分布的均匀性的孔图案(例如调变孔图案)。

[0140] 图7A说明由图6A描绘的阴极笼216的正视图,其包括通过化学蚀刻,穿过袋形部分218的化学蚀刻表面形成的多个孔227。图7B为由图7A说明的部分的详细视图,其展示多个孔227的分布。化学蚀刻工艺是消除待去除以形成多个孔227的固体材料的消减制造工艺。在化学蚀刻工艺第一步期间,阴极笼216开始呈平坦金属片,使用剪切力切割其,以实现对应于 X_1 和 Y_1 的尺寸。随后,可清洗金属片并在热辊层压机中用干膜防焊罩涂布,接着在黑暗环境中冷却。接着保护膜可施加在真空暴露单元内以暴露金属片。在一些实例中,暴露量值可使用步进指示物测量,且当实现所需量值的暴露时测定暴露。随后,金属片穿过显影剂,以去除保护膜,同时显影剂中的消除清洁剂施加到金属片以去除不必要的未暴露抗蚀剂。接着金属片可放入锅炉托架中并在预定温度下烘烤预定时段。举例来说,烘烤温度可为约250°F,历时约60分钟。烘烤循环后,每个金属片经空气冷却,且化学蚀刻装置按程序规范所需蚀刻区域,例如由 X_2 和 Y_2 界定的区域,且经烘烤和冷却的金属片穿过化学蚀刻装置以去除不必要材料,从而形成孔227。

[0141] 现参看图7B,多个孔227间隔开并以一定图案沿行分布。在一些实施例中,图案为交替重复图案。在一些实施例中,对图案进行选择以允许在电化学电池或电池组堆充电期间在阴极笼弯曲和变形存在下电流跨越阴极笼216均匀分布。还参看图30A-31C,给阴极笼提供根据本发明的孔图案增强了电荷和/或电流的均匀分布,使得锌金属在电荷循环期间在双极性电极板的阳极表面(例如双极性电极板的后表面214,或终板的内表面318,或两个表面)更均匀地镀覆。同样,还可增强在阴极笼216或其附近,溴与溴阴离子之间的转化。在一些实施例中,基于当电化学电池或电池组堆进行充电和放电时产生阴极笼和双极性电极的弯曲或变形的量,可选择在x方向上沿行的多个孔227的每个孔之间的间距、在y方向上交替行之间的间距和孔的直径 Φ ,以实现电荷和/或电流跨越阴极笼216的基本上均匀分布。在

一些实施方案中,x和y每个方向上x和y孔位置的分布(例如间距)是基于阴极笼216的标称孔面积和推荐网长度。袋形部分218的表面的厚度可规定标称孔面积和推荐网长度的尺寸。在一些实例中,沿行的相邻多个孔227的中心在x方向上相隔约0.067cm,且每两行在y方向上相隔约0.152cm。如以下更详细描述,阴极笼216和双极性电极板208、208'或末端终板302将在每个部分在离周边更远的区域从平坦弯曲更大距离,使得在中心区域,相对于靠近周边的外部区域,阳极与阴极电极之间的间距更短。一般来说,因为阳极与阴极电极之间的间距减小,所以对应x和y孔位置的所计算的孔直径将增加。

[0142] 在一些实施例中,在沿阴极笼的蚀刻区域(例如由 X_2 和 Y_2 界定的区域)的多个均匀分布的x和y孔位置中的每一者上,计算电极之间(例如阴极笼216与后表面214或双极性电极板208、208'、302的内表面318之间)的间距。x-y起点可包括其中x和y轴相交的图7B中所展示的袋形部分218的左下界限。此后,可基于x和y位置中的每一者上阴极与阳极电极之间的所计算的间距、电极之间的预定最小间距和标称孔面积,计算多个孔227中每一者的孔面积。在一些实施例中,多个孔227的数目可进一步基于阴极笼216的袋形部分218的表面的厚度。在一些实例中,预定最小间距为约7.45mm且标称孔面积为约 1.08mm^2 。在一些实施方案中,使用以下拟合等式,计算沿蚀刻区域的多个x和y位置中的每一者上阳极与阴极电极之间的间距:

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

[0144] 等式[1]的拟合等式的系数可通过针对每个阴极笼216以及每个双极性电极的电极板208'或末端终板302,测量离平坦的 δ 来确定。从跨越每个阴极笼216的多个x和y孔位置和电极板208'的对应位置进行测量。针对多个双极性电极102中的每一者、阴极笼216与电极板208'或末端终板302,在每一位置,计算平均值。利用对应于所计算的平均值的数据来确定阴极笼和电极板中每一者的系数 y_0 、a、b、c和d。在一些实施例中,对两个电极中每一者的 δ 的方向进行调整,使得两者之间的平坦距离为所需间距,例如约10.0mm,且电极板的 δ 从约0mm向上延伸,且阴极笼的 δ 从约10.0mm向下延伸。因此,针对电极板和阴极笼中每一者所确定的系数如下:

[0145] 电极板/末端终板

$$[0146] \quad y_0=-1.5787$$

$$[0147] \quad a=0.8948$$

$$[0148] \quad b=2.4920$$

$$[0149] \quad c=-0.1268$$

$$[0150] \quad d=-0.9132$$

[0151] 阴极笼

$$[0152] \quad y_0=10.8602$$

$$[0153] \quad a=-0.5295$$

$$[0154] \quad b=-1.5860$$

$$[0155] \quad c=0.0814$$

$$[0156] \quad d=0.6857$$

[0157] 放入等式[1]的拟合等式中的新系数可通过从阴极系数减去阳极系数来确定。因此,输入等式[1]的新系数如下:

[0158] $y_0 = 12.4389$

[0159] $a = -1.4243$

[0160] $b = -4.078$

[0161] $c = 0.2082$

[0162] $d = 1.5989$

[0163] 在输入等式[1]用于计算多个孔227的间距前,x和y孔位置必须由蚀刻区域校正。举例来说,每个x位置除以袋形部分218的长度 X_2 ,且每个y位置除以袋形部分的宽度 Y_2 。此后,每个校正的x和y孔位置以及以上确定的新系数输入等式[1]以确定每个x和y孔位置阳极与阴极电极之间的间距。等式[1]的拟合等式为非线性三维抛物面等式。在一些实施方案中,使用思陶软件公司(Systat Software, Inc.)授权的SigmaPlot™软件执行等式[1]。

[0164] 在一些实施方案中,每个x和y位置的多个孔227的每个孔的面积可如下计算:

$$[0165] \quad \varphi_{x,y} = f \times \frac{A_{\text{标称}}}{S_{\text{标称_最小值}}} \quad [2]$$

[0166] 其中 $\varphi_{x,y}$ 为在每个孔位置所计算的直径,

[0167] f为利用等式1计算的每个孔位置的电极之间的间距

[0168] $A_{\text{标称}}$ 为标称孔面积,且

[0169] $S_{\text{标称_最小值}}$ 为标称最小孔间距。

[0170] 在一些实例中,标称孔面积为约 1.08mm^2 且标称最小间距为约 7.45mm^2 。用于计算孔直径的实例利用混合单位,其中英寸用于每个x和y孔位置和由 X_2 和 Y_2 界定的蚀刻区域,而毫米用于计算电极之间的间距。等式[2]证实孔直径随着阳极与阴极电极之间的间距增加而增加。将针对双极性电极102、102'每一者,利用等式2计算的每个孔位置的平均孔直径求平均值。实施方案包括利用在多个双极性电极102、102'每一者的阴极笼216中形成的多个孔227的平均孔直径。

[0171] 图10和11说明相对于x轴(图10)和y轴(图11),双极性电极板208'与阴极笼216的三维形状型态之间的平均间距的实验数据。实验数据说明获自电池组模块1000的二十个双极性电极102、102'的平均值。电极板208'和阴极笼216在充电时从平坦弯曲。在所示的实例中,阴极笼和电极板被布置成使得相对于z轴,从平坦,阴极笼与电极板之间的间距为约10mm。电极板在直接中心(例如相对于x轴约3.5mm)沿z轴具有约1.566mm离平坦的最大 δ ,且阴极笼在右边中心(例如相对于x轴约2.0mm)沿x轴具有约0.565mm离平坦的最大 δ 。多个双极性电极从左边中心到右边中心的平均电极间距为约7.78mm。

[0172] ii. 碳材料

[0173] 碳材料224与双极性电极板208、208'的前表面212、212'电连通,且由阴极笼216、216'、隔板222和双极性电极板的前表面212、212'限制。适合于本发明的电化学电池的碳材料可包含可逆地吸收溴物质水溶液(例如溴水溶液或溴化物水溶液)(统称为702)并在电解质存在下基本上为化学惰性的任何碳材料。在一些实施例中,碳材料包含碳黑或其它锅炉工艺碳。适合碳黑材料包括(但不限于)卡博特(Cabot) Vulcan®XC72R、阿克苏诺贝尔凯琴碳黑(Akzo-Nobel Ketjenblack) EC600JD和导电锅炉工艺碳黑的其它无光黑色混合物。在一些实施例中,碳材料还可包括其它组分,包括(但不限于)PTFE粘合剂和去离子水。举例来说,碳材料具有按碳材料重量计小于50wt%(例如约0.01wt%到约30wt%)的水含量。在一

些实施例中,碳材料包含PTFE(例如按碳材料重量计约0.5wt%到约5wt%)。

[0174] 在一些实施例中,碳材料模制成使得碳材料可由阴极笼至少部分套合的尺寸和形状。在一些实例中,碳材料可呈一或多个薄矩形块形式。举例来说,碳材料成形为一或多个具有圆拐角的薄矩形块,使得在组装阴极组合件时拐角不刺穿隔板。在一些实施例中,碳材料可包含单一固体块。在其它实施例中,碳材料可包含一到五块、一到三块或一到两块碳黑固体。

[0175] iii. 隔板

[0176] 适用于本发明的电化学电池或电池组堆的隔板222能够在至少阴极笼的袋形部分的减小表面与碳材料之间形成多孔屏障。在一些实施例中,隔板由可润湿的纺织布或可润湿的无纺布形成。且在一些实例中,纺织或无纺布包含多个孔隙,所述孔隙大小允许电解质穿过其,同时至少基本上限制碳材料粒子穿过其。在其它实施例中,隔板由包括 Zorflex® FM10 ACC 100%活化纺织碳布的具有极其大表面积(例如1000–2000m²/g)的碳布形成和/或显示快速反应和吸附动力学。

[0177] 在一些实施例中,隔板222插入至少一部分阴极笼与碳材料之间。且在其它实施例中,隔板基本上包裹碳材料,使得隔板插入碳材料与阴极笼的基本上所有袋形部分之间,且隔板插入至少一部分碳材料与至少一部分双极性电极板之间。举例来说,隔板至少插入具有孔图案(例如多个孔227)的阴极笼的袋形部分的减小表面与碳材料之间。

[0178] 2. 末端组合件

[0179] 本发明的另一方面提供了一种用于双极性电化学电池或电池组堆的末端组合件。参看图12–17,本发明的末端组合件104包含导电杯状构件310,其包含末端壁312、侧壁304和与末端壁由侧壁隔开的边缘306。双极性电化学电池或电池组的末端308被连接成与导电杯状构件310的末端壁312电连通。在一些实施例中,末端308包含黄铜(例如末端为电连通或接触末端壁的黄铜塞)。在一些实施例中,一部分与末端308接触的末端壁312包含铜。在这些实施例中,末端壁可由钛形成并包括用以接触由铜形成的末端并电连接其到导电杯状构件的末端壁的铜板。

[0180] 末端组合件进一步包含末端终板302,其具有内表面318和外表面316,所述表面至少基本上与末端壁共面并在外表面316上接合于边缘。末端终板302可被成形成包含双极性电极板中存在的任一特征,包括(但不限于)用碳化钛材料涂布的钛材料、通孔、粗糙内表面等等。杯状构件的边缘接合于末端终板302,使得边缘大约居中于末端终板的电化学活性区域322。在一些实施例中,电化学活性区域322对应于在末端终板的内表面与外表面之间延伸,在电化学电池或电池组堆的充电和放电循环期间与相邻双极性电极化学或电连通的区域。在这些实施例中,与电池组的负阴极末端相关的末端终板的电化学活性区域对应于由安置在末端终板(例如末端阴极终板)的内表面上的阴极组合件密封的区域或由其界定。与电池组的正阳极末端相关的末端终板的电化学活性区域可对应于其内表面上与安置于相邻双极性电极板的前表面上的阴极组合件相对并在电池组(末端阳极组合件)充电时形成锌金属层的区域。在一些实施例中,末端阳极组合件的末端终板的至少一部分内表面(例如至少化学活性区域)为粗糙表面。

[0181] 图14提供末端终板的俯视图,其展示末端终板的电化学活性区域,所述电化学活性区域包含密封于与边缘外周对应的虚线椭圆306内的第一表面区域326和由边缘306的外

周和电化学活性区域322的外围边缘界定的剩余第二表面区域324。在图14中,出于清楚起见,去除导电杯状构件310,使得第一表面区域可展示出。因此,当导电杯状构件接合于末端终板的外表面时,第一表面区域由边缘密封。第一表面区域326和第二表面区域324基本上相同。

[0182] 在一些实施例中,边缘基本上为椭圆形且由长轴 A_{MAJ} 和垂直于长轴的短轴 A_{MIN} 界定,长轴与短轴在边缘中心以及电化学活性区域的中心交叉。如本文所用,基本上椭圆形的边缘是指具有基本上矩形形状且拐角切成圆角或以其它方式弯曲和磨圆的边缘。在一些实施例中,边缘基本上为矩形。图15提供沿图13的线15-15获取的横截面图,其展示边缘的主半径 R_{MAJ} 基本上等于沿长轴从边缘外周延伸到电化学活性区域的外围边缘的平行于短轴的第一距离 $D1$;且图13展示边缘的次半径 R_{MIN} 基本上等于沿短轴从边缘外周延伸到电化学活性区域的外围边缘的平行于长轴的第二距离 $D2$ 。

[0183] 在一些实施例中,边缘界定由末端壁和侧壁的内表面与当接合于边缘时包围内部区域开口的末端终板的外表面界定的内部区域330的开口。

[0184] 在一些实施例中,边缘居中于终板的电化学活性区域内。在一些实施例中,边缘为基本上圆形或基本上椭圆形。

[0185] 在一些实施例中,侧壁垂直于或基本上垂直于末端壁和边缘。在其它实施例中,侧壁从末端壁向外径向延伸到边缘。

[0186] 在一些实施例中,边缘为基本上圆形。举例来说,图16提供包含导电杯状构件的末端组合件的顶部透视图,所述导电杯状构件包含末端壁、侧壁和与末端壁由侧壁隔开的基本上圆形边缘306'。在这些实施例中,边缘的半径 $R1$ 基本上等于电化学活性区域322的外围边缘与边缘外周之间的距离 $D3$ 。

[0187] 参看图17,沿着图13的17-17获取的横截面图展示包含导电杯状构件、末端终板、任选的框架构件114的末端组合件和紧邻末端组合件的双极性电极,其中所述双极性电极包含阴极组合件202和双极性电极板208。参看图17和23,在一些实施例中,框架构件114包含第一侧面614和第二侧面616,所述第一侧面在与导电杯状构件312相对的侧面上与末端终板302的内表面318相对并容纳其。在这些实施例中的一些中,框架的第二侧面与双极性电极的阴极组合件202相对,且双极性电极包含含有紧固到框架的第二侧面616的前表面212的双极性电极板208;和位于双极性电极板的前表面上的阴极组合件202,所述阴极组合件插入双极性电极板的前表面与末端终板的内表面之间。在一些实施例中,位于末端终板的内表面的电化学活性区域322与位于双极性电极板的前表面的阴极组合件相对并包括基本上与阴极组合件的尺寸和形状相同的尺寸和形状。以上参看图3和4B更详细地论述,阴极组合件202包含阴极笼216、隔板222和位于双极性电极板的前表面212、212'上的碳材料224。

[0188] 在一些实施例中,末端组合件为末端阴极组合件,其中所述末端阴极组合件包含:具有电化学活性区域的末端终板302;导电杯状构件,例如本文所述的任一杯状构件,其安置于末端终板的外表面上且大约居中于电化学活性区域;和阴极组合件,例如本文所述的任一阴极组合件,其安置于末端终板的内表面上。

[0189] 在一些实施例中,末端组合件包含末端阳极组合件,其中所述末端阳极组合件包含:具有电化学活性区域的末端终板;导电杯状构件,例如本文所述的任一杯状构件,其安

置于末端终板的外表面上且大约居中于电化学活性区域,且其中所述末端阳极组合件缺乏阴极组合件。

[0190] 在一些实施例中,导电杯状构件的边缘通过焊接件或胶粘剂接合到末端终板的外表面。在一些情况下,胶粘剂是导电性的。适合导电胶粘剂的实例包括石墨填充的胶粘剂(例如石墨填充的环氧树脂、石墨填充的聚硅氧、石墨填充的弹性体或其任何组合)、镍填充的胶粘剂(例如镍填充的环氧树脂)、银填充的胶粘剂(例如银填充的环氧树脂)、铜填充的胶粘剂(例如铜填充的环氧树脂)、其任何组合等等。

[0191] 在一些实施例中,导电杯状构件由铜合金、铜/钛包层、铝和导电陶瓷构成。举例来说,末端壁和侧壁的内表面包含铜。在其它情况下,末端壁和侧壁的外表面包含铜、钛和导电陶瓷中的至少一者。

[0192] 在一些实施例中,导电杯状构件或末端终板中的至少一者包含钛。在一些实施例中,导电杯状构件或末端终板中的至少一者包含用碳化钛材料涂布的钛材料。

[0193] 在一些实施例中,导电杯状构件包含第一金属且终板包含第二金属。

[0194] 在一些实施例中,边缘包含从侧壁向外径向延伸的凸缘328(图15)。

[0195] 再次参看图15,根据以下表达式概括卤化锌电化学电池或电池组堆在其操作(例如充电或放电)期间示例性末端组合件的电特性:

[0196] $V_A \approx V_E \approx V_C$ 表达式1

[0197] $V_D \approx V_B$ 表达式2

[0198] $V_F \approx V_G$ 表达式3

[0199] $\Delta V_{G-D} \approx \Delta V_{F-B} \gg \Delta V_{H-G} \approx \Delta V_{F-H}$ 表达式4

[0200] $\Delta V_{G-D} \approx \Delta V_{F-B} \gg \Delta V_{B-C} \approx \Delta V_{D-C}$ 表达式5

[0201] B和D鉴别杯状构件的边缘与双极性终板的第一表面之间的两个电接触点。H表示导电杯状构件的对称性倒置中心,且C表示H叠加到双极性终板的第一表面,使得沿短轴 A_{MIN} 延伸且接合C与H的线CH与终板的第一表面正交。F和G鉴别其中末端壁312和侧壁304相接的接合点,且A和E鉴别电化学活性区域322的相对外围边缘。

[0202] A处的电荷 V_A 大约等于E处的电荷 V_E 和C处的电荷 V_C 。D处的电荷 V_D 大约等于B处的电荷 V_B 。F处的电荷 V_F 大约等于G处的电荷 V_G 。G到D的电位差异或电压 ΔV_{G-D} 大约等于F到B的电压 ΔV_{F-B} ,H到G的电压 ΔV_{H-G} 大约等于F到H的电压 ΔV_{F-H} ,且 ΔV_{G-D} 和 ΔV_{F-B} 基本上大于 ΔV_{H-G} 和 ΔV_{F-H} 。且电压 ΔV_{G-D} 和 ΔV_{F-B} 基本上大于B到C的电压 ΔV_{B-C} 和D到C的电压 ΔV_{D-C} 。

[0203] 因为G到D和F到B的电压,即 ΔV_{G-D} 和 ΔV_{F-B} 基本上大于H到G的电压和F到H的电压,即 ΔV_{H-G} 和 ΔV_{F-H} ,所以从本发明的末端组合件的末端放出的电流基本上比从末端直接附接于终板的传统双极性电池组放出的电流更均匀。

[0204] 3. 卤化锌电解质

[0205] 在本发明的电化学电池和电池组堆中,电解质水溶液(即,卤化锌电解质)插入末端终板的内表面、阴极组合件、双极性电极的前表面和框架的内表面(如果存在)之间。在这些实施例中,当电化学电池或电池组堆充电时,在暴露于电解质的阴极组合件的阴极笼的表面上溴阴离子氧化成溴。相反,在放电期间溴还原成溴阴离子。在阴极组合件的阴极笼处或其附近,溴与溴阴离子232之间的转化可如下表述:

[0206] $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$ 。

[0207] 本发明提供了一种电解质水溶液,其适用于流动或不流动(即静态)的可再充电卤化锌电化学电池或电池组堆。在这些电池或电池组堆中,存在于电解质中的溴化锌、氯化锌或两者的任何组合充当电化学活性材料。

[0208] 本发明的一个方面提供了一种用于二次锌溴电化学电池的电解质,其包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约5wt%到约15wt% KBr ;约5wt%到约15wt% KCl ;以及一或多种季铵试剂,其中所述电解质包含约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂。

[0209] 在一些实施例中,电解质包含约4wt%到约12wt%(例如约6wt%到约10wt%)溴化钾(KBr)。在一些实施例中,电解质包含约8wt%到约12wt%溴化钾(KBr)。

[0210] 在一些实施例中,电解质包含约4wt%到约12wt%(例如约6wt%到约10wt%)氯化钾(KCl)。在一些实施例中,电解质包含约8wt%到约14wt%氯化钾(KCl)。在一些实施例中,电解质包含约11wt%到约14wt%氯化钾(KCl)。

[0211] 在一些实施例中,电解质进一步包含约0.5wt%到约10wt%(例如约1wt%到约7.5wt%)乙二醇二甲醚。在一些实例中,乙二醇二甲醚包含单乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、五乙二醇二甲醚、六乙二醇二甲醚或其任何组合。举例来说,乙二醇二甲醚包含四乙二醇二甲醚。在其它实例中,电解质包含约1wt%到约5wt%四乙二醇二甲醚。

[0212] 在一些实施例中,电解质进一步包含约0.05wt%到约4wt%(例如约0.1wt%到约1wt%)醚。在一些实施例中,醚为冠醚、DME-PEG、二甲醚或其任何组合。在另一个实施例中,醚为冠醚。

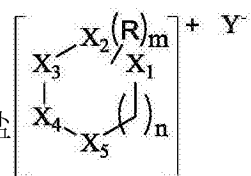
[0213] 在一些实施例中,电解质进一步包含约0.5wt%到约2.5wt%(例如约1wt%到约2.25wt%) DME-PEG或二甲醚。在一些实例中,DME-PEG具有约350amu到约3000amu的平均分子量(例如数目平均分子量 M_n)。在其它实例中,DME-PEG具有约1200amu到约3000amu的平均分子量。且在一些实例中,电解质进一步包含约5wt%到约10wt% DME-PEG,其中DME-PEG具有约1500amu到约2500amu(例如约2000amu)的平均分子量(例如数目平均分子量 M_n)。

[0214] 在一些实施例中,醚为冠醚。举例来说,冠醚为18-冠-6。举例来说,冠醚为15-冠-5。举例来说,冠醚为12-冠-4。

[0215] 在一些实施例中,电解质进一步包含约0.1wt%到约1.0wt%醇,其中所述醇基本上可互溶于水中。举例来说,醇包含 C_{1-4} 醇。在其它实例中,醇包含甲醇、乙醇、1-丙醇(即正丙醇)、2-丙醇(即异丙醇)、1-丁醇(即正丁醇)、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇或其任何组合。且在一些实例中,电解质进一步包含约0.25wt%到约0.75wt%叔丁醇。

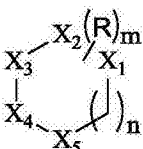
[0216] 在一些实施例中,电解质进一步包含约0.25wt%到约5wt%(例如约0.5wt%到约4wt%) C_{1-10} 二醇。在一些实例中,电解质进一步包含约0.25wt%到约5wt%(例如约0.5wt%到约4wt%)经取代的乙二醇或经取代的丙二醇。在一些实例中,二醇包含乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇或其任何组合。且在一些实例中,电解质进一步包含约0.25wt%到约2.5wt%新戊二醇。

[0217] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂为式I的盐



式 I

[0218] 其中

[0219]  为饱和、部分不饱和或完全不饱和;

[0220] X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 和 X_5 各独立地选自碳、氧和氮,其限制条件为 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 和 X_5 中的至少一者为氮;

[0221] 每个R独立地为氢、烷基、环烷基、芳基、芳基烷基、杂环烷基或杂芳基,其中每个R独立且任选地经以下基团取代:卤基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)(\text{OQ}_2)$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 或任选经1-3个 Q_3 取代基取代的杂环烷基或烷基;

[0222] 每个 Q_2 独立地为氢、烷基、环烷基、芳基、芳基烷基、杂环烷基或杂芳基,每一者任选地经1-3个 Q_3 取代基取代;

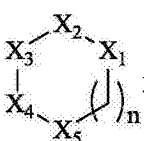
[0223] 每个 Q_3 独立地为卤基、氧代基、 CN 、 NO_2 、 CF_3 、 OCF_3 、 OH 、 $-\text{S}(\text{O})_z(\text{C}_{1-6}\text{烷基})$ 、 $-\text{N}(\text{C}_{1-6}\text{烷基})_2$ 、 $-\text{COO}(\text{C}_{1-6}\text{烷基})$ 、 $-\text{C}(\text{O})(\text{C}_{1-6}\text{烷基})$ 、 $-\text{O}(\text{C}_{1-6}\text{烷基})$ 或任选经1-3个选自以下基团的取代基取代的 $\text{C}_{1-6}\text{烷基}$:卤基、氧代基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{H}$ 、 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{COOH}$;

[0224] m 为0、1、2、3、4或5;

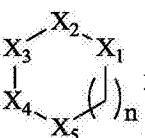
[0225] n 为0、1或2;且

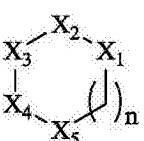
[0226] Y 为阴离子。

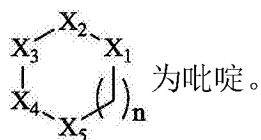
[0227] 在一个实施例中, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 和 X_5 中的一或两者为氮且其余为碳。在另一个实施例中, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 和 X_5 中的一者为氮且其余为碳。在又一个实施例中, X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 和 X_5 中的两

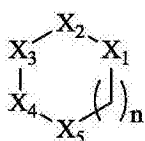
者为氮且其余为碳。在再一个实施例中, 选自吡啶、嘧啶、吡嗪、哌嗪、哌啶、吗啉、

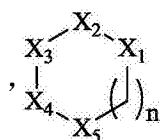
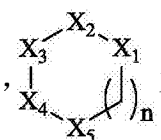
1,3-噁嗪、1,2-噁嗪、吡咯烷、吡咯、吡唑、咪唑、噁唑、异噁唑、1,2,3-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3,4-噁三唑、1,2,3,5-噁三唑、1,2,4,5-噁三唑和四唑。

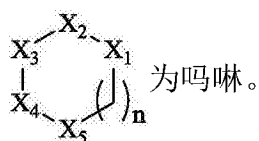
[0228] 在一个实施例中, 选自吡啶、嘧啶、吡嗪、哌嗪、哌啶、吗啉、1,3-噁嗪和

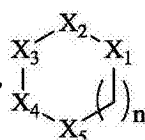
1,2-噁嗪。在一个实施例中, 选自吡啶、嘧啶和吡嗪。在另一个实施例中,



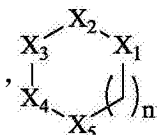
[0229] 在一个实施例中，选自吡啶、吗啉、1,3-噁嗪和1,2-噁嗪。在另一个实施

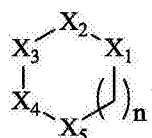
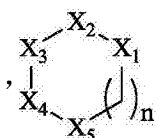
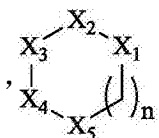
例中，选自吡啶和吗啉。在一个实施例中，为吡啶。在一个实施例中，

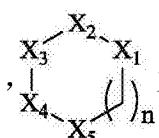


[0230] 在一个实施例中，选自吡咯烷、吡咯、吡唑、咪唑、噁唑、异噁唑、1,2,3-

噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3,4-噁三唑、1,2,3,5-噁三唑、1,2,

4,5-噁三唑和四唑。在另一实施例中，选自吡咯、吡唑和咪唑。在一个实施例中，

为吡咯。在一个实施例中，为吡唑。在一个实施例中，为咪唑。

在一个实施例中，为吡咯烷。

[0231] 在一个实施例中， n 为1。在另一实施例中， n 为0。

[0232] 在一个实施例中，每个R独立地为烷基或环烷基，其中每个R独立且任选地经以下基团取代：卤基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 、 $-\text{S}(\text{O})_z\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)(\text{OQ}_2)$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)\text{S}(\text{O})_z\text{Q}_2$ 或任选经1-3个 Q_3 取代基取代的杂环烷基或烷基。在另一实施例中，每个R独立地为烷基或环烷基，其中每个R独立且任选地经以下基团取代：卤基、杂环烷基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 。在另一个实施例中，每个R为烷基，其独立且任选地经以下基团取代：卤基、杂环烷基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OQ}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OQ}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{Q}_2$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 。在再一个实施例中，每个R为烷基，其独立且任选地经以下基团取代：卤基、杂环烷基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 或 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Q}_2)_2$ 。在又一个实施例中，每个R为烷基，其独立且任选地经以下基团取代：卤基或杂环烷基。

[0233] 在另一个实施例中，每个R为烷基，其经杂环烷基取代。在另一个实施例中，R为烷

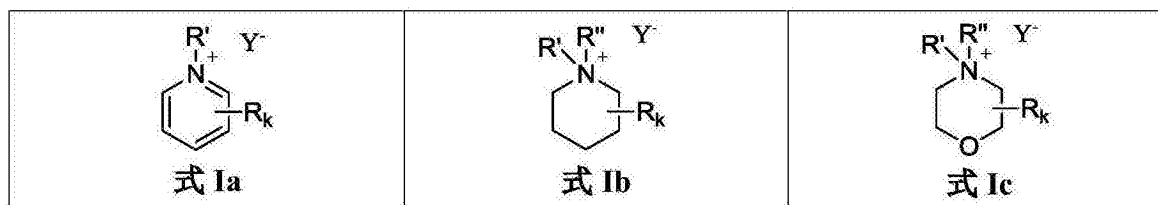
基,其经吡咯烷取代。在另一个实施例中,R为丙基,其经杂环烷基取代。在另一个实施例中,R为丙基,其经吡咯烷取代。

[0234] 在一个实施例中,每个R为未经取代的烷基。在另一实施例中,R选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基和十六烷基。在一个实施例中,R选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基和十六烷基。在一个实施例中,R为甲基。在一个实施例中,R为乙基。在一个实施例中,R为丙基。在一个实施例中,R为丁基。在一个实施例中,R为戊基。在一个实施例中,R为己基。在一个实施例中,R为庚基。在一个实施例中,R为辛基。在一个实施例中,R为十二烷基。在一个实施例中,R为壬基。在一个实施例中,R为癸基。在一个实施例中,R为十二烷基。在一个实施例中,R为十六烷基。

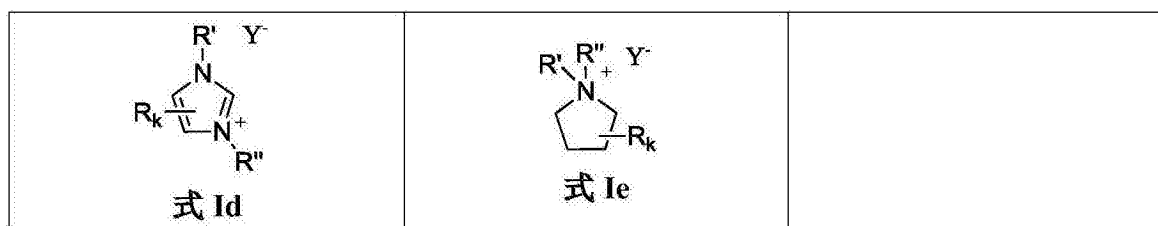
[0235] 在一个实施例中,Y为选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、砷酸根、磷酸根、亚砷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、硫酸根、硝酸根、硫酸氢根、亚硝酸根、硫代硫酸根、亚硫酸根、过氯酸根、碘酸根、氯酸根、溴酸根、亚氯酸根、次氯酸根、次溴酸根、碳酸根、铬酸根、碳酸氢根(碳酸氢根)、重铬酸根、乙酸根、甲酸根、氰化物、酰胺、氰酸根、过氧化物、硫代氰酸根、乙二酸根、氢氧根和过锰酸根的阴离子。在另一个实施例中,Y为选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、磷酸二氢根、硝酸根、过氯酸根、次氯酸根、碳酸氢根(碳酸氢根)、乙酸根、甲酸根、氰化物和氢氧根的单价阴离子。在又一个实施例中,Y为选自磷酸氢根、硫酸根和碳酸根的二价阴离子。在再一个实施例中,Y选自氟离子、氯离子、溴离子和碘离子。在一个实施例中,Y为氯离子。在一个实施例中,Y为溴离子。在一个实施例中,Y为碘离子。

[0236] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂为式Ia、式Ib、式Ic、式Id或式Ie的盐。

[0237]



[0238]



[0239] 其中

[0240] 每个R、R'和R''独立地为氢、烷基、环烷基、芳基、芳基烷基、杂环烷基或杂芳基,其中每个R、R'和R''独立且任选地经以下基团取代:卤基、-CN、-NO₂、-OQ₂、-S(O)_zQ₂、-S(O)_zN(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)_zQ₂或任选经1-3个Q₃取代基取代的杂环烷基或烷基;

[0241] 每个Q₂独立地为氢、烷基、环烷基、芳基、芳基烷基、杂环烷基或杂芳基,每一者任选地经1-3个Q₃取代基取代;

[0242] 每个 Q_3 独立地为卤基、氧代基、CN、NO₂、CF₃、OCF₃、OH,进一步包含-S(O)_z(C₁₋₆烷基)、-N(C₁₋₆烷基)₂、-COO(C₁₋₆烷基)、-C(O)(C₁₋₆烷基),进一步包含-O(C₁₋₆烷基)或任选经1-3个选自以下基团的取代基取代的C₁₋₆烷基:卤基、氧代基、-CN、-NO₂、-CF₃、-OCF₃、-OH、-SH、-S(O)_zH、-NH₂或-COOH;

[0243] k为0、1或2;且

[0244] Y为阴离子。

[0245] 在式Ia-Ie的一些实施例中,每个R、R'和R''独立地为烷基或环烷基,其中每个R、R'和R''独立且任选地经以下基团取代:卤基、-CN、-NO₂、-OQ₂、-S(O)_zQ₂、-S(O)_zN(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)_zQ₂或任选经1-3个Q₃取代基取代的杂环烷基或烷基。在另一实施例中,每个R、R'和R''独立地为烷基或环烷基,其中每个R、R'和R''独立且任选地经以下基团取代:卤基、杂环烷基、-CN、-NO₂、-OQ₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂或-C(O)N(Q₂)₂。在另一个实施例中,每个R、R'和R''独立地为烷基,其独立且任选地经以下基团取代:卤基、杂环烷基、-CN、-NO₂、-OQ₂、-N(Q₂)₂、-C(O)OQ₂、-C(O)Q₂或-C(O)N(Q₂)₂。在再一个实施例中,每个R、R'和R''独立地为烷基,其独立且任选地经以下基团取代:卤基、杂环烷基、-CN、-NO₂、-N(Q₂)₂或-C(O)N(Q₂)₂。

[0246] 在一个实施例中,每个R、R'和R''独立地为未经取代的烷基。在另一实施例中,每个R、R'和R''独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基和十六烷基。在一个实施例中,每个R、R'和R''独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基和十六烷基。

[0247] 在式Ia-Ie的一些实施例中,Y选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、砷酸根、磷酸根、亚砷酸根、磷酸氢根、磷酸二氢根、硫酸根、硝酸根、硫酸氢根、亚硝酸根、硫代硫酸根、亚硫酸根、过氯酸根、碘酸根、氯酸根、溴酸根、亚氯酸根、次氯酸根、次溴酸根、碳酸根、铬酸根、碳酸氢根(碳酸氢根)、重铬酸根、乙酸根、甲酸根、氰化物、酰胺、氰酸根、过氧化物、硫代氰酸根、乙二酸根、氢氧根和过锰酸根。在另一个实施例中,Y为选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、磷酸二氢根、硝酸根、过氯酸根、次氯酸根、碳酸氢根(碳酸氢根)、乙酸根、甲酸根、氰化物、氢氧根的单价阴离子。在又一个实施例中,Y选自磷酸氢根、硫酸根和碳酸根的二价阴离子。在再一个实施例中,Y选自氟离子、氯离子、溴离子和碘离子。在一个实施例中,Y为氯离子。在一个实施例中,Y为溴离子。在一个实施例中,Y为碘离子。

[0248] 在式Ia-Ie的一些实施例中,k为0或1。在另一个实施例中,k为0。在又一个实施例中,k为1。

[0249] 在式Ia的一些实施例中,每个R和R'独立地选自甲基、乙基、丁基和己基。在另一个实施例中,k为1;R'选自乙基、丁基和己基;且R为甲基。在又一个实施例中,k为0且R'选自乙基、丁基和己基。

[0250] 在一个实施例中,式Ia的盐选自溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-4-甲基吡啶鎓和溴化1-己基吡啶鎓。

[0251] 在式Ib的一些实施例中,每个R、R'和R''独立地选自甲基和丙基。

[0252] 在一个实施例中,式Ib的盐为溴化1-甲基-1-丙基哌啶鎓。

[0253] 在式Ic的一些实施例中,每个R、R'和R''独立地选自甲基、乙基和丁基。在另一个实施例中,k为0。

[0254] 在一个实施例中,式Ic的盐选自溴化N-甲基-N-乙基吗啉鎓和溴化N-甲基-N-丁基吗啉鎓。

[0255] 在式Id的一些实施例中,每个R、R'和R''独立地选自甲基、乙基、丁基、己基、辛基和癸基。在另一个实施例中,k为1且R为甲基。

[0256] 在一个实施例中,式Id的盐选自溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-癸基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-甲基-3-辛基咪唑鎓和溴化1-甲基-3-己基咪唑鎓。

[0257] 在式Ie的一些实施例中,每个R、R'和R''独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基。在另一实施例中,k为0且每个R'和R''独立地为烷基,其任选经杂环烷基或卤基取代。在另一个实施例中,k为0且每个R'和R''独立地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、2-氯乙基或3-(N-甲基吡咯烷鎓)丙基。

[0258] 在一个实施例中,式Ie的盐选自溴化N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-丙基吡咯烷鎓、溴化N-丙基-N-丁基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-丁基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-(2-氯乙基)吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-己基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-丁基吡咯烷鎓、溴化N-丁基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓、二溴化三亚甲基-双(N-甲基吡咯烷鎓)和溴化N-丙基-N-戊基吡咯烷鎓。

[0259] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含具有化学式 $\text{R}_2\text{R}_1\text{R}_3\text{N}^+\text{R}_4$ Y⁻的试剂,其中R₁、

R₂、R₃和R₄各独立地为氢或烷基且Y为如本文所定义的阴离子。在一些实施例中,一或多种季铵试剂包卤化含铵(例如NH₄Br、NH₄Cl或其任何组合);卤化四烷基铵(例如溴化四甲基铵、氯化四甲基铵、溴化四乙基铵、氯化四乙基铵、其组合等等);卤化杂环铵(例如卤化N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓、卤化N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓、其组合等等);或其任何组合。在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含选自由以下各物组成的群组的季铵试剂:氯化铵、溴化铵、溴化四乙基铵、溴化三甲基丙基铵、溴化N-甲基-N-乙基吗啉鎓、溴化N-乙基-N-甲基吗啉鎓、溴化N-甲基-N-丁基吗啉鎓、溴化N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓、溴化N,N,N-三乙基-N-丙基铵、溴化N-乙基-N-丙基吡咯烷鎓、溴化N-丙基-N-丁基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-丁基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-(2-氯乙基)吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-己基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-丁基吡咯烷鎓、二溴化三亚甲基-双(N-甲基吡咯烷鎓)、溴化N-丁基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓、溴化N-丙基-N-戊基吡咯烷鎓和其任何组合。在一些实例中,电解质包含约1wt%到约5wt%一或多种季铵试剂。在一些实例中,电解质包含约3wt%到约7wt%一或多种季铵试剂。且在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含溴化N-甲基-N-乙基吗啉鎓。在其它实例中,电解质包含约0.25wt%到约1.25wt%溴化N-甲基-N-乙基吗啉鎓。且在一些实例中,一或多种季铵试剂包含溴化四乙铵、溴化三甲基丙基铵或其任何组合。举例来说,电解质包含约1wt%到约5wt%溴化四乙基铵。

[0260] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含选自由以下各物组成的群组的季铵试

剂:铵溴络合剂、咪唑鎓溴络合剂、吡咯烷鎓溴络合剂、吡啶鎓溴络合剂、磷溴络合剂和吗啉鎓溴络合剂。

[0261] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含选自由以下各物组成的群组的季铵试剂:(TEA) 溴化四乙基铵、(MEM) 溴化N-乙基-N-甲基吗啉鎓、溴化三甲基丙基铵、溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓、溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-甲基-1-丙基哌啶鎓、溴化十二烷基三甲基铵、溴化1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-癸基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-甲基-3-辛基咪唑鎓、溴化1-甲基-3-己基咪唑鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-4-甲基吡啶鎓、溴化1-己基吡啶鎓、溴化四乙基磷、溴化1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓、溴化己基三甲基铵和溴化十六烷基三乙基铵。

[0262] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓或溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓。举例来说,电解质包含约1wt%到约5wt%(例如约1.5wt%到约4wt%) 溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-1-甲基吗啉鎓或溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓。

[0263] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含溴化十六烷基三乙基铵(CTAB)。举例来说,电解质包含约0.01wt%到约1wt%(例如约0.05wt%到约0.5wt%) 溴化十六烷基三乙基铵(CTAB)。

[0264] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵、溴化三甲基丙基铵或其任何组合。举例来说,电解质包含约1wt%到约6wt%(例如约1.5wt%到约5wt%) 溴化四乙基铵。举例来说,电解质包含约1wt%到约5wt%(例如约1.5wt%到约3.5wt%) 溴化三甲基丙基铵。

[0265] 不受理论束缚,认为季铵试剂通过溴与季铵试剂形成络合物产生浮力作用来增强电化学。因为电解质中的溴离子假聚合,所以其变得较重且沉至电解质体积底部,降低电池中的动力学。产生浮力作用的季铵试剂帮助缓和此问题,使得假聚合的溴离子离开电解质体积底部,并增加电池中的动力学。

[0266] 在一些实施例中,电解质进一步包含小于1wt%一或多种选自Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、Fe或其任何组合的添加剂。举例来说,电解质包含小于1wt% Sn和In。

[0267] 在一些实施例中,电解质进一步包含约30wt%到约50wt%水。在一些实施例中,电解质进一步包含约35wt%到约45wt%水。在一些实例中,水进行去矿化,直到其电阻大于约 $8\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ (例如约 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 或更大或大于约 $10\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

[0268] 在一些实施例中,电解质进一步包含足够HBr以赋予电解质约2到约4(约2.5到约3.5)的pH值。

[0269] 在一些实施例中,电解质进一步包含约0.1wt%到约2wt%(例如约0.3wt%到约1wt%) 乙酸。在替代实施例中,电解质包含约0.1wt%到约2wt%乙酸、乙酸钠、乙酸钾或其任何组合。

[0270] 在一些实施例中,电解质进一步包含约2wt%到约8wt%(例如约3wt%到约5wt%) 柠檬酸单水合物。在一些实施例中,电解质进一步包含约2wt%到约8wt%(例如约3wt%到约5wt%) 柠檬酸二氢钾单水合物。

[0271] 在一些实施例中,电解质进一步包含约2wt%到约8wt%(例如约3wt%到约5wt%)乙二酸。在一些实施例中,电解质进一步包含约2wt%到约8wt%(例如约3wt%到约5wt%)乙二酸。

[0272] 在一些实施例中,电解质进一步包含稳定添加剂。举例来说,稳定添加剂为乙酸、乙酸钠、乙二酸、乙二酸钠、柠檬酸、柠檬酸钾、18-冠-6、二氰二胺、丁二酸、甲烷磺酸钠、丙酸钠、丙二酸钠、己酸钠、六氟铝酸钠、癸二酸、三氟甲烷磺酸钾、乙腈、丙腈、acquivion离聚物、丁酸钠、三聚氰胺、癸二酸、2,2联吡啶、十二烷二酸、三氯乙酸钠、十二酸、十二烷酸钠、15-冠-5或三氯乙酸。在一些实施例中,添加剂增强电化学。在其它实施例中,添加剂不改变电化学。

[0273] 本发明的另一个方面提供了一种用于二次卤化锌电化学电池的电解质,其包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 、 ZnCl_2 或其任何组合;约4wt%到约12wt% KBr ;约4wt%到约12wt% KCl ;约0.5wt%到约10wt%乙二醇二甲醚;以及约1wt%到约5wt%一或多种季铵试剂。

[0274] 本发明的另一个方面提供了一种用于二次卤化锌电化学电池的电解质,其包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约4wt%到约12wt% KBr ;约4wt%到约12wt% KCl ;约0.5wt%到约10wt%乙二醇二甲醚;和约1wt%到约5wt%一或多种季铵试剂。

[0275] 本发明的另一个方面提供了一种用于二次卤化锌电化学电池的电解质,其包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 和约0.01wt%到约0.9wt%一或多种选自Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、Fe或其任何组合的添加剂。

[0276] 在一些实施例中,电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约5wt%到约15wt% KBr ;约5wt%到约15wt% KCl ;约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂;约0.1wt%到约2wt%乙酸;和约0.05wt%到约4wt%冠醚。

[0277] 在一些实施例中,电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约5wt%到约15wt% KBr ;约5wt%到约15wt% KCl ;约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂;约0.1wt%到约2wt%乙酸;约0.05wt%到约4wt%冠醚;且其中一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵。

[0278] 在一些实施例中,电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约5wt%到约15wt% KBr ;约5wt%到约15wt% KCl ;约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂;约0.1wt%到约2wt%乙酸;约0.05wt%到约4wt%冠醚;且其中一或多种季铵试剂包含溴化三甲基丙基铵。

[0279] 在一些实施例中,电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约5wt%到约15wt% KBr ;约5wt%到约15wt% KCl ;约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂;约0.1wt%到约2wt%乙酸;约0.05wt%到约4wt%冠醚;且其中一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵、溴化甲基乙基吡啶鎓和溴化十六烷基三乙基铵。在另一个实施例中,溴化甲基乙基吡啶鎓为溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓。在另一个实施例中,溴化甲基乙基吡啶鎓为溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓。

[0280] 在一些实施例中,电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约5wt%到约15wt% KBr ;约5wt%到约15wt% KCl ;约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂;约0.1wt%到约2wt%乙酸;约0.05wt%到约4wt%冠醚;且其中一或多种季铵试剂包含溴化三乙基丙基铵、溴化甲基乙基吡啶鎓和溴化十六烷基三乙基铵。在另一个实施例中,溴化甲基乙基吡啶鎓为溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓。

[0281] 在一些实施例中,电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ;约5wt%到约15wt%

KBr; 约5wt%到约15wt% KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 约0.1wt%到约2wt%乙酸; 约0.05wt%到约4wt%冠醚; 且其中一或多种季铵试剂包含溴化三乙基丙基铵、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓和溴化十六烷基三乙基铵。

[0282] 在一些实施例中, 电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ; 约5wt%到约15wt% KBr; 约5wt%到约15wt% KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 约0.1wt%到约2wt%乙酸; 约0.05wt%到约4wt%冠醚; 且其中一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓和溴化十六烷基三乙基铵。

[0283] 在一些实施例中, 电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ; 约5wt%到约15wt% KBr; 约5wt%到约15wt% KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 约0.1wt%到约2wt%乙酸; 约0.05wt%到约4wt%冠醚; 且其中一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵、溴化1-乙基-1-甲基吗啉鎓和溴化十六烷基三乙基铵。

[0284] 在一些实施例中, 电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ; 约5wt%到约15wt% KBr; 约5wt%到约15wt% of KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 约0.1wt%到约2wt%乙酸; 约0.05wt%到约4wt%冠醚; 且其中一或多种季铵试剂包含溴化三甲基丙基铵、溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓和溴化十六烷基三乙基铵。

[0285] 在一些实施例中, 电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ; 约5wt%到约15wt% KBr; 约5wt%到约15wt% KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 其中一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵、溴化甲基乙基吡啶鎓和溴化十六烷基三乙基铵。

[0286] 在一些实施例中, 电解质包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ; 约5wt%到约15wt% KBr; 约5wt%到约15wt% KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 其中一或多种季铵试剂包含溴化三甲基丙基铵、溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓和溴化十六烷基三乙基铵。

[0287] 制备电解质的方法

[0288] 本发明的另一个方面提供一种制备用于二次卤化锌电化学电池的电解质的方法, 所述方法包含将 ZnBr_2 、KBr、KCl、水和一或多种季铵试剂混合以产生混合物, 其中混合物包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ; 约4wt%到约12wt% KBr; 约4wt%到约12wt% KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 和约25wt%到约45wt%水。

[0289] 或者, 混合物包含约30wt%到约40wt% ZnBr_2 ; 约8wt%到约12wt% KBr; 约8wt%到约14wt% KCl; 约0.5wt%到约10wt%一或多种季铵试剂; 和约25wt%到约45wt%水。

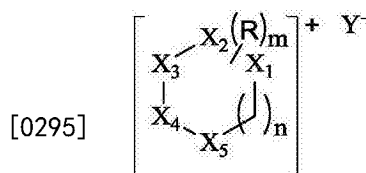
[0290] 在一些实施方案中, 混合物包含约32wt%到约36wt% ZnBr_2 。

[0291] 在一些实施方案中, 混合物包含约4wt%到约12wt% (例如约6wt%到约10wt%) 溴化钾 (KBr)。在一些实施方案中, 混合物包含约8wt%到约12wt% 溴化钾 (KBr)。

[0292] 在一些实施方案中, 混合物包含约4wt%到约12wt% (例如约6wt%到约10wt%) 氯化钾 (KCl)。在一些实施方案中, 混合物包含约8wt%到约14wt% 氯化钾 (KCl)。在一些实施方案中, 混合物包含约11wt%到约14wt% 氯化钾 (KCl)。

[0293] 在一些实施方案中, 混合物包含约27wt%到约43wt% (例如约30wt%到约40wt%或约35wt%到约41wt%) 水。

[0294] 在一些实施方案中, 一或多种季铵试剂为式I的盐



式 I

[0296] 如本文中所述。

[0297] 在一些实施方案中，一或多种季铵包含选自由以下各物组成的群组的季铵试剂：卤化铵（例如 NH_4Br 、 NH_4Cl 或其任何组合）；卤化四烷基铵（例如溴化四甲基铵、氯化四甲基铵、溴化四乙基铵、氯化四乙基铵、其组合等等）；卤化杂环铵（例如卤化N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓、卤化N-乙基-N-甲基吡咯烷鎓、其组合等等）；或其任何组合。在其它实施方案中，一或多种季铵试剂包含选自由以下各物组成的群组的季铵试剂：氯化铵、溴化四乙基铵、溴化三甲基丙基铵、溴化N-甲基-N-乙基吗啉鎓、溴化N-乙基-N-甲基吗啉鎓、溴化N-甲基-N-丁基吗啉鎓、溴化N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓、溴化N,N,N-三乙基-N-丙基铵、溴化N-乙基-N-丙基吡咯烷鎓、溴化N-丙基-N-丁基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-丁基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-(2-氯乙基)吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-己基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-乙基-N-丁基吡咯烷鎓、二溴化三亚甲基-双(N-甲基吡咯烷鎓)、溴化N-丁基-N-戊基吡咯烷鎓、溴化N-甲基-N-丙基吡咯烷鎓、溴化N-丙基-N-戊基吡咯烷鎓和其任何组合。在一些实例中，混合物包含约1wt%到约5wt%一或多种季铵试剂。且在一些实施方案中，一或多种季铵试剂包含溴化N-甲基-N-乙基吗啉鎓。在其它实例中，混合物包含约0.25wt%到约1.25wt%溴化N-甲基-N-乙基吗啉鎓。且在一些实例中，一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵、溴化三甲基丙基铵或其任何组合。举例来说，电解质包含约1wt%到约5wt%溴化四乙基铵。

[0298] 在一些实施方案中，一或多种季铵试剂包含选自由以下各物组成的群组的季铵试剂：铵溴络合剂、咪唑鎓溴络合剂、吡咯烷鎓溴络合剂、吡啶鎓溴络合剂、磷溴络合剂和吗啉鎓溴络合剂。

[0299] 在一些实施方案中，一或多种季铵试剂包含选自由以下各物组成的群组的季铵试剂：(TEA) 溴化四乙基铵、(MEM) 溴化N-乙基-N-甲基吗啉鎓、溴化三甲基丙基铵、溴化1-乙基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓、溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-甲基-1-丙基哌啶鎓、溴化十二烷基三甲基铵、溴化1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-癸基-3-甲基咪唑鎓、溴化1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎓、溴化1-甲基-3-辛基咪唑鎓、溴化1-甲基-3-己基咪唑鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-4-甲基吡啶鎓、溴化1-己基吡啶鎓、溴化四乙基磷、溴化1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓、溴化己基三甲基铵和溴化十六烷基三乙基铵。举例来说，一或多种季铵试剂包含溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓或溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓。举例来说，电解质包含约1wt%到约4wt%（例如约1.5wt%到约3wt%）溴化1-乙基-3-甲基吡啶鎓、溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓、溴化1-丁基-3-甲基吡啶鎓或溴化1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓。

[0300] 在一些实施例中，一或多种季铵试剂包含溴化十六烷基三乙基铵 (CTAB)。举例来说，电解质包含约0.05wt%到约1wt%（例如约0.1wt%到约0.5wt%）溴化十六烷基三乙基

铵 (CTAB)。

[0301] 在一些实施例中,一或多种季铵试剂包含溴化四乙基铵、溴化三甲基丙基铵或其任何组合。举例来说,电解质包含约1wt%到约5wt% (例如约1.5wt%到约3.5wt%) 溴化四乙基铵。举例来说,电解质包含约1wt%到约5wt% (例如约1.5wt%到约3.5wt%) 溴化三甲基丙基铵。

[0302] 一些实施方案另外包含将乙二醇二甲醚与ZnBr₂和其它成分 (例如KBr、KCl、季铵试剂和水) 混合,其中所述混合物包含约0.5wt%到约10wt% (例如约1wt%到约7.5wt%) 乙二醇二甲醚。在一些实例中,乙二醇二甲醚包含单乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚或其任何组合。举例来说,乙二醇二甲醚包含四乙二醇二甲醚。在其它实例中,混合物包含约1wt%到约5wt% 四乙二醇二甲醚。

[0303] 一些实施方案另外包含将DME-PEG与ZnBr₂和其它成分 (例如KBr、KCl、季铵试剂、水和/或乙二醇二甲醚) 混合以产生混合物,其中所述混合物包含约0.5wt%到约2.5wt% 例如约1wt%到约2.25wt%) mPEG。在一些实例中,DME-PEG具有约350amu到约3000amu的平均分子量 (例如数目平均分子量M_n)。在其它实例中,DME-PEG具有约1200amu到约3000amu的平均分子量 (例如数目平均分子量M_n)。且在一些实例中,混合物进一步包含约5wt%到约10wt% DME-PEG,其中DME-PEG具有约1500amu到约2500amu (例如约2000amu) 的平均分子量 (例如数目平均分子量M_n)。

[0304] 一些实施方案另外包含将冠醚与ZnBr₂和其它成分 (例如KBr、KCl、季铵试剂、水等) 混合以产生混合物,其中所述混合物包含约0.05wt%到约4wt% 冠醚。在一些实例中,冠醚为18-冠-6或15-冠-5。在一些实例中,混合物包含约0.1wt%到约1wt% 冠醚。

[0305] 一些实施方案另外包含将基本上可互溶于水中的醇与ZnBr₂和其它成分 (例如KBr、KCl、季铵试剂、水、乙二醇二甲醚和/或DME-PEG) 混合以产生混合物,其中所述混合物包含约0.1wt%到约1.0wt% 醇。举例来说,醇包含C₁₋₄醇。在其它实例中,醇包含甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、仲丁醇、异丁醇、叔丁醇或其任何组合。且在一些实例中,混合物进一步包含约0.25wt%到约0.75wt% 叔丁醇。

[0306] 一些实施方案另外包含将C₁₋₁₀二醇与ZnBr₂和其它成分 (例如KBr、KCl、季铵试剂、水、乙二醇二甲醚、DME-PEG和/或醇) 混合以产生混合物,其中所述混合物包含约0.25wt%到约5wt% (例如约0.5wt%到约4wt%) C₁₋₁₀二醇。在一些实例中,二醇包含乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇或其任何组合。且在一些实例中,混合物进一步包含约0.25wt%到约2.5wt% 新戊二醇。

[0307] 一些实施方案另外包含将一或多种选自Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn或Fe的添加剂与ZnBr₂和其它成分 (例如KBr、KCl、季铵试剂、水、乙二醇二甲醚、DME-PEG、醇和/或C₁₋₁₀二醇) 混合,其中所述混合物包含少于1wt% 一或多种选自Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn或Fe的添加剂。举例来说,混合物包含少于1wt% Sn和In。

[0308] 一些实施方案另外包含添加足够量的HBr至混合物以赋予混合物约2到约4 (约2.5到约3.5) 的pH值。

[0309] 一些实施方案另外包含将乙酸与ZnBr₂和其它成分 (例如KBr、KCl、季铵试剂、水等) 混合以产生混合物,其中所述混合物包含约0.1wt%到约2wt% (例如约0.3wt%到约1wt%) 乙酸。

[0310] 一些实施方案另外包含将柠檬酸单水合物与 ZnBr_2 和其它成分(例如 KBr 、 KCl 、季铵试剂、水等)混合以产生混合物,其中所述混合物包含约2wt%到约8wt%(例如约3wt%到约5wt%)柠檬酸单水合物。

[0311] 一些实施方案另外包含将柠檬酸二氢钾单水合物与 ZnBr_2 和其它成分(例如 KBr 、 KCl 、季铵试剂、水等)混合以产生混合物,其中所述混合物包含约2wt%到约8wt%(例如约3wt%到约5wt%)柠檬酸二氢钾单水合物。

[0312] 在一些实施方案中, ZnBr_2 、 KBr 、 KCl 、水和一或多种季铵试剂在约15°C到约30°C的温度(例如室温)下混合。

[0313] 在一些实施方案中, ZnBr_2 、 KBr 、 KCl 、水和一或多种季铵试剂在搅动下混合(例如搅拌混合物)。

[0314] 在一些实施方案中,本文所述的混合物任选进行过滤。在一些实施方案中,本文所述的混合物进行过滤。在一些实施方案中,本文所述的混合物不进行过滤。

[0315] B. 电池组堆

[0316] 参看图18-20,本发明的另一个方面提供一种电池组堆,其包含多个至少部分安置于卤化锌电解质中并插入阴极末端组合件与阳极末端组合件之间的双极性电极。阴极末端组合件、阳极末端组合件、卤化锌电解质和双极性电极包括本文所述的任何实施例。

[0317] 1. 框架构件

[0318] 在一些实施例中,本发明的电池组堆或电化学电池包含框架构件114,其插入两个相邻双极性电极之间或插入双极性电极与末端组合件(例如末端阳极组合件或末端阴极组合件)之间。

[0319] 在一个实施例中,如图23中所示,框架构件具有外围边缘604和界定空心内部区域606的内部周围边缘608。内部周围边缘608界定空心内部区域,使得双极性电极的阴极组合件紧邻末端终板的内表面或相邻双极性电极板的后表面而不被框架构件干扰或阻挡。因此,空心内部区域至少与末端终板的电化学活性区域一样大,且至少与阴极组合件的阴极笼的袋形部分的减小表面一样大。在一些实施例中,框架构件被配置成使得空心内部区域大约以框架构件所容纳的末端终板的电化学活性区域的中心和/或安置于双极性电极的双极性电极板上的阴极组合件的中心为中心。在一些实施例中,框架构件的外围界定电池组堆或电化学电池的外表面。

[0320] 在一些实施例中,框架构件包括:第一侧面614,其与第一双极性电极板或末端终板相对并固持其;和第二侧面616,其安置于框架构件的与第一侧面相对的侧面上,其与第二双极性电极板相对并固持其。第一和第二电极板和末端终板可被配置成具有基本上相同尺寸和形状。

[0321] 在一些实施例中,框架构件的各侧面包括密封凹槽612,其围绕内部周围边缘延伸。在一些实例中,各密封凹槽大小和形状被设定成符合由框架构件固持的对应双极性电极板或末端终板的周围边缘的轮廓。且在一些实施例中,各密封凹槽被配置成用于容纳位于其中的密封件116(图21)(例如o形环或垫片),当电化学电池或电池组堆经组装以在电极板或终板与框架构件之间提供密封界面时,在密封件压缩在对应电极板或终板与框架构件之间时,所述密封件形成基本上不漏的密封。密封件合作以将电解质固持在相对电极平板与框架构件之间或电极板、终板和框架构件之间。

[0322] 在一些实施例中,框架构件具有一或多个固持栅栏610,其凸起至空心内部区域并在组装电池组时限制压板105或电极板移动。在其它实施例中,一或多个固持栅栏可自内部周围边缘延伸到内部区域。在一些实例中,固持栅栏可操作的接触阴极笼的基本上平坦表面(例如阴极笼的袋形部分),其在朝向框架构件的方向上远离电极板的前表面凸起。固持栅栏可减少或防止在电池组模块充电期间阴极笼从平坦产生的弯曲和变形。固持栅栏可包括开口或切口以减轻框架构件的整个重量。

[0323] 各框架构件可由阻燃性聚丙烯纤维形成。各框架构件可容纳两个相邻电极板或电极板和末端终板。且电极板之一可包括一表面,其接合到具有碳材料和以层状组态配置的隔板以及密封碳材料和隔板的阴极笼的阴极组合件。各框架也可容纳电解质水溶液(例如卤化锌电解质或溴化锌电解质)。如图19中所示,与压板相邻安置的框架构件可任选包括一或多个释压阀以释放来自电化学电池或电池组堆内的过度压力。在一些实施例中,释压阀包括被配置成延伸穿过框架的模制托架和释压阀顶罩。

[0324] 2. 压板

[0325] 在一些实施例中,电化学电池或电池组堆包含一对压板105、105a、105b,其位于电化学电池或电池组堆的端部。在一些实施例中,各压板包括外表面512和安置于压板的与外表面相对的侧面上并与相邻框架构件相对的内表面504。图22展示与电化学电池或电池组堆的正(+)阳极末端关联的压板的外表面和与电化学电池或电池组堆的负(-)阴极关联的压板的内表面。在一些实施例中,压板由6061-T6铝形成并可通过冲压来制造。在其它实施例中,压板由不锈钢形成并可通过机械加工来制造。

[0326] 在一些实施例中,末端孔502a、502b延伸穿过各压板以暴露用于与连接/电力电缆电连接的对应末端。在一些实施例中,压板具有穿过压板形成的通孔,其用以容纳一或多个框架螺栓或系杆120。举例来说,第一列四(4)个通孔可沿各压板的顶部边缘隔开(例如均匀隔开),且第二列四(4)个通孔可沿各压板的底部边缘隔开(例如均匀隔开)。

[0327] 各压板的外表面可包括切口508以减轻压板的重量并界定加强构件,所述加强构件在压板接触相邻末端框架构件时减少应力集中。此外,切口可耗散电化学电池或电池组堆产生的热。外表面和切口可界定一或多个通道510,其用以容纳和传送与暴露末端电连接的连接/电力电缆和/或用于组装电池组模块的线束。且在一些实施例中,压板的各内部表面具有一或多个切口。

[0328] 在一些实施例中,各压板的内表面可包括基本上平坦的表面,其用以啮合相邻框架构件的外表面。在一些实施例中,各压板的内表面还界定凹入区域,所述凹入区域的尺寸和形状被配置成用于容纳接合到与对应相邻压板关联的末端终板并从其凸起的导电杯状构件的至少一部分。在一些实施例中,孔口可延伸穿过压板终板的内表面和外表面,代替凹入区域,以暴露导电杯状构件的至少一部分和末端。

[0329] 在本发明的电化学电池或电池组堆的一些实施例中,各框架构件和各对压板具有对应通孔,所述通孔被配置成用于容纳螺栓或系杆穿过其并用以使用扣件(例如螺母108和/或垫圈106、110)压缩这些组件,从而组装基本上密封的电化学电池或电池组堆。

[0330] 在各框架构件的一些实施例中,各压板、各末端终板和每个双极性电极板具有一或多个对应通孔,所述一或多个通孔用以将所述组件对准,使得末端、导电杯状构件、阴极组合件和电化学活性区域在梢钉112穿过其放置时共享相同近似中心。

[0331] 在一些实施例中,电池组堆包含第一双极性电极、第二双极性电极和框架构件114,其中所述框架构件插入第一双极性电极之间,框架构件具有第一侧面和第二侧面,第一双极性电极具有第一电极板且第二双极性电极具有第二双极性板;且其中框架构件的第一侧面被配置成用于容纳第一电极板的前侧的至少一部分,且框架构件的第二侧面被配置成用于容纳第二电极板的背侧的至少一部分。

[0332] 参看图19和20,本发明的另一个方面提供一种界定纵向轴线L的双极性电池组堆,双极性电池组堆1000在电池组对应近端和远端包含一对末端组合件104,各末端组合件包含导电杯状构件310,所述导电杯状构件包含末端壁312、侧壁304和与末端壁由侧壁隔开的边缘306;以及末端终板302,其具有与末端壁共面并在向外表面处接合到对应边缘的外表面316和内表面318,所述接合实现当对应末端壁与对应末端电接触时在对应末端308与终板之间穿过杯状构件的双向均匀电流。在一些实施例中,末端组合件对应于上文参考图12-17所述的末端组合件104。在一些实施例中,电池组1000进一步包含至少一对在所述对末端组合件之间以平行定向布置的中间双极性电极102、102'。在这些实施例中,中间电池包含用于在末端组合件之间分布电流的双极性电极。各中间电池包含框架构件114,其容纳电池的组件。

[0333] 图20提供图19的电池组堆的分解图。在一些实施例中,各电池组堆或电化学电池进一步包含与终板302的外表面相对且可解除式紧固接触的对应压板105a、105b,各压板包含被配置成用于容纳对应末端308的孔口502a、502b。在这些实施例中的一些中,导电杯状构件的末端壁的至少一部分通过压板的孔口暴露。在其它实施例中,末端壁和至少一部分侧壁通过压板的孔口暴露。图7说明具有穿过其形成的其对应孔口的压板。在其它实施例中,凹入区域可安置在各压板的向内表面,其被配置成用于容纳对应杯状构件。在这些实施例中,末端孔可穿过各压板的凹入区域形成以暴露末端。在一些实施例中,压板的向外/外表面包括切口以减轻压板的整个重量并帮助耗散由电池组产生的热。

[0334] 在一些实施例中,压板包括开口,其可操作的容纳由扣件固定的系杆和/或螺栓,以在组装电池组堆时沿着纵向轴线L(图19)将两个压板和插入框架构件压缩在一起。

[0335] 在一些实施例中,各对应末端终板的电化学活性区域包含由对应边缘密封的第一表面区域和在对应边缘外围外部的剩余第二表面区域,第一和第二表面区域基本上相等。

[0336] 在一些实施例中,各末端壁远离对应末端终板的向外表面突出。

[0337] 在一些实施例中,末端壁之一在沿纵向轴线的近端方向远离对应末端终板的向外表面突出,且另一个末端壁在沿纵向轴线的相对远端方向远离对应末端终板的向外表面突出。

[0338] 在一些实施例中,导电杯状构件的末端壁在电化学电池组合件的近端和远端的对应处暴露。

[0339] 在一些实施例中,电池组堆或电化学电池中末端组合件之一进一步在与对应导电杯状构件相对的侧面上包含安置于对应末端终板的内表面上的阴极组合件202,所述阴极组合件插入终板内表面与相邻双极性电极板的后表面之间。

[0340] 在一些实施例中,各边缘居于对应末端终板的电化学活性区域内。

[0341] 在一些实施例中,导电杯状构件的各边缘通过焊接件或胶粘剂接合到对应末端终板的向外表面。在一些情况下,胶粘剂是导电性的。

- [0342] 在一些实施例中,至少一个导电杯状构件包含铜/钛包层。
- [0343] 在一些实施例中,至少一个导电杯状构件的内表面包含铜。在其它实施例中,至少一个导电杯状构件的外表面包含钛。
- [0344] 在一些实施例中,各对应末端接触对应末端壁的中心位置。
- [0345] 在一些实施例中,边缘包含从侧壁向外径向延伸的凸缘。
- [0346] III. 实例
- [0347] 实例1-电解质配方
- [0348] 用于下文描述的电解质配方的成分为试剂级。
- [0349] 表1:电解质成分的成分

[0350]	成分	来源
	ZnBr ₂ (73-79% ZnBr ₂ 水溶液)	新泽西州卡特雷的 ICL IP 美国公司(ICL IP America, Inc., Carteret, NJ)
	KBr	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
	KCl	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司
	四乙二醇二甲醚	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich Corp., St. Louis, MO)
	DME-PEG 2000	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	DME-PEG 1000	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司
	溴化 N-甲基-N-乙基吗啉鎓	以色列贝尔谢巴的 ICL-IP 溴化合物公司 (ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Be'er-Sheva, Israel)

[0351]	成分	来源
	新戊二醇	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	叔丁醇	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司
	Sn (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司
	In (5% v/v 于稀硝酸中 - 10,050 µg/ml)	弗吉尼亚州克里斯琴斯堡的美国爱威公司 (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA)
	乙酸(冰)	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司
	18-冠-6 醚	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	15-冠-5 醚	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	溴化四乙基铵	马萨诸塞州沃德山的阿法埃莎公司
	溴化 1-乙基-2-甲基吡啶鎓	以色列贝尔谢巴的 ICL-IP 溴化合物公司
	溴化 1-乙基-1-甲基吗啉鎓	以色列贝尔谢巴的 ICL-IP 溴化合物公司
	溴化十六烷基三甲基铵	俄亥俄州索隆的艾姆瑞索公司 (Amresco, Solon, OH)
	溴化 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓	以色列贝尔谢巴的 ICL-IP 溴化合物公司
	溴化 1-丁基-3-甲基吡啶鎓	以色列贝尔谢巴的 ICL-IP 溴化合物公司
	溴化三甲基丙基铵	以色列贝尔谢巴的 ICL-IP 溴化合物公司
	柠檬酸二氢钾单水合物	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	柠檬酸单水合物	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	HBr (48 wt%于 H ₂ O 中)	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	丙酸(99.5%≤)	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司
	溴化四乙基鎓(99%≤)	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司

- [0352] 本发明的电解质如下调配:
- [0353] 表2:电解质1-1号配方(基础配方)

[0354]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	36.31
水	95	40.58
KBr	21	8.97
KCl	20	8.54
乙酸	1.11	0.47
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	2.12
溴化四乙基铵	6.1	2.61
18-冠-6	0.55	0.23
溴化十六烷基三甲基铵	0.4	0.17
总计:	234.12	100.00

[0355] 电解质编号1-1产生未过滤的混浊混合物。

[0356] 电解质编号1-2用相同量的相同成分调配,但此电解质在测试前过滤。

[0357] 表3:电解质1-3号配方

[0358]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	34.82
水	95	38.92
KBr	21	8.60
KCl	20	8.19
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	2.03
溴化四乙基铵	6.1	2.50
18-冠-6	0.55	0.23
溴化十六烷基三甲基铵	0.4	0.16
柠檬酸	10	4.10
总计:	244.12	100.00

[0359] 表4:电解质1-4号配方

[0360]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	35.63
水	95	39.82
KBr	21	8.80
KCl	20	8.38
乙酸	1.11	0.47
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	2.08
溴化四乙基铵	6.1	2.56
DME-PEG 2000	4	1.68

DME-PEG 2000	1	0.42
溴化十六烷基三甲基铵	0.4	0.17
总计:	238.57	100.00

[0361] 测试电解质配方3号以过滤与未过滤的混合物形式制备。

[0362] 表5:电解质1-5号配方

[0363]

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
乙酸	1.11	0.40
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	1.80
溴化四乙基铵	6.1	2.21
18-冠-6	0.55	0.20
溴化十六烷基三甲基铵	0.4	0.15
总计:	275.42	100

[0364] 表6:电解质1-6号配方

[0365]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	36.31
水	95	40.58
KBr	21	8.97
KCl	20	8.54
乙酸	1.11	0.47
溴化1-丁基-1-甲基吡啶鎓	4.96	2.12
溴化三甲基丙基铵	6.1	2.61
18-冠-6	0.55	0.23
溴化十六烷基三甲基铵	0.4	0.17
总计:	234.12	100.00

[0366] 表7:电解质1-7号配方

[0367]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	34.88
水	95	38.98
KBr	21	8.62
KCl	20	8.21
乙酸	1.11	0.46
溴化1-丁基-1-甲基吡啶鎓	4.96	2.04

溴化三甲基丙基铵	6.1	2.50
18-冠-6	0.55	0.23
柠檬酸二氢钾	10	4.10
总计:	243.72	100.00

[0368] 表8:电解质1-8号配方

[0369]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	36.37
水	95	40.65
KBr	21	8.99
KCl	20	8.56
乙酸	1.11	0.47
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	2.12
溴化四乙基铵	6.1	2.61
18-冠-6	0.55	0.24
总计:	234.12	100.00

[0370] 表9:电解质1-9号配方

成分	量(g)	wt%
ZnBr ₂	85	36.25
水	95	40.52
KBr	21	8.96

[0371]

成分	量(g)	wt%
KCl	20	8.53
乙酸	1.11	0.47
溴化 1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	2.12
溴化四乙基铵	6.1	2.60
18-冠-6	1.1	0.47
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.09
总计:	234.47	100.00

[0372]

[0373] 表10:电解质1-10号配方

[0374]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	34.70
水	95	38.78
KBr	21	8.57
KCl	20	8.16
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.05
溴化四乙基铵	12.2	4.98
18-冠-6	0.55	0.22

溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.08
总计:	244.98	100.00

[0375] 表11:电解质1-11号配方

[0376]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	34.85
水	95	38.95
KBr	21	8.61
KCl	20	8.20
乙酸	1.11	0.46
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	2.03
溴化四乙基铵	6.1	2.50
18-冠-6	0.55	0.23
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.08
柠檬酸二氢钾	10	4.10
总计:	243.92	100.00

[0377] 表12:电解质1-12号配方

[0378]

成分	量(g)	wt%
ZnBr ₂	85	36.34
水	95	40.61
KBr	21	8.98
KCl	20	8.55
乙酸	1.11	0.47

[0379]

成分	量(g)	wt%
溴化 1-丁基-3-甲基吡啶鎓	4.96	2.12
溴化四乙基铵	6.1	2.61
18-冠-6	0.55	0.24
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.09
总计:	233.92	100.00

[0380] 表13:电解质1-13号配方

[0381]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	36.34
水	95	40.61
KBr	21	8.98
KCl	20	8.55
乙酸	1.11	0.47
溴化1-乙基-1-甲基吗啉鎓	4.96	2.12
溴化四乙基铵	6.1	2.61
18-冠-6	0.55	0.24

溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.09
总计:	233.92	100.00

[0382] 表14:电解质1-14号配方

[0383]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	36.34
水	95	40.61
KBr	21	8.98
KCl	20	8.55
乙酸	1.11	0.47
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	4.96	2.12
溴化三甲基丙基铵	6.1	2.61
18-冠-6	0.55	0.24
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.09
总计:	233.92	100.00

[0384] 表15:电解质1-15号配方

[0385]

成分	量(g)	wt%
ZnBr ₂	85	35.29
水	95	39.44
KBr	21	8.72
KCl	20	8.30
乙酸	1.11	0.46
溴化 1-丁基-3-甲基吡啶鎓	4.96	2.06
溴化三甲基丙基铵	6.1	2.53
18-冠-6	1.1	0.46

[0386]

成分	量(g)	wt%
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.08
溴化四乙基铵	6.1	2.53
15-冠-5	0.29	0.12
总计:	240.86	100.00

[0387] 表16:电解质1-16号配方

[0388]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	34.69
水	95	38.77
KBr	21	8.57
KCl	20	8.16
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.05
溴化四乙基铵	12.2	4.98

18-冠-6	0.55	0.22
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.08
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0.0047	~0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0106
总计:	~240.86	~100.00

[0389] 表17:电解质1-17号配方

[0390]

成分	量 (g)	wt%
ZnBr_2	85	34.07
水	95	38.08
KBr	21	8.42
KCl	20	8.02
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	3.98
溴化四乙基铵	12.2	4.89
DME-PEG 2000	4	1.60
DME-PEG 1000	1	0.40
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.08
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0.0047	~0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0104
总计:	~249.46	~100.00

[0391] 表18:电解质1-18号配方

成分	量(g)	wt%
[0392] ZnBr_2	85	34.00
水	95	38.00

[0393]

成分	量(g)	wt%
KBr	21	8.40
KCl	20	8.00
乙酸	1.11	0.44
溴化 1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	3.97
溴化四乙基铵	12.2	4.88
18-冠-6	0.55	0.22
DME-PEG 2000	4	1.60
DME-PEG 1000	1	0.40
溴化十六烷基三甲基铵	0.2	0.08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0.0047	~0.0019
In (In 于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0104
总计:	~250.01	~100.00

[0394] 表19:电解质1-19号配方

[0395]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	34.83
水	95	38.93
KBr	5.3	2.17
KCl	29.8	12.21
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.07
溴化四乙基铵	12.2	5.00
18-冠-6	0.55	0.23
DME-PEG 2000	4	1.64
DME-PEG 1000	1	0.41
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
SnCl ₂ · 2H ₂ O	~0.0047	~0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0107
总计:	~244.01	~100.00

[0396] 表20:电解质1-20号配方

[0397]

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
乙酸	1.11	0.46
溴化 1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.15
溴化四乙基铵	12.2	5.10
18-冠-6	0.55	0.23
DME-PEG 2000	4	1.67
DME-PEG 1000	1	0.42

[0398]

成分	量(g)	wt%
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0.0047	~0.0020
In (In 于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0109
总计:	~239.09	~100.00

[0399] 表21:电解质1-21号配方

[0400]

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
乙酸	1.11	0.47
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.22
溴化四乙基铵	12.2	5.19
18-冠-6	0.55	0.23
DME-PEG 2000	4	1.70
DME-PEG 1000	1	0.43
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
SnCl ₂ · 2H ₂ O	~0.0047	~0.0020
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0011
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0111
总计:	~235.21	~100.00

[0401] 表22:电解质1-22号配方

[0402]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	30.83
水	95	34.46

KBr	21	7.62
KCl	45.8	16.61
乙酸	1.11	0.40
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	3.60
溴化四乙基铵	12.2	4.42
18-冠-6	0.55	0.20
DME-PEG 2000	4	1.45
DME-PEG 1000	1	0.36
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0.0047	~0.0017
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0009
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0094
总计:	~275.71	~100.00

[0403] 表23:电解质1-23号配方

[0404]

成分	量(g)	wt%
ZnBr_2	85	32.92
水	95	36.80
KBr	21	8.13
KCl	20	7.75
乙酸	1.11	0.43
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	14.88	5.77
溴化四乙基铵	18.3	7.09
18-冠-6	2.75	1.07
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0.0047	~0.0018
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0101
总计:	~258.17	~100.00

[0405] 表24:电解质1-24号配方

[0406]

成分	量(g)	wt%
ZnBr_2	85	34.40
水	95	38.44
KBr	21	8.50
KCl	20	8.09
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	11.92	4.82
溴化四乙基铵	10.2	4.13

18-冠-6	2.75	1.11
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0.0047	~0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0105
总计:	~247.11	~100.00

[0407] 表25:电解质1-25号配方

	成分	量(g)	wt%
	ZnBr ₂	85	34.40
	水	95	38.44
	KBr	21	8.50
	KCl	20	8.09
[0408]	乙酸	1.11	0.45
	溴化 1-乙基-2-甲基吡啶鎓	7.92	3.21
	溴化四乙基铵	14.2	5.75
	18-冠-6	2.75	1.11
	溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04

	成分	量(g)	wt%
	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0.0047	~0.0019
[0409]	In (In 于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
	硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0105
	总计:	~247.11	~100.00

[0410] 表26:电解质1-26号配方

[0411]

成分	量 (g)	wt %
ZnBr ₂	85	34.40
水	95	38.44
KBr	21	8.50
KCl	20	8.09
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.01
溴化四乙基铵	12.2	4.94
18-冠-6	2.75	1.11
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0.0047	~0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0105
总计:	~247.11	~100.00

[0412] 表27:电解质1-27号配方

[0413]

成分	量(g)	wt%
ZnBr ₂	85	34.71
水	95	38.79
KBr	21	8.57
KCl	20	8.17
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.05
溴化三乙基甲基铵	12.2	4.98
18-冠-6	0.55	0.22
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
SnCl ₂ · 2H ₂ O	~0.0047	~0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0010
硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0106
总计:	~244.91	~100.00

[0414] 表28:电解质1-28号配方

[0415]	成分	量(g)	wt%
	ZnBr ₂	85	36.37
	水	95	40.65
	KBr	21	8.99

[0416]	成分	量(g)	wt%
	KCl	20	8.56
	乙酸	1.11	0.47
	溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.24
	溴化四乙基鎓	1	0.43
	18-冠-6	0.55	0.24
	溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
	SnCl ₂ · 2H ₂ O	~0.0047	~0.0020
	In (In于硝酸溶液中)	~0.0025	~0.0011
	硝酸(来自溶液)	~0.026	~0.0111
	总计:	~233.71	~100.00

[0417] 表29:电解质1-29号配方

[0418]

成分	量(g)	wt%
ZnBr ₂	85	34.79
水	95	38.89
KBr	21	8.60
KCl	20	8.19
丙酸	0.5	0.20
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.06

溴化四乙基磷	12.2	4.99
18-冠-6	0.55	0.23
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~ 0.0047	~ 0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~ 0.0025	~ 0.0010
硝酸(来自溶液)	~ 0.026	~ 0.0106
总计:	~ 244.30	~ 100.00

[0419] 表30:电解质1-30号配方

[0420]

成分	量(g)	wt%
ZnBr_2	85	34.68
水	95	38.76
KBr	21	8.57
KCl	20	8.16
乙酸锌	1.32	0.54
溴化1-乙基-2-甲基吡啶鎓	9.92	4.05
溴化四乙基磷	12.2	4.98
18-冠-6	0.55	0.22
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~ 0.0047	~ 0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~ 0.0025	~ 0.0010
硝酸(来自溶液)	~ 0.026	~ 0.0106
总计:	~ 245.12	~ 100.00

[0421] 表31:电解质1-31号配方

[0422]

成分	量(g)	wt%
ZnBr_2	85	34.71
水	95	38.79
KBr	21	8.57
KCl	20	8.17
乙酸	1.11	0.45
溴化1-乙基-4-甲基吡啶鎓	9.92	4.05
溴化四乙基磷	12.2	4.98
18-冠-6	0.55	0.22
溴化十六烷基三甲基铵	0.1	0.04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~ 0.0047	~ 0.0019
In (In于硝酸溶液中)	~ 0.0025	~ 0.0010
硝酸(来自溶液)	~ 0.026	~ 0.0106
总计:	~ 244.91	~ 100.00

[0423] 在此实例1中,测试含有本发明的各种季铵试剂的电解质以评估季铵试剂对溴化锌电化学电池的功率和稳定性的作用。图32说明针对测试且归类为铵络合剂、吡啶鎓或吡咯烷鎓络合剂或咪唑鎓络合剂的大部分季铵试剂,所观测到的功率和稳定性的典型范围。稳定电解质,即在60℃下暴露于Br₂七天后显示pH值微小改变的电解质是所需的。具有更快Br₂动力学,即在还原Br的塔菲尔(Tafel)限制电流下更大的最大功率的电解质将产生具有更高功率的电池且也是所需的。

[0424] pH稳定性实验

[0425] 在此实例1中,对以上各电解质进行稳定性实验以确定电解质配方中的成分是否稳定或当在60℃下暴露于Br₂七天时经历pH显著改变。

[0426] 在以上配方中,将ZnBr₂、去离子水(di水)、KBr和KCl添加到500mL烧瓶并搅拌,直到所有盐都溶解(约30分钟)。接着添加乙酸,接着搅拌约5分钟,接着添加冠醚(当存在时)、DME-PEG(当存在时)和任何其它有机成分。接着添加季铵试剂,接着氯化锡二水合物(当存在时)和铟-硝酸溶液(当存在时)混合到配方。最后,浓HBr酸添加到以上各配方中以调整pH值到约3。

[0427] 200克电解质置于琥珀色瓶中。使用琥珀色瓶以保持光远离感光性溴。测量电解质的pH值。将3.75克溴添加到电解质且所得混合物小心震荡至少二十秒。

[0428] 接着在震荡瓶震荡后获取外加溴的电解质的pH值。随后,将一片封口膜包裹在琥珀色瓶的顶部/盖子周围以使其气密,并将外加的电解质置于烘箱中60℃下7天。在7天时间后,测量外加电解质的pH值(冷却到室温后)以评估溴对电解质成分的作用。在测量和标注一周溶液的pH值后,其必须用封口膜重新包裹且必须再次置于烘箱中。如果在外加溴并经受高温7天时间后电解质配方的初始pH值改变不超过约1.0的值,则其表征为稳定。

[0429] 功率实验

[0430] 各外加溴的电解质添加到3颈圆底烧瓶。玻璃碳工作电极添加到烧瓶第一颈,Zn金属相对电极添加到烧瓶第二颈,且饱和甘汞参考电极添加到烧瓶第三颈。所有电极都浸没在烧瓶中的外加电解质中。进行线性扫描伏安法(LSV)实验,其中电位相对于饱和甘汞电极从1.3V到0.4V扫描。电压以1mV/s的速率扫描。Br⁻氧化和Br₂还原的所得电流作为电压的函数测量。

[0431] 在Br₂还原期间实现的最大功率通过还原Br₂的限制电流乘以在所述限制电流下实现的最高电压计算。还原Br₂的最大功率通常在相对于饱和甘汞电极约0.4V实现。

[0432] 稳定性实验和功率实验的结果提供于图32-34中。

[0433] 实例1B-包括实例1A的电解质配方的电化学电池

[0434] 参看图35-38,将如以上实例1A中所述调配之所选电解质添加至干电化学测试电池,评估这些电池随充电循环次数而变的放电容量、库伦效率、运行时间和能量效率。此实例中所用的干电池如图1中所示形成。每个测试电池都包括卡尔冈碳(Calgon Carbon) Zorflex ACC FM-10碳布隔板,其使用包在相同形状的ZrN中的钢制模具切割成矩形(宽度约5.31cm,长度约12.076cm)。碳材料与20kg PTFE分散液(60wt%) (杜邦(DuPont) DISP30PTFE分散液)、10kg卡博特PBX52碳黑、1kg碳纤维(3mm)、10kg阿克苏诺贝尔凯琴碳黑 EC600JD碳黑和10kg去离子水一起调配。无水成分预混合于具有抗静电滚筒衬垫的55加仑滚筒中以形成相对均质混合物,向其中添加PTFE分散液和去离子水,并搅拌所得混合物以

产生面团物质。面团物质成块(长度约5.24cm,宽度约3.94cm,厚度约3.7mm)并经锅炉干燥,以去除水分,从而形成碳物质块。这些块中的三者添加到测试电池中的阴极笼。电极板和末端板由用TiC涂布的钛金属(可购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的钛金属公司(Titanium Metals Corporation, Exton, PA))形成并成形为具有45°斜切拐角的板(长度约13.5cm,宽度约8.375cm,厚度约0.005cm)。对阴极笼进行冲压以具有袋形部分的减小表面区域(长度约5.187cm,宽度约11.952cm),且阴极笼从一个凸缘的外围边缘到相对凸缘的外围边缘的宽度得到总长度约5.73cm且全宽度约12.495cm,且袋形深度约0.157cm。经调变的孔图案用酸化学蚀刻到阴极笼的袋形部分的减小表面区域中,其中沿行相邻孔的中心在x方向上间隔约0.065cm且每两行在y方向上间隔约0.152cm。阴极笼负载有隔板和3块碳物质以形成阴极组合件,其被激光焊接在电极板上,与电极板的底部边缘的偏移为约0.694cm,且与电极板的每个侧边的偏移为约0.502cm。阴极组合件沿阴极笼的凸缘被激光焊接至电极板。在与阴极组合件相对的双极性电极板的表面上,激光焊接导电杯状构件,使得杯状构件的中心近似与阴极笼的减小表面的中心对准或以其为中心。因此,此组件用作测试电池的末端阴极组合件和双极性电极。末端阳极组合件同样由尺寸基本上与具有被激光焊接到末端阳极终板的外表面,使得杯状构件的中心近似与末端阴极组合件的杯状构件的中心共线的椭圆形杯状构件的双极性电极板相同的末端终板形成。导电杯状构件由冲压的碳化钛物质形成。最终通过其中容纳密封环的单一高密度聚乙烯框架构件插入末端阳极组合件与末端阴极组合件之间并将组件压缩在两个相对6061-T6铝压缩板之间,来组装测试电池。将干电池组用下文描述的所选电解质构筑并满载。对于这些实验,如实例2中所述的对照电解质1号用于对照电化学电池中。

[0435] 在电池循环期间,电池充电到750mAh并以20mA/cm²放电。此测试的结果提供于图35-38中。

[0436] 实例2-电解质2-1号

[0437] 双极性静态(不流动)电池测试:

[0438] 以下电解质配方在如图18-20中所示的电池组堆中测试。

[0439] 电池组堆的28个双极性电极每一者都包括卡尔冈碳Zorflex ACC FM-10碳布隔板,其使用包在相同形状的ZrN中的钢制模具切割成矩形(宽度约5.31cm,长度约12.076cm)。碳材料与20kg PTFE分散液(60wt%)(杜邦DISP30PTFE分散液)、10kg卡博特PBX52碳黑、1kg碳纤维(3mm)、10kg阿克苏诺贝尔凯琴碳黑EC600JD碳黑和10kg去离子水一起调配。无水成分预混合于具有抗静电滚筒衬垫的55加仑滚筒中以形成相对均质混合物,向其中添加PTFE分散液和去离子水,并搅拌所得混合物以产生面团物质。面团物质成块(长度约5.24cm,宽度约3.94cm,厚度约3.7mm)并经锅炉干燥,以去除水分,从而形成碳物质块。这些块中的三者添加到测试电池中的阴极笼。双极性电极板由用TiC涂布的钛金属(可购自宾夕法尼亚州埃克斯顿的钛金属公司)形成并成形为具有45°斜切拐角的板(长度约13.5cm,宽度约8.375cm,厚度约0.005cm)。对阴极笼进行冲压以具有袋形部分的减小表面区域(长度约5.187cm,宽度约11.952cm),且阴极笼从一个凸缘的外围边缘到相对凸缘的外围边缘的宽度得到总长度约5.73cm且全宽度约12.495cm,且袋形深度约0.157cm。经调变的孔图案用酸化学蚀刻到阴极笼的袋形部分的减小表面区域中,其中沿行相邻孔的中心在x方向上间隔约0.065cm且每两行在y方向上间隔约0.152cm。阴极笼负载有隔板和3块碳物质

以形成阴极组合件,其被激光焊接在电极板上,与电极板的底部边缘的偏移为约0.694cm,且与电极板的每个侧边的偏移为约0.502cm。阴极组合件沿阴极笼的凸缘被激光焊接至电极板。

[0440] 末端阴极组合件通过在双极性电极上,如上所述在与阴极组合件相对的侧面上激光焊接导电杯状构件而形成,使得杯状构件的中心近似与阴极组合件的减小表面的中心对准或以其为中心。末端阳极组合件同样由尺寸基本上与具有被激光焊接到末端阳极终板的外表面,使得杯状构件的中心近似与末端阴极组合件的杯状构件的中心共线的椭圆形杯状构件的双极性电极板相同的末端终板形成。导电杯状构件由冲压的碳化钛物质形成。将与末端阴极组合件的相对阴极组合件的减小表面对应的末端阳极终板的一部分内表面喷沙以提供粗糙表面。通过高密度聚乙烯框架构件插入1) 阴极末端终板与双极性电极之间,2) 每个双极性电极之间,和3) 末端阳极终板与双极性电极之间,组装测试电池组堆,需要总共30个框架构件。30个框架构件每一者具有位于其第一表面上的密封环和位于其第二表面上的密封环。两个相对6061-T6铝压板使用系杆和扣件与相邻组件相抵来压缩30个框架构件,如图18-20中所示。将干电池组堆用下文描述的电解质构筑并满载。

[0441] 对照电解质1号:

[0442] 对照电解质1号的配方是基于美国专利第4,482,614号中描述的式。对照电解质1号如下调配:

[0443] 表32:对照电解质1号的配方

[0444]

成分	量	wt%
ZnBr ₂	675g	67.5
NH ₄ Cl	100g	10
PEG	15g	1.5
di水	210g	21
总计:	1000g	100

[0445] 对照电解质2号:

[0446] 对照电解质2号的配方是基于以下中所述的式:严政勋,严贤孙,雷元浩等人,表面活性剂对锌/溴氧化还原液流电池的性能的作用:电流效率和系统稳定性的提高,电源杂志 275 (2015) 294-297 (Yan, Jung Hoon, Yan, Hyeon Sun, Ra, Ho Won et al. Effect of a surface active agent on performance of zing/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability, Journal of Power Sources 275 (2015) 294-297)。对照电解质2号如下调配:

[0447] 表33:对照电解质2号的配方

[0448]

成分	量	wt%
ZnBr ₂	507g	50.7
ZnCl ₂	68g	6.8
溴化N-甲基-N-乙基吡咯烷鎓	155g	15.5
di水	270g	27

总计:	1000g	100
-----	-------	-----

[0449] 电解质配方2-1:

[0450] 本发明的电解质如下调配:

[0451] 表34:测试电解质2-1号配方

[0452]

成分	量
ZnBr ₂	345g
KBr	85.2g
KCl	81.2g
四乙二醇二甲醚	32.5g
DME-PEG 2000	16.2g
溴化四乙基铵	25.5g
MEMBr	8.5g
新戊二醇	16.2g
叔丁醇	4.1g
di水	385g
SnCl ₂ • 2H ₂ O	10ppm
In	10ppm

[0453] 此电解质的pH值用浓HBr调至3。

[0454] 对于这些测试,每种电解质负载到两个测试堆中以提供双重测试数据(即n=2)。每个测试堆最初以38.0V的恒定电压充电,在15分钟或小于100mA终止。继续在+7.16安培恒定电流下充电,在58.5V或30Ah总累积电荷下终止。电池在-8.0A恒定电流下放电,在33V下终止。

[0455] 结果:

[0456] 参看图28、29A和29B,电池组堆能量(Wh)作为充电循环次数函数的曲线证实使用测试电解质的测试堆比对照电解质中的任一者在更多个充电循环期间维持更大充电和放电能量。且电池组电容(Ah)作为充电循环次数函数的曲线证实使用电解质2-1配方的测试堆比对照电解质中的任一者在更多个充电循环期间维持更大充电电容。

[0457] 实例3:阴极笼孔图案

[0458] 阴性对照-如实例1B中描述,形成两个干测试电池,其中例外为此两个电池中的阴极笼在阴极笼的袋形部分上具有一系列未调变孔。将干测试电池用对照电解质1号满载并充电。

[0459] 测试电池-如实例1B中描述形成三个干测试电池,在阴极笼的袋形部分的减小表面上包括调变孔图案。干测试电池用对照电解质1号满载并充电。

[0460] 参看图30A-31C,在充电后,将测试电池解构并评估镀覆在电池的阳极表面上的锌。图30A和30B展示阴性对照测试电池中的锌镀覆,而图31A-31C展示测试电池上的锌镀覆。图30A-31C说明对由在相应袋形区域上具有调变孔图案的阴极笼形成的测试电池所观测到的增强的锌镀覆。如图30A和30B中所示,当对应阴极笼具有一系列未调变孔时,锌金属以不规则图案沉积。相比之下且如图31A、31B和31C中所示,当对应阴极笼具有一系列调变

孔时, 锌金属以更规则和完整的图案沉积。

[0461] 实例4: 电池组堆性能

[0462] 参看图24、25A、25B、26、27A和27B, 如实例2中所述的测试堆经历充电/放电循环, 以评估测试堆的性能特性。来自此测试的数据绘制于此实例3中所提及的图中。

[0463] 其它实施例

[0464] 显然, 以上仅仅涉及本发明的优选实施例并在不背离如以下权利要求书和其相等物所界定的本发明的精神和范文下可进行大量改变和修改。

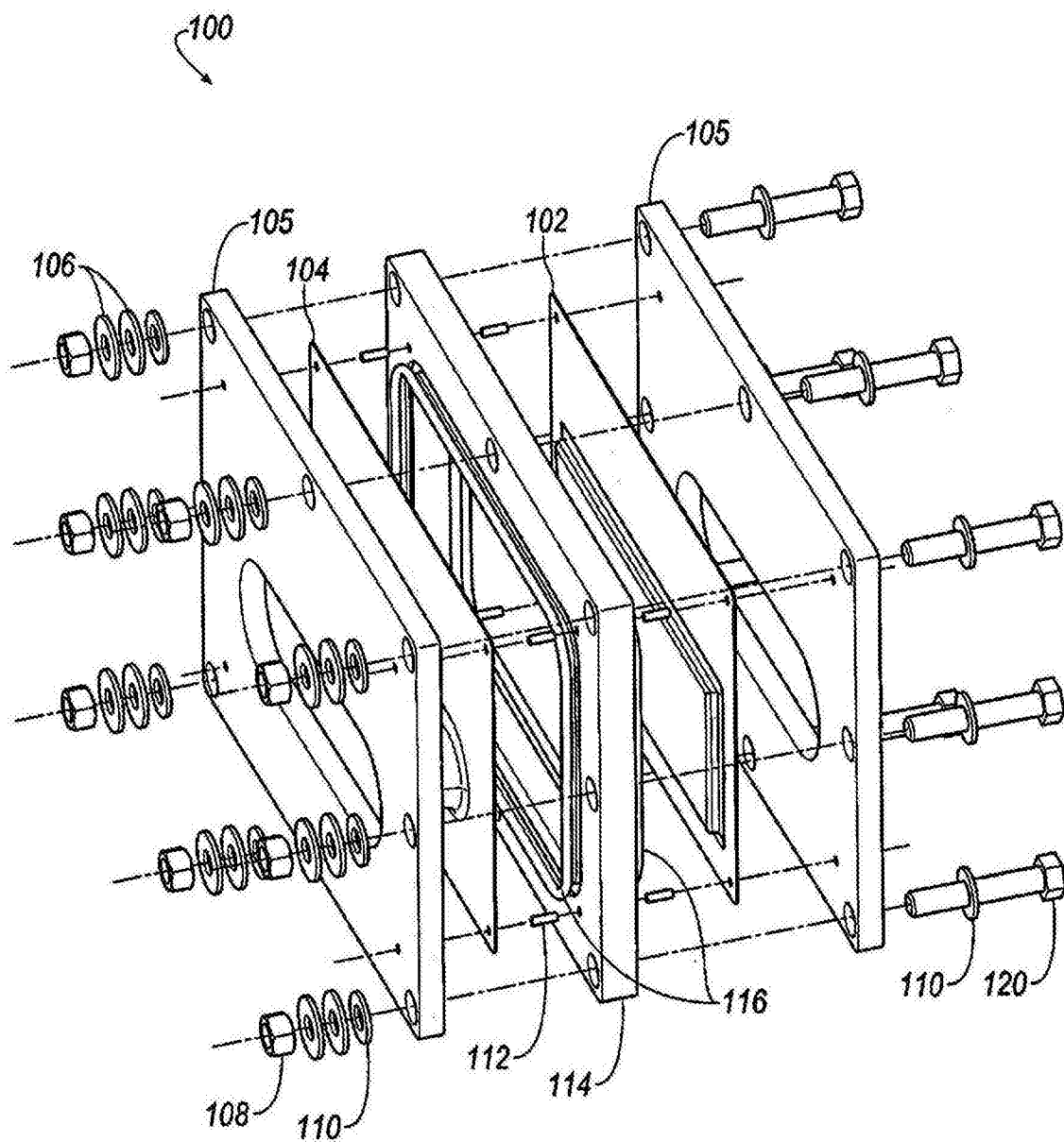


图1

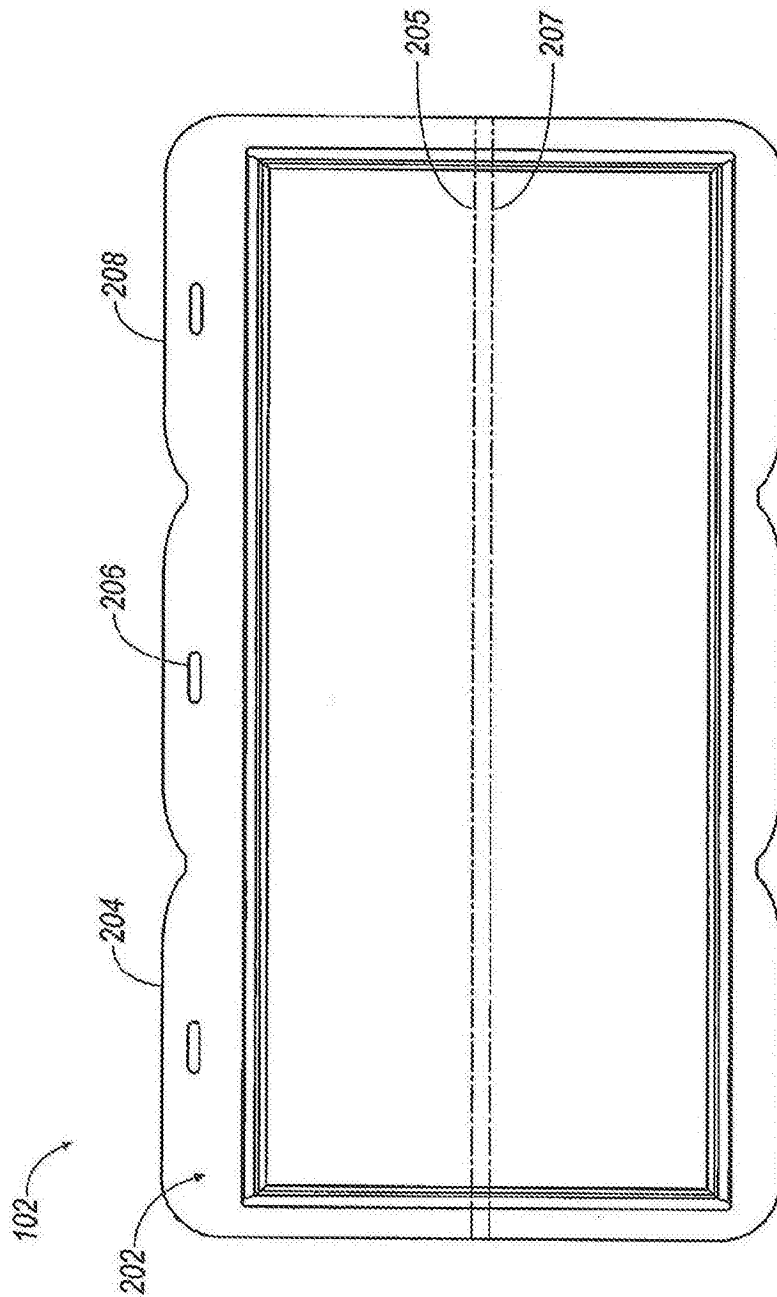


图2A

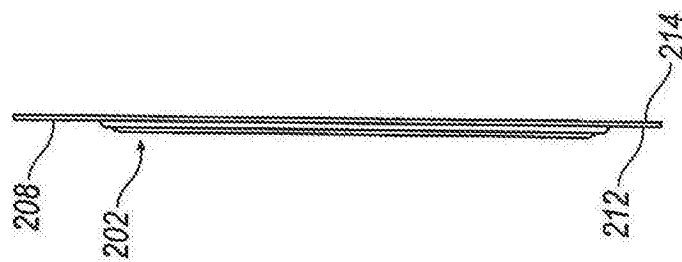


图2B

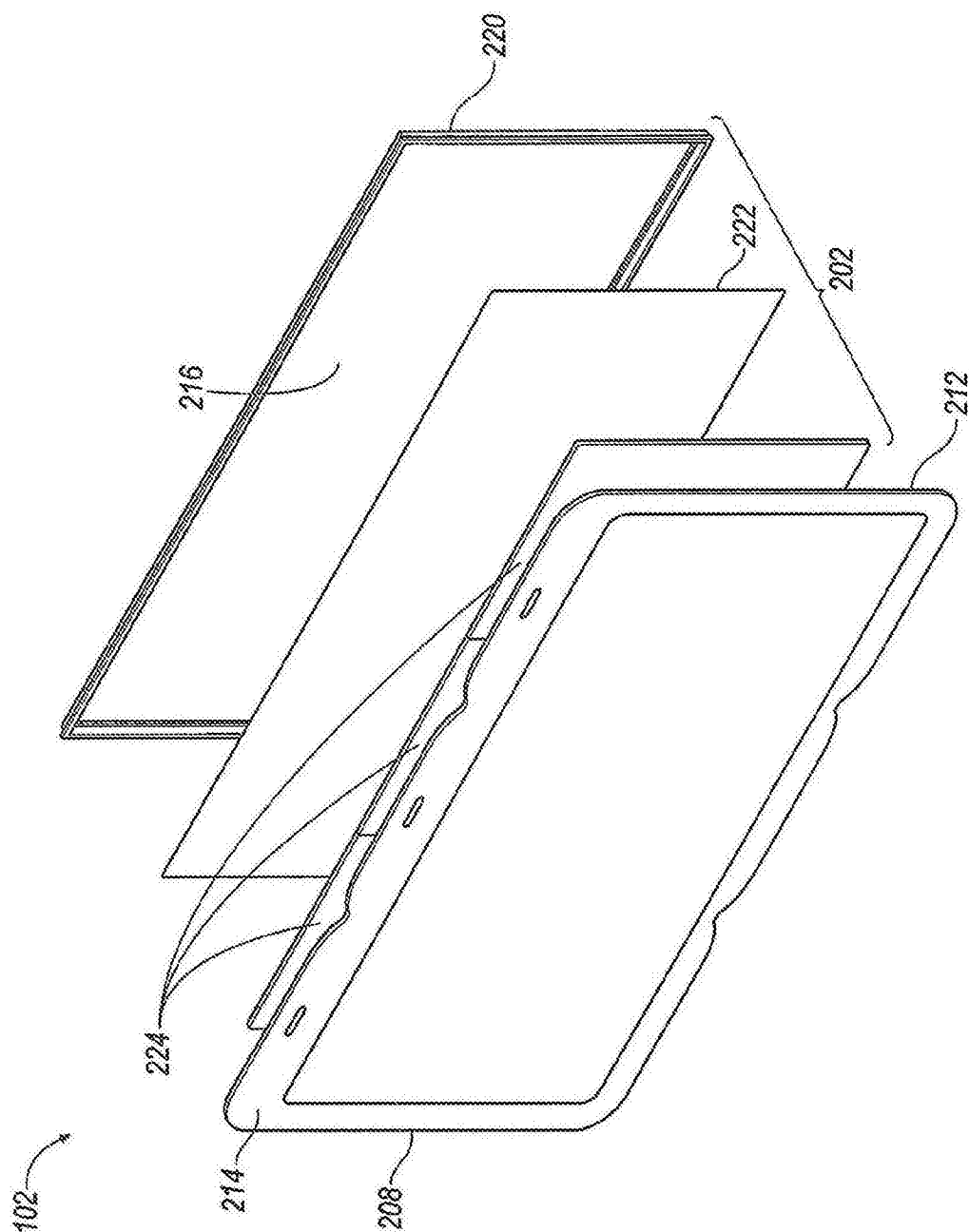


图3

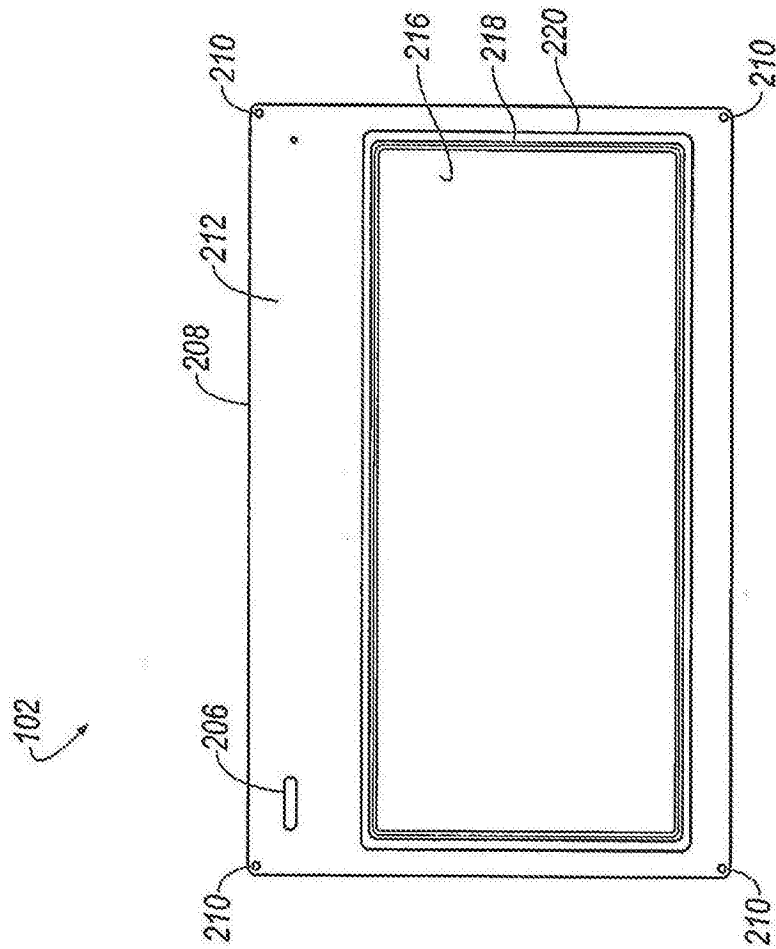


图4A

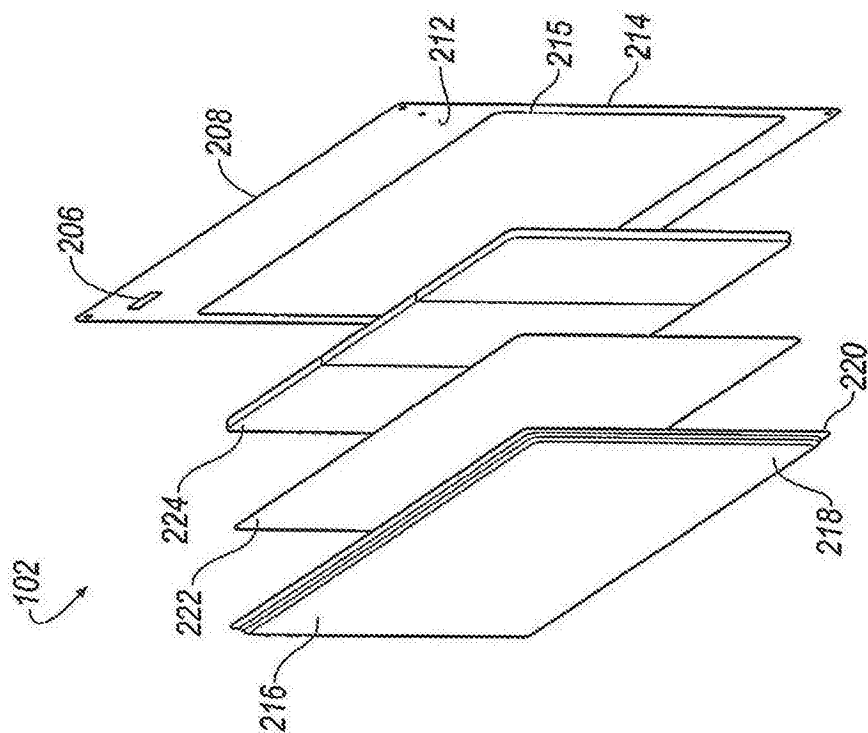


图4B

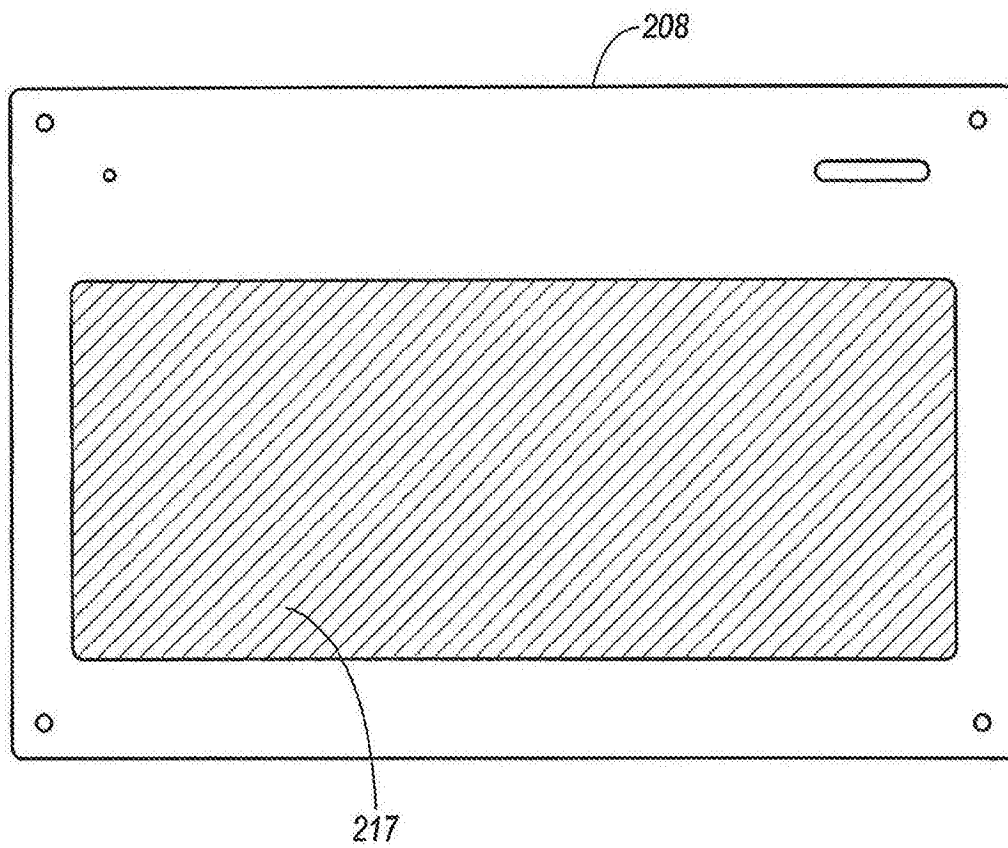


图5

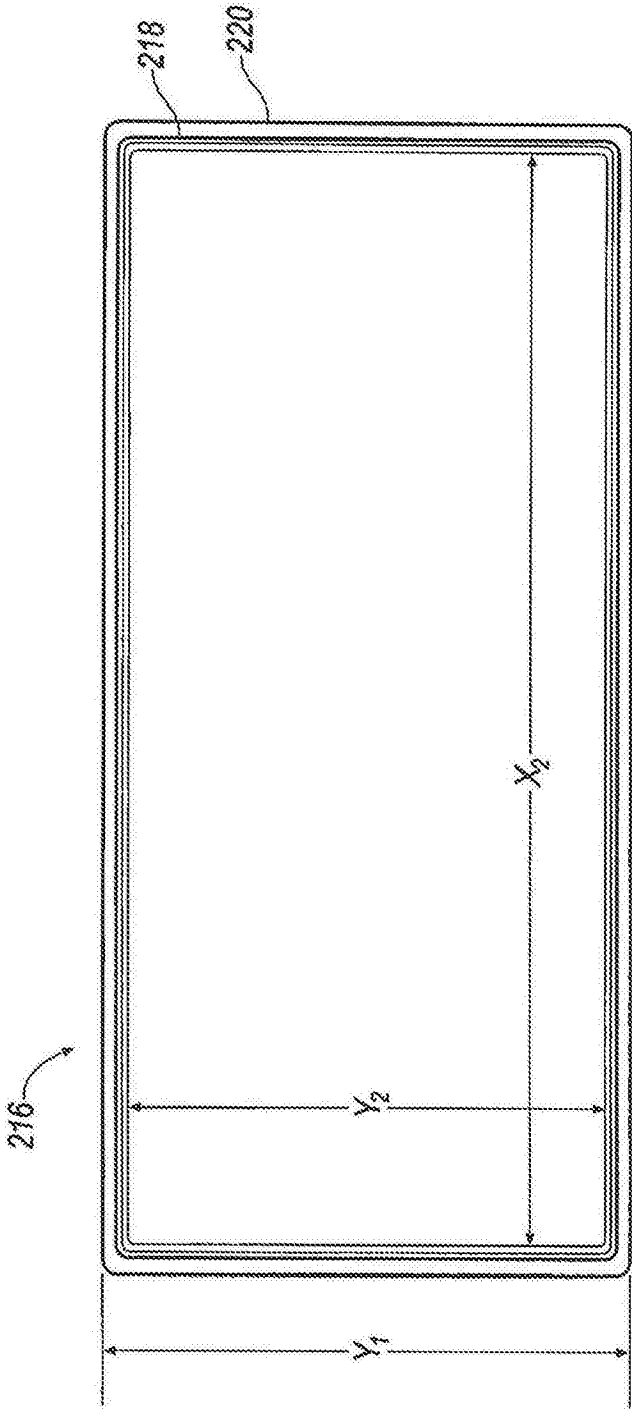


图6A

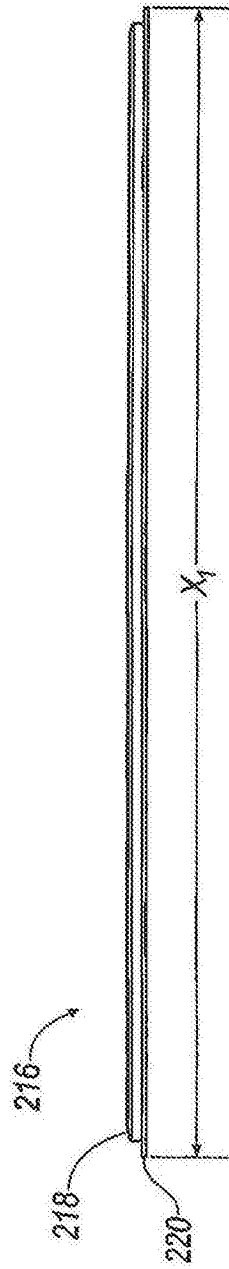


图6B

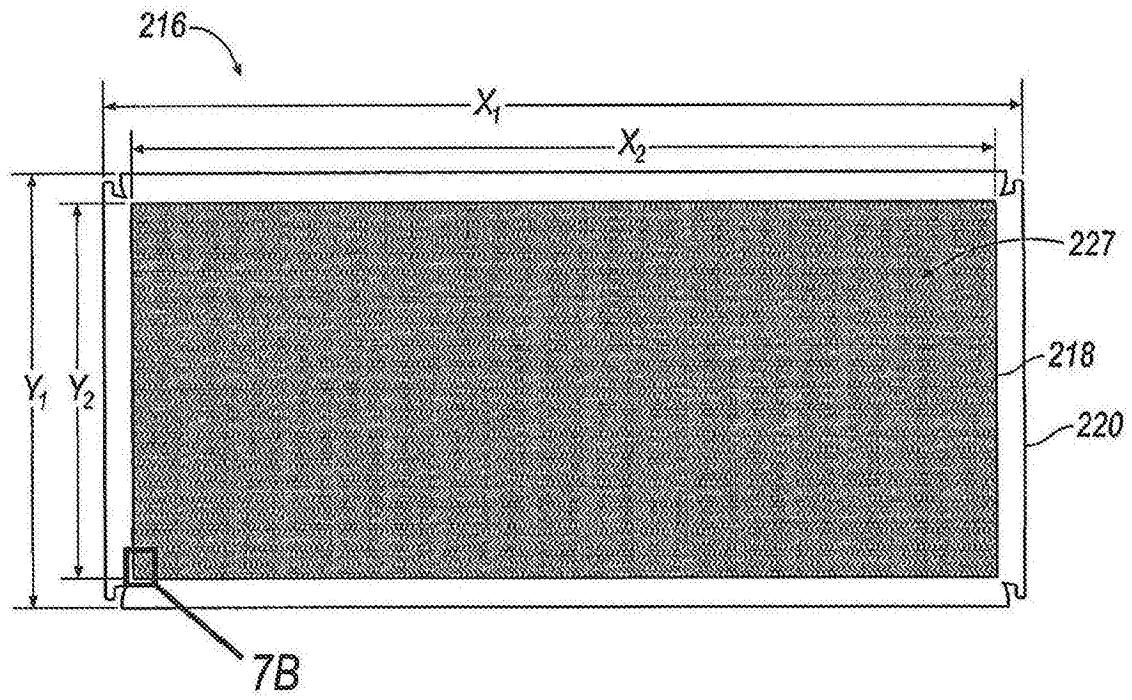


图7A

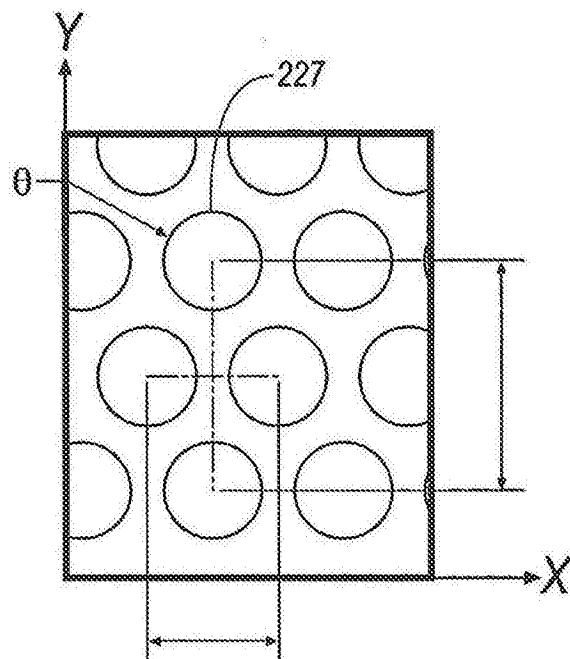


图7B

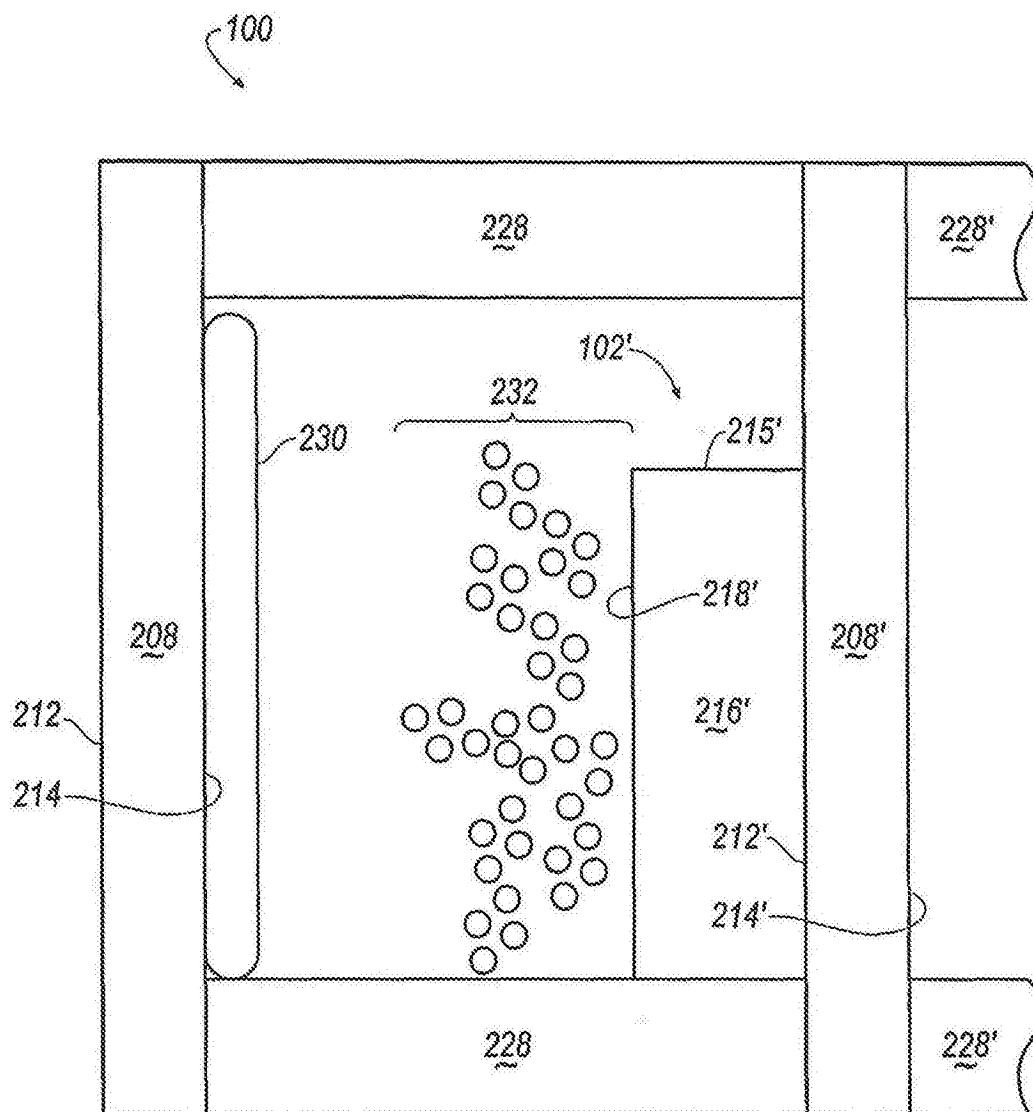
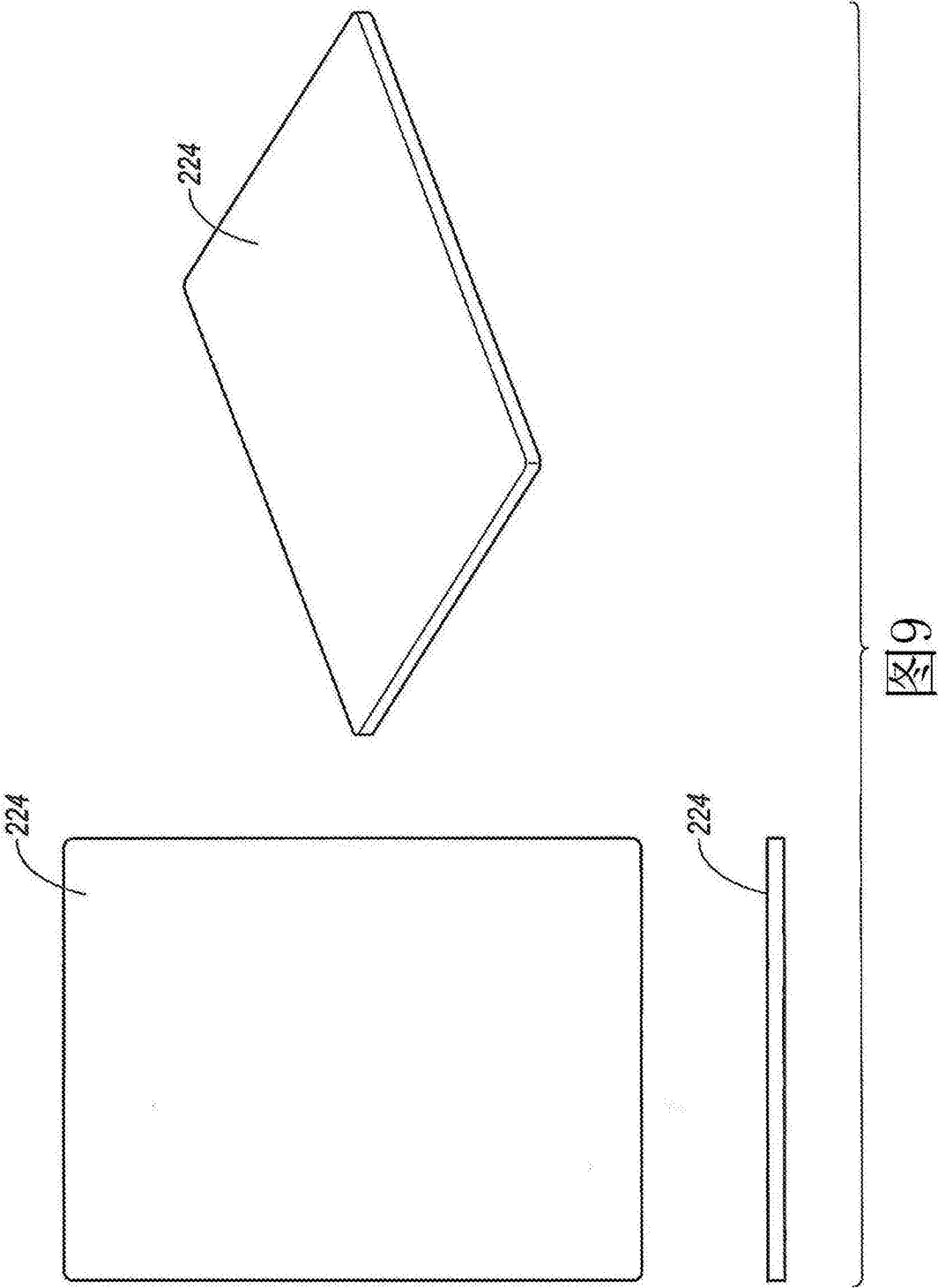


图8



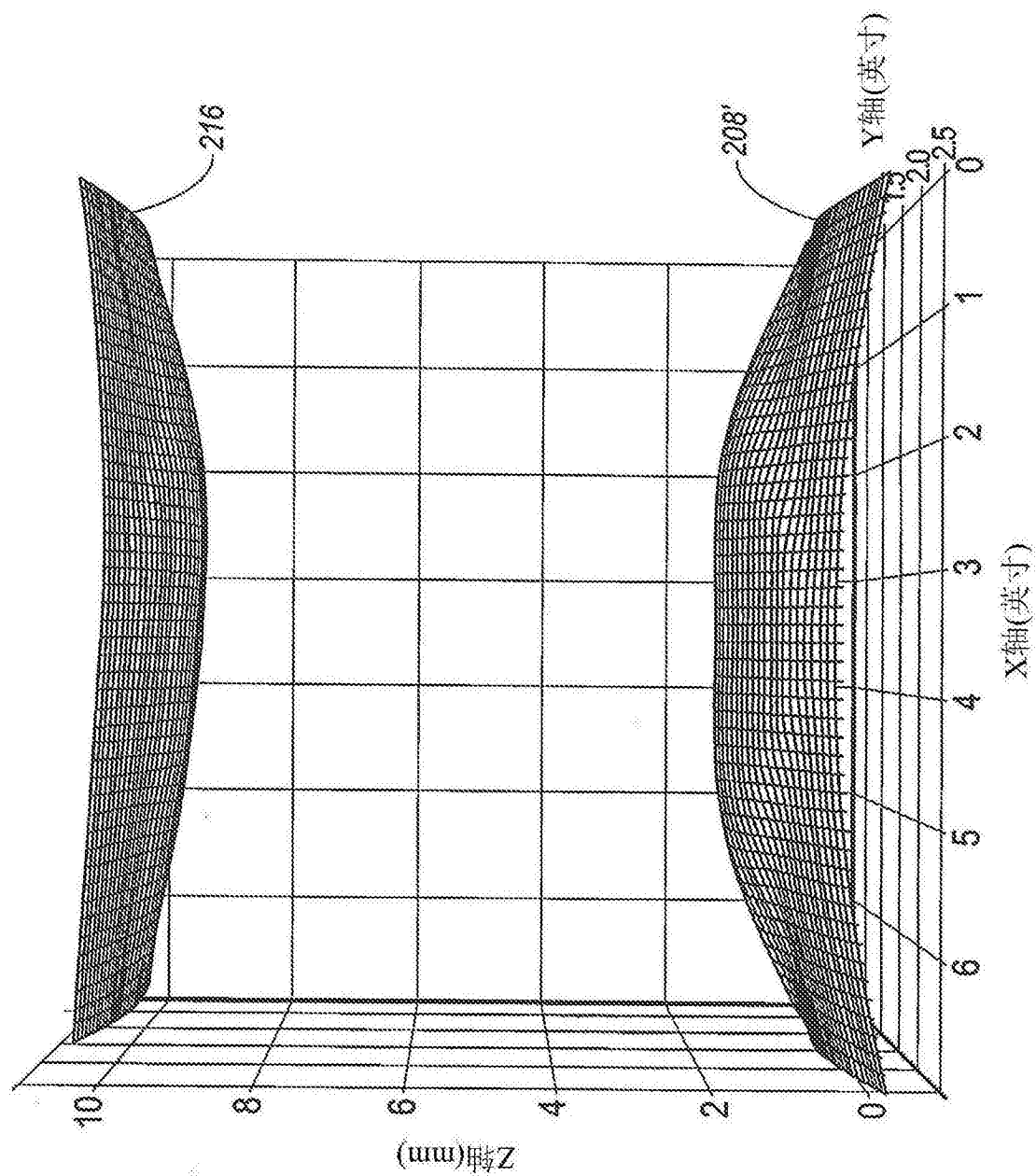


图10

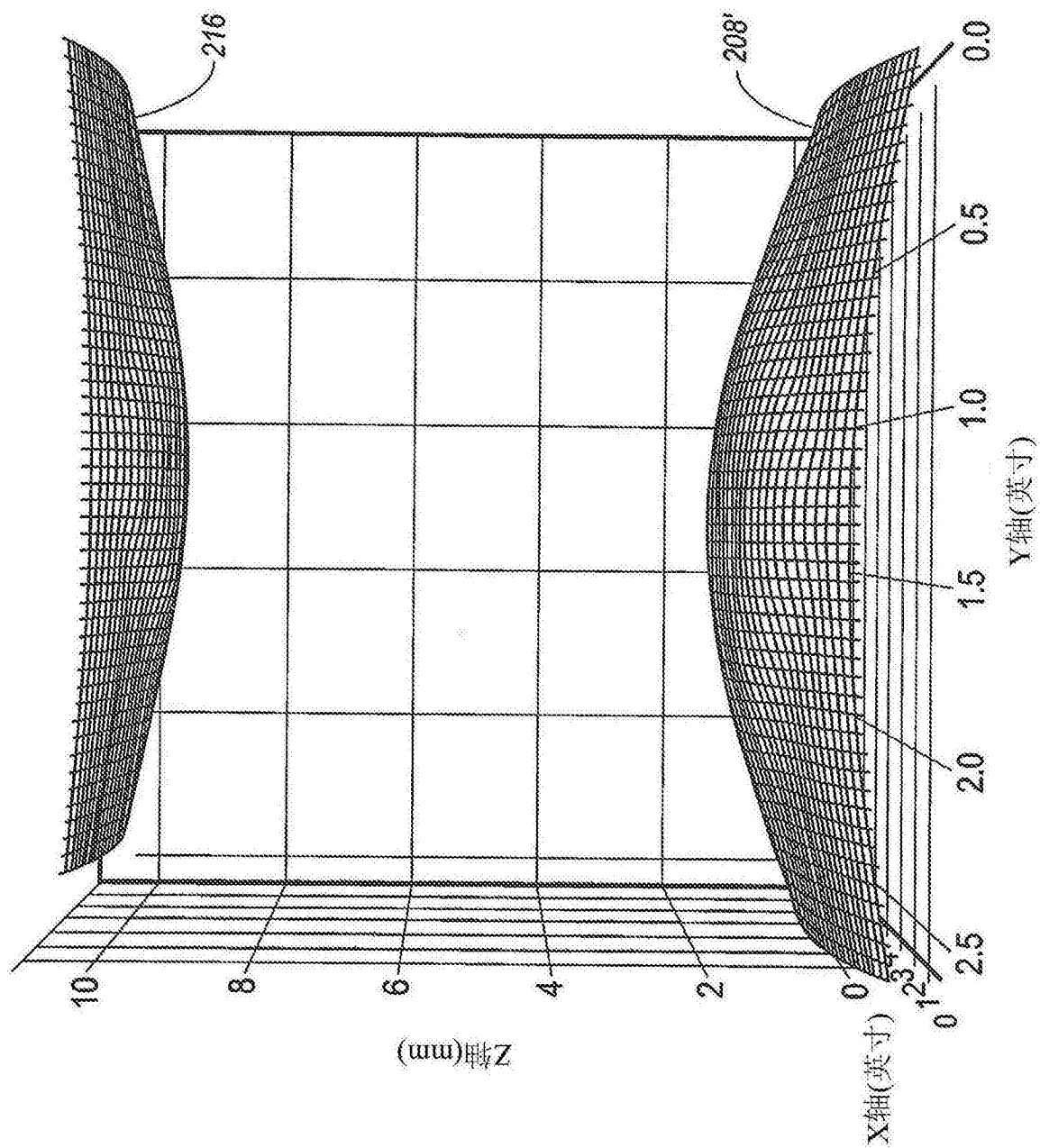


图11

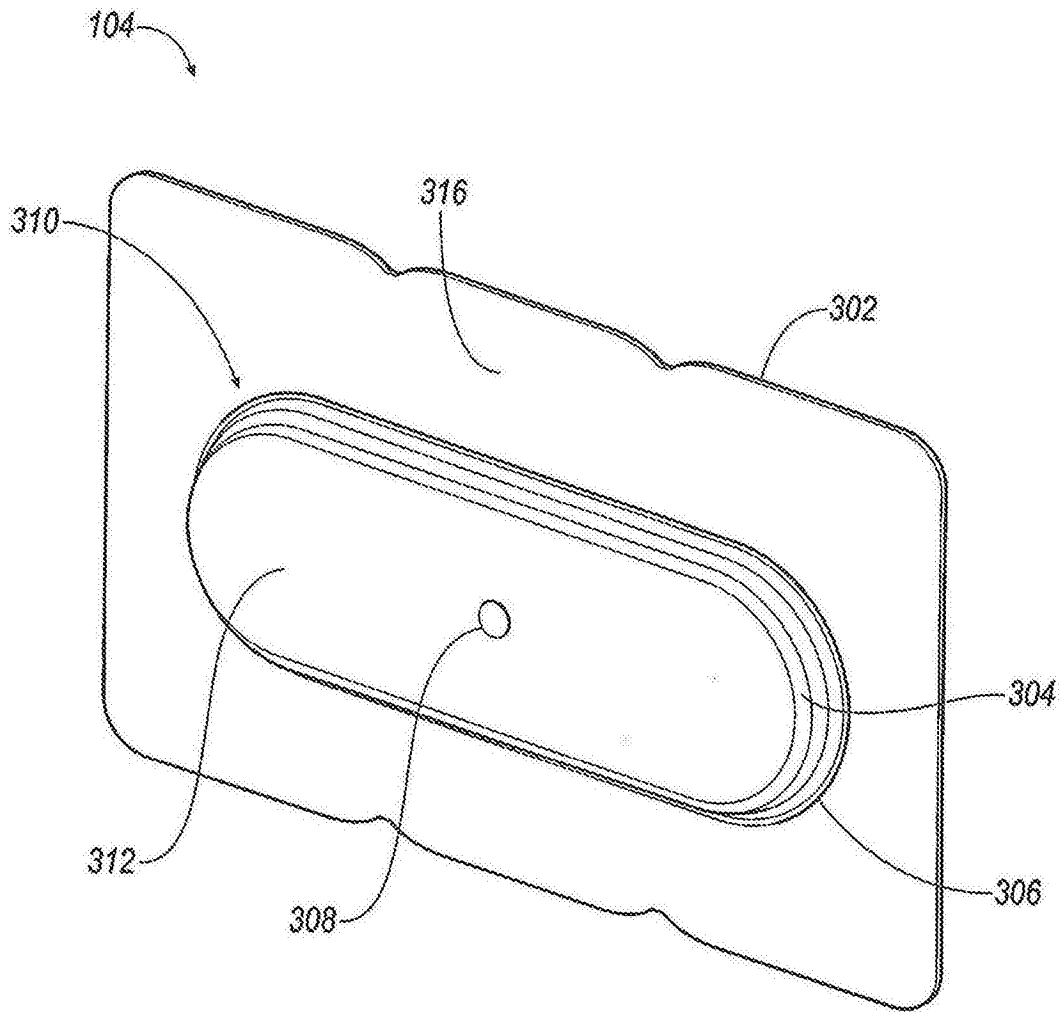


图12

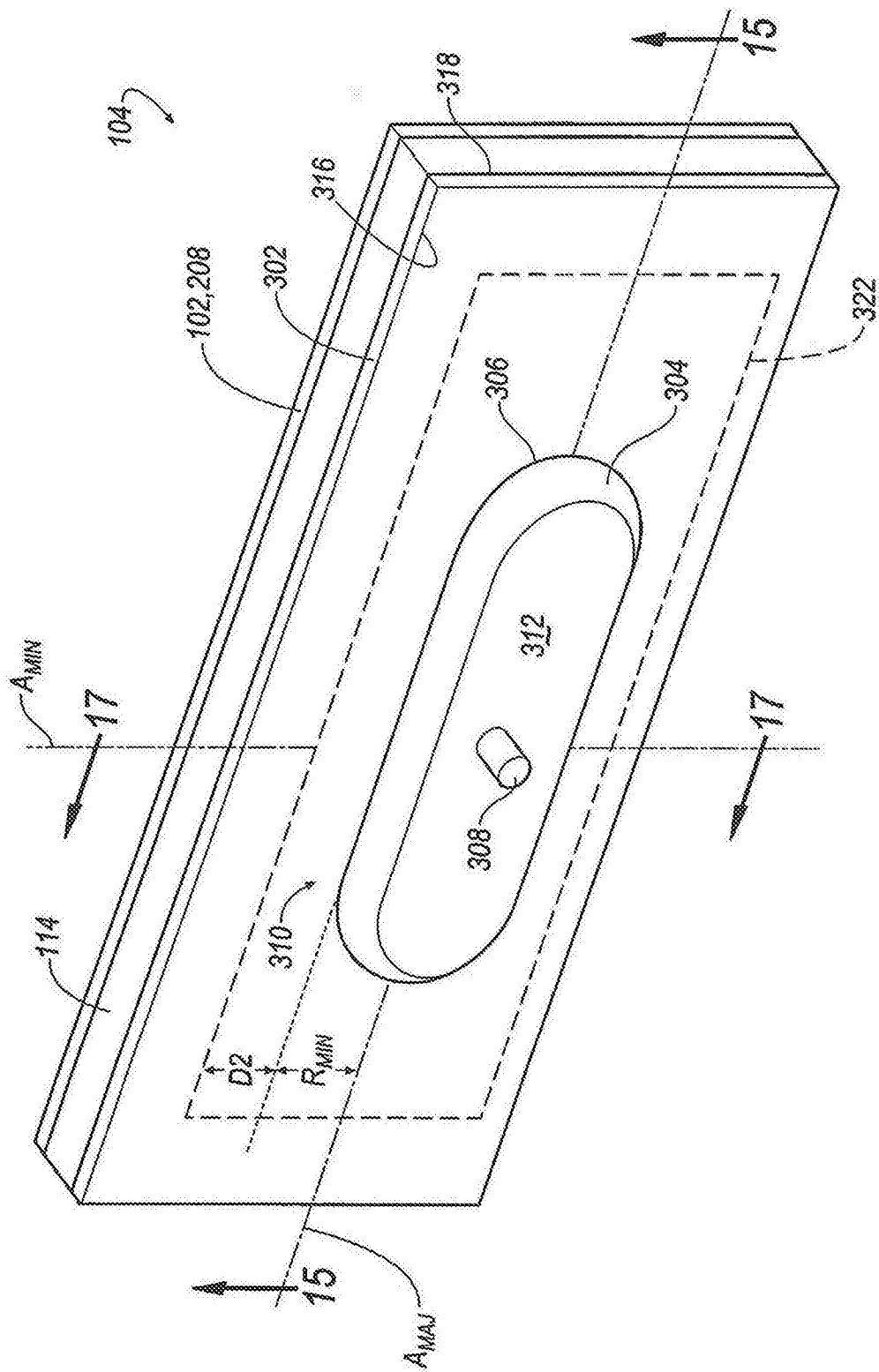


图13

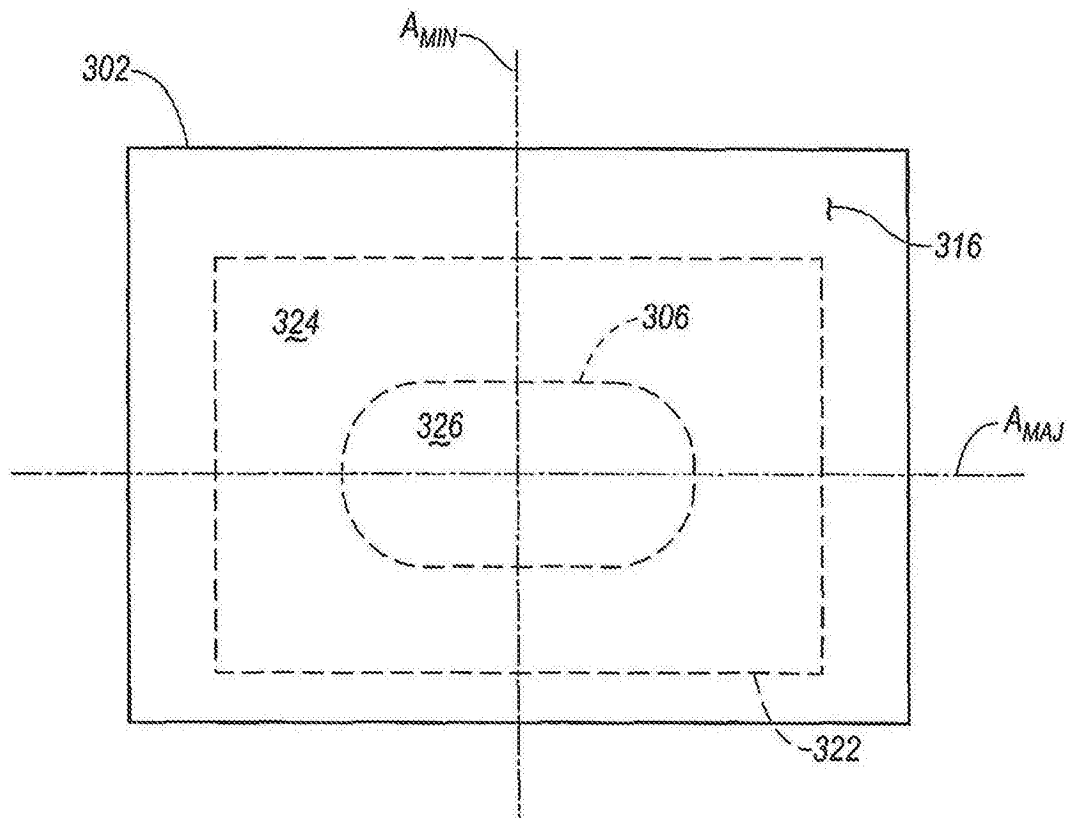


图14

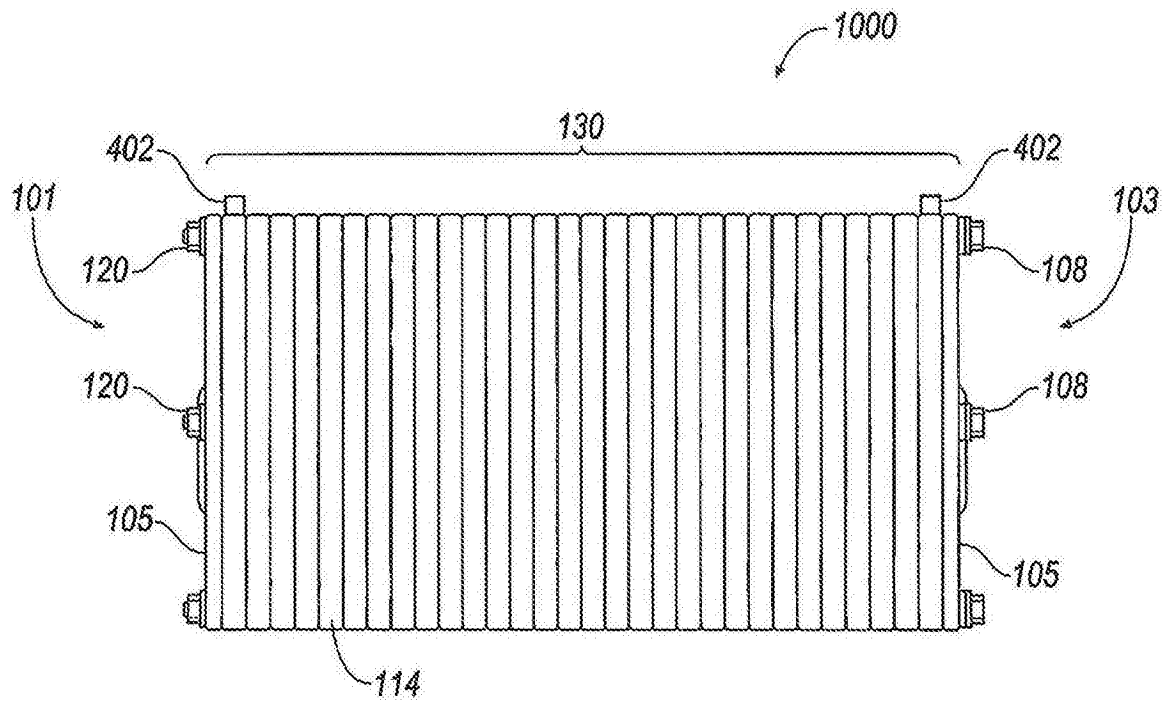


图18

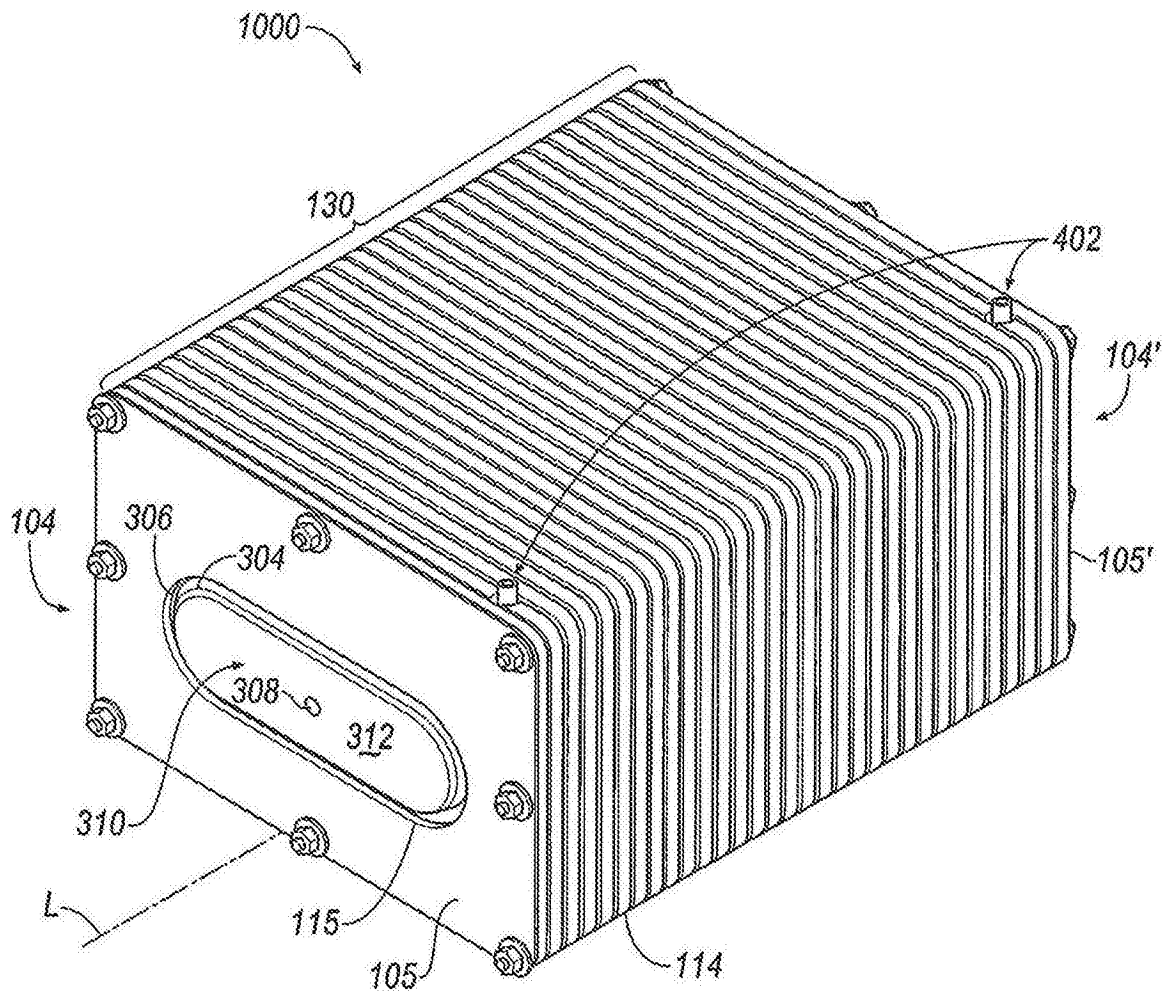


图19

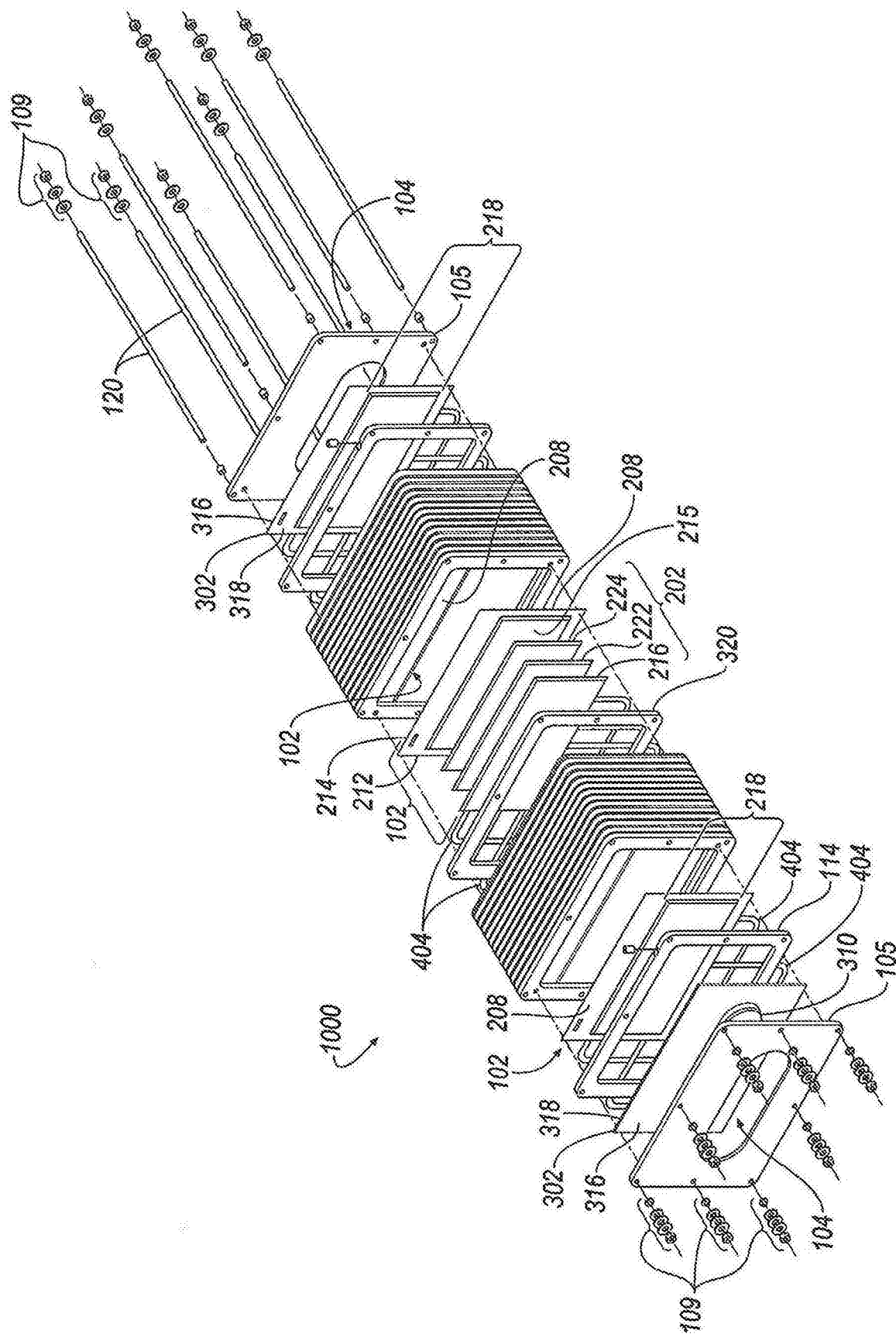
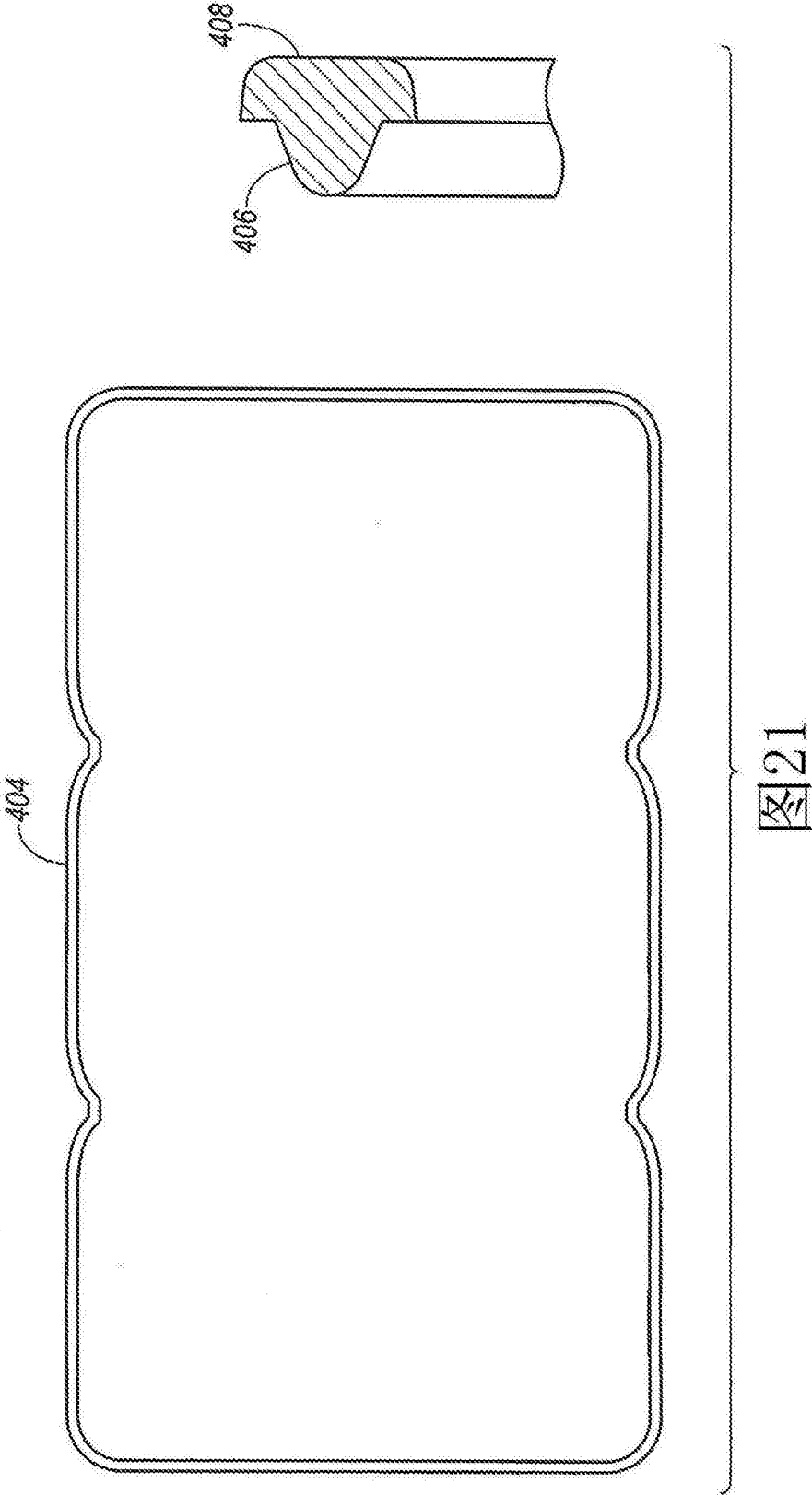


图20



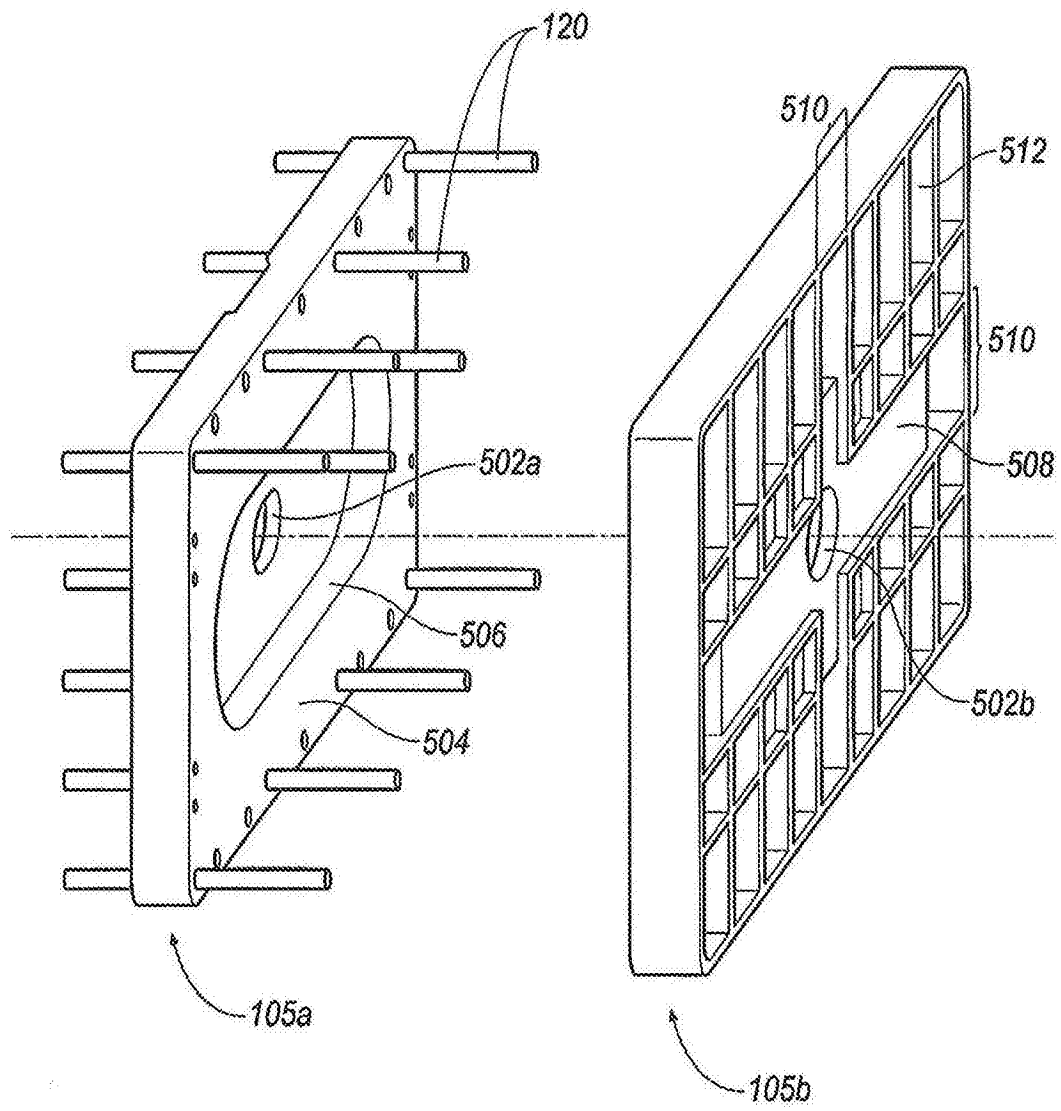


图 22

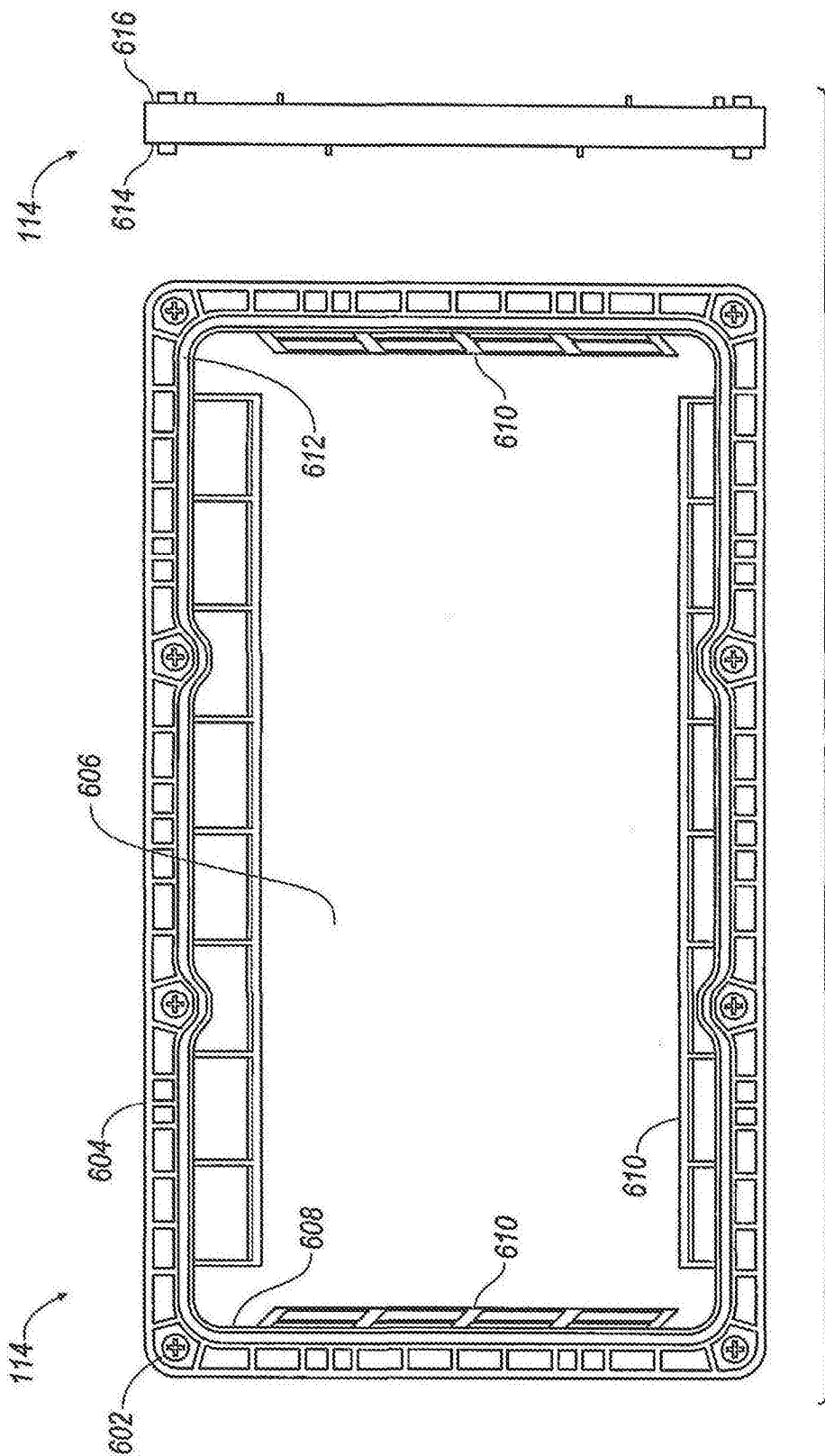


图23

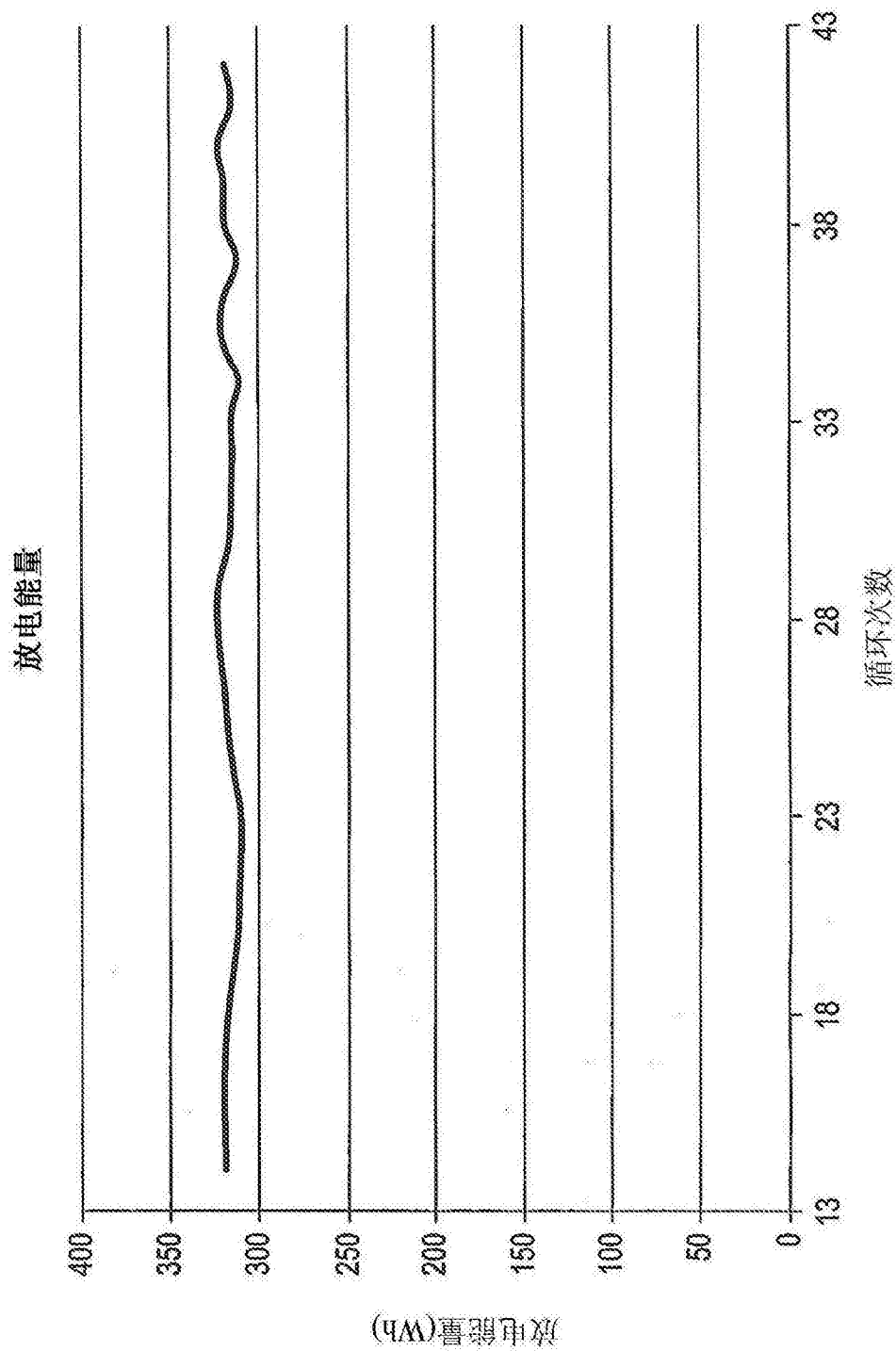


图24

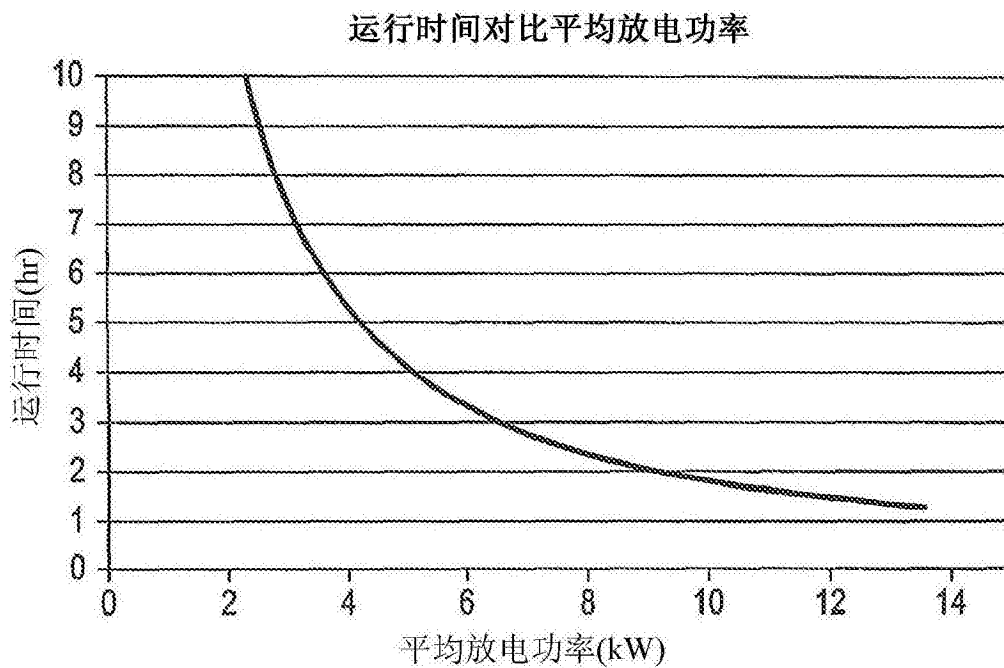


图25A

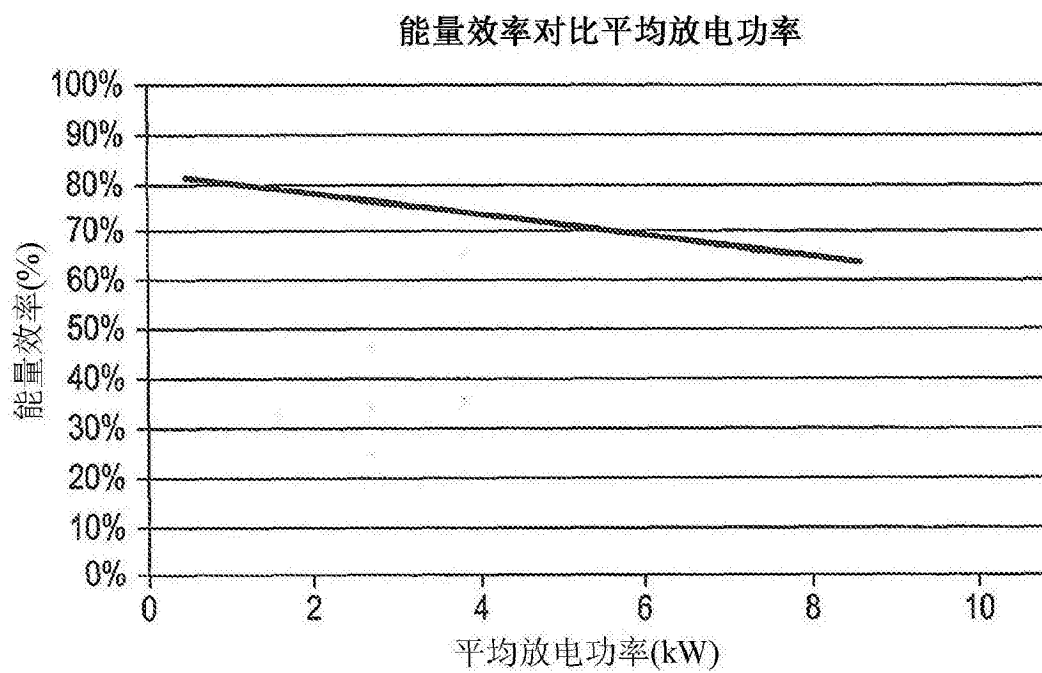


图25B

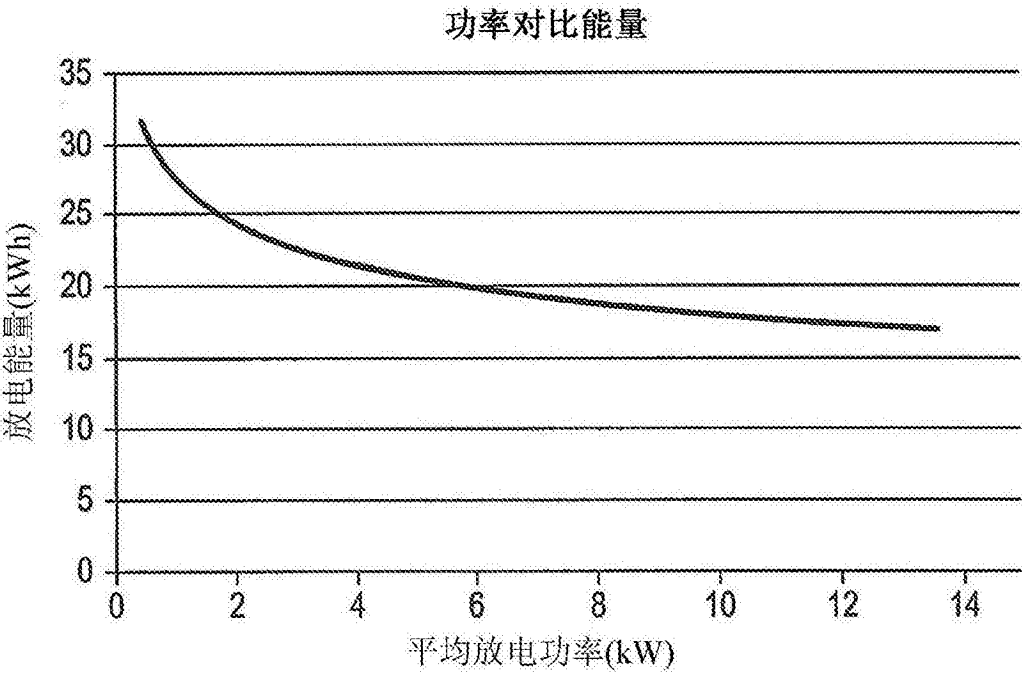


图26

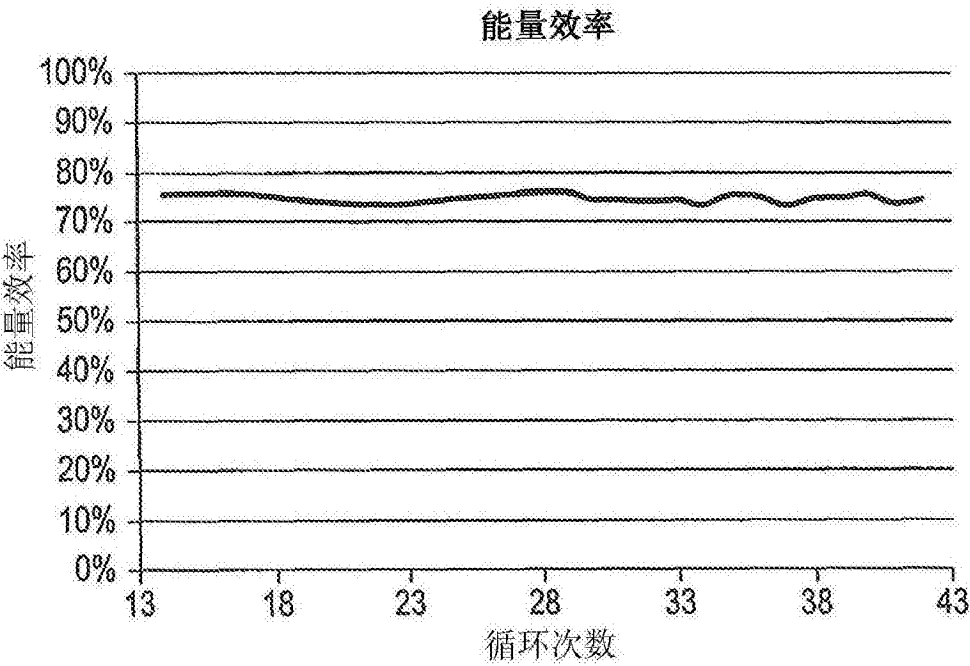


图27A

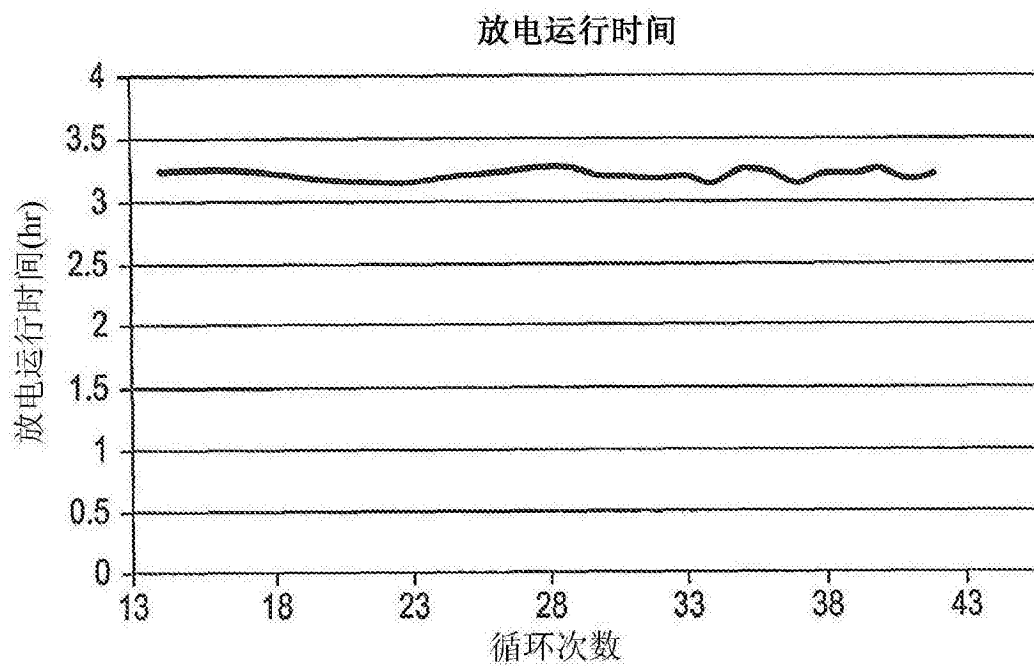


图27B

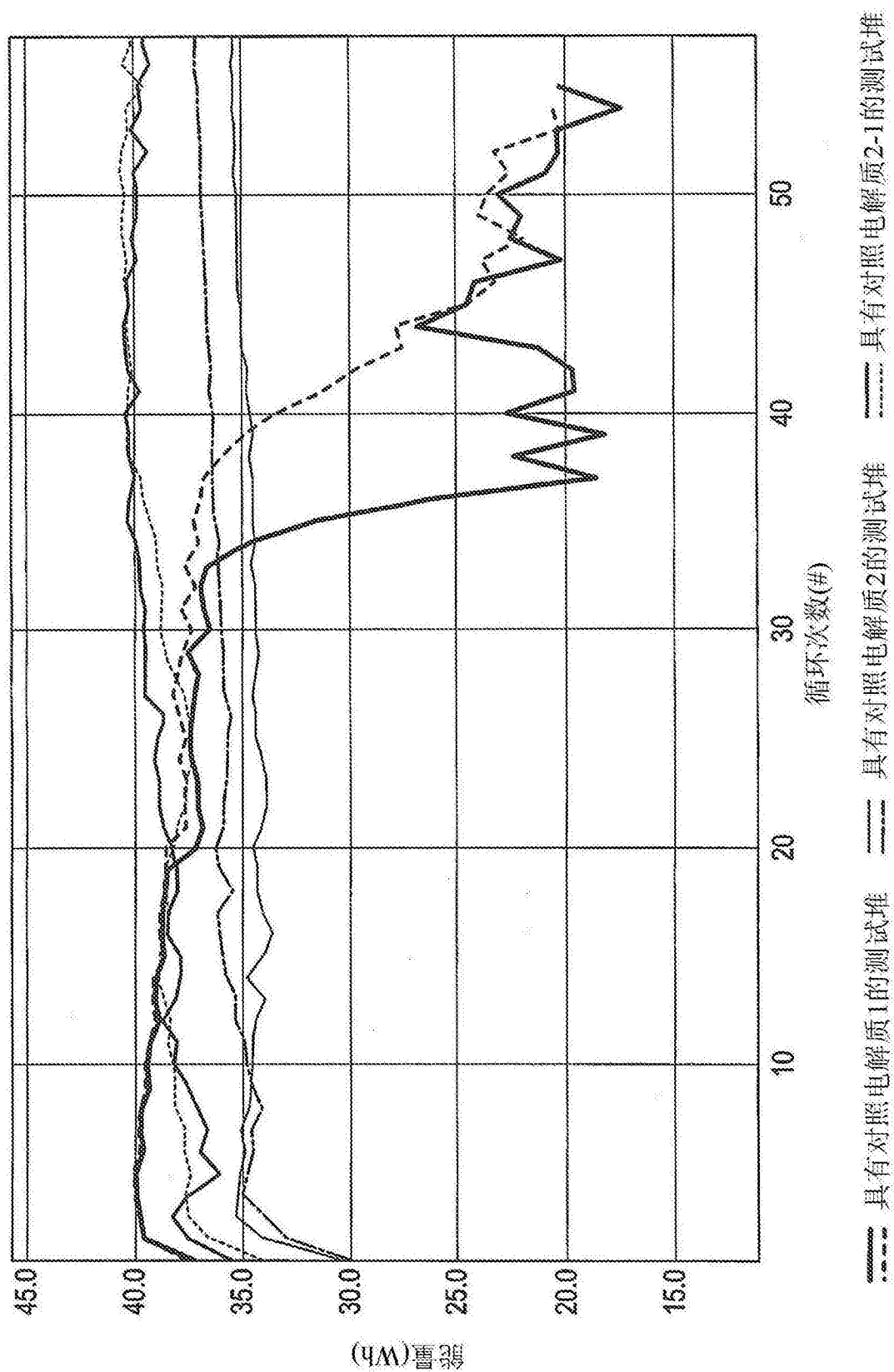


图28

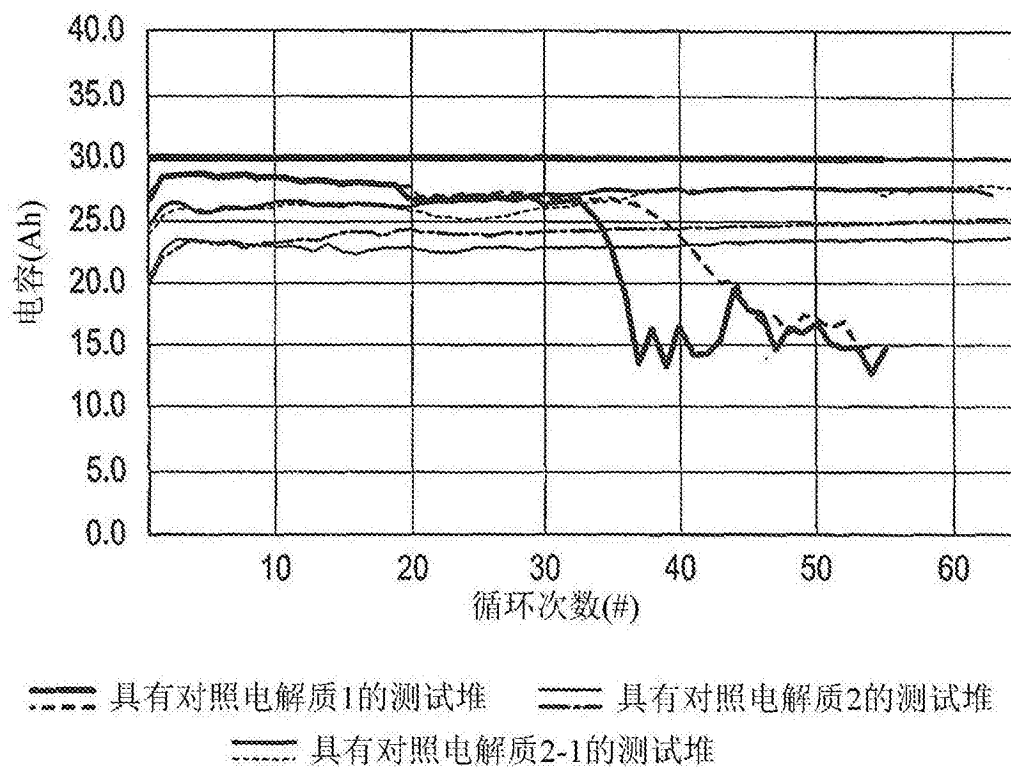


图29A

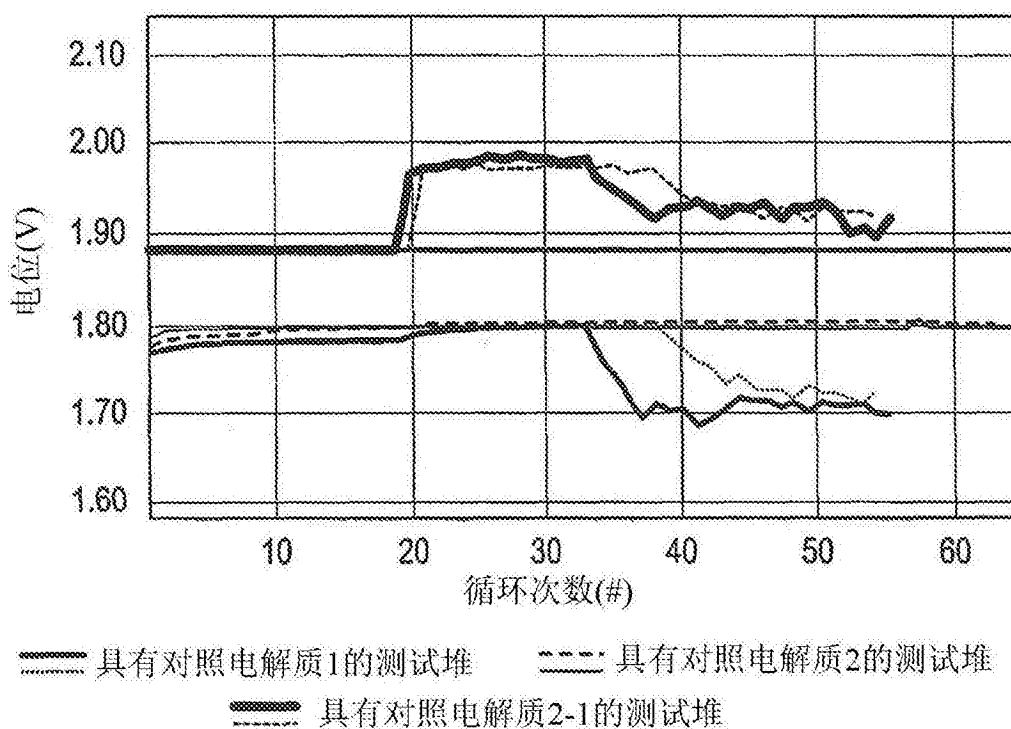


图29B

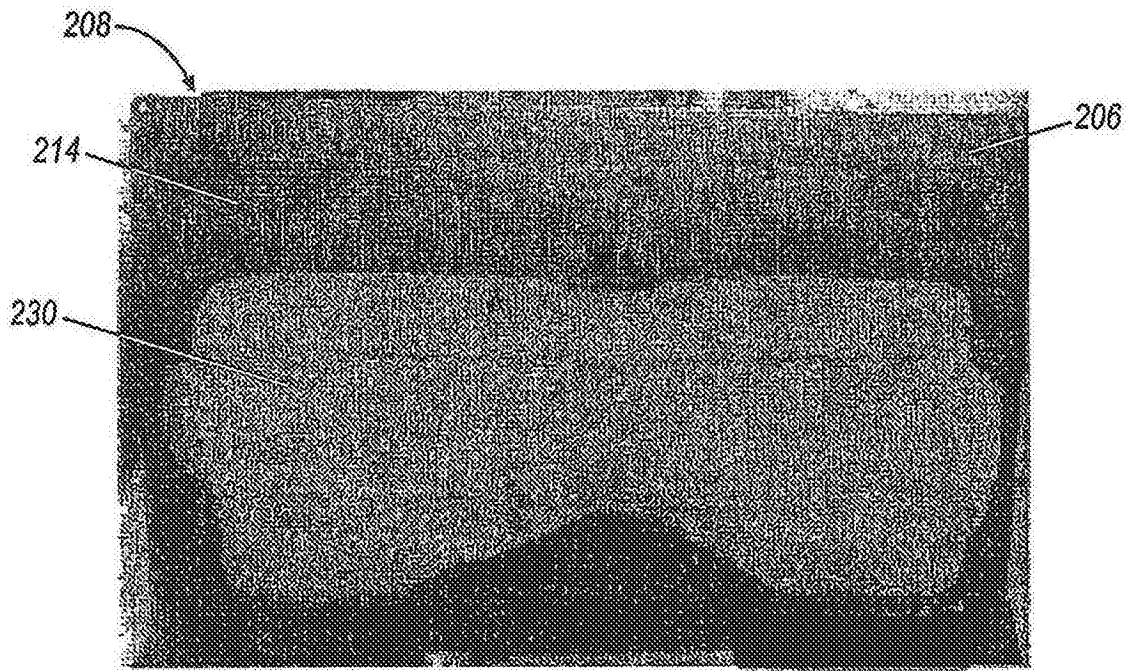


图30A

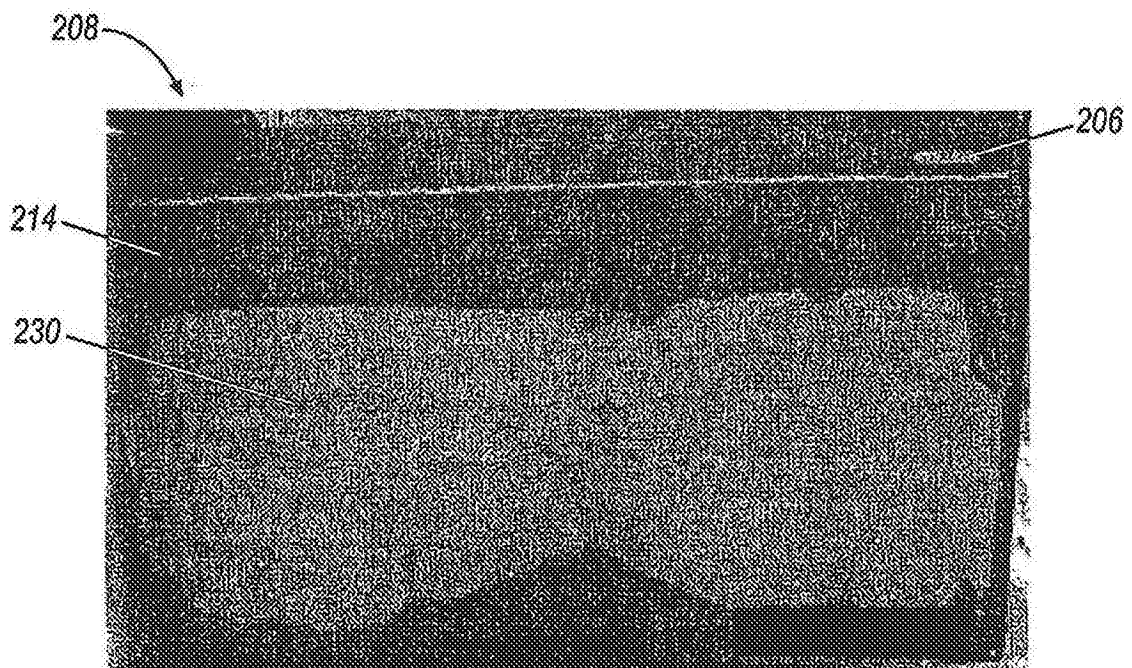


图30B

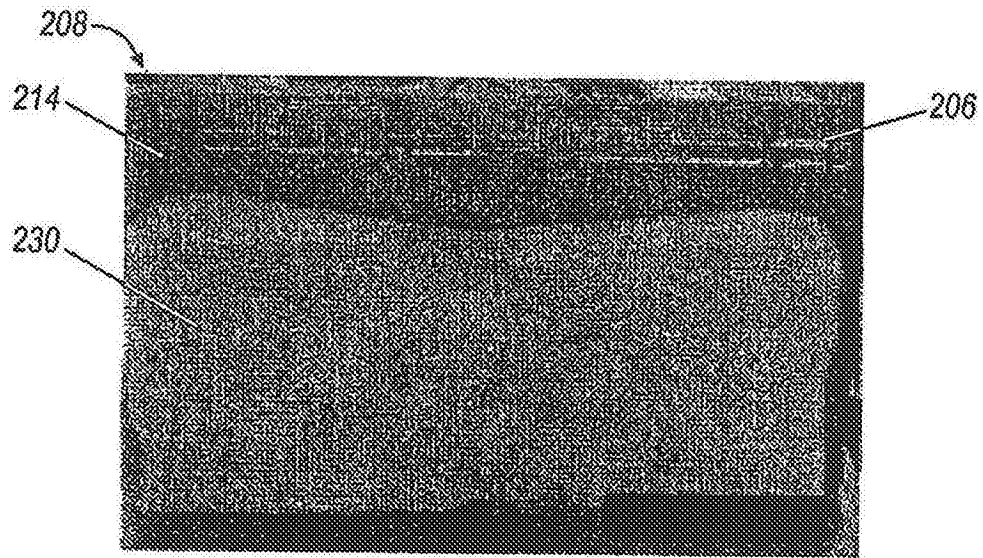


图31A

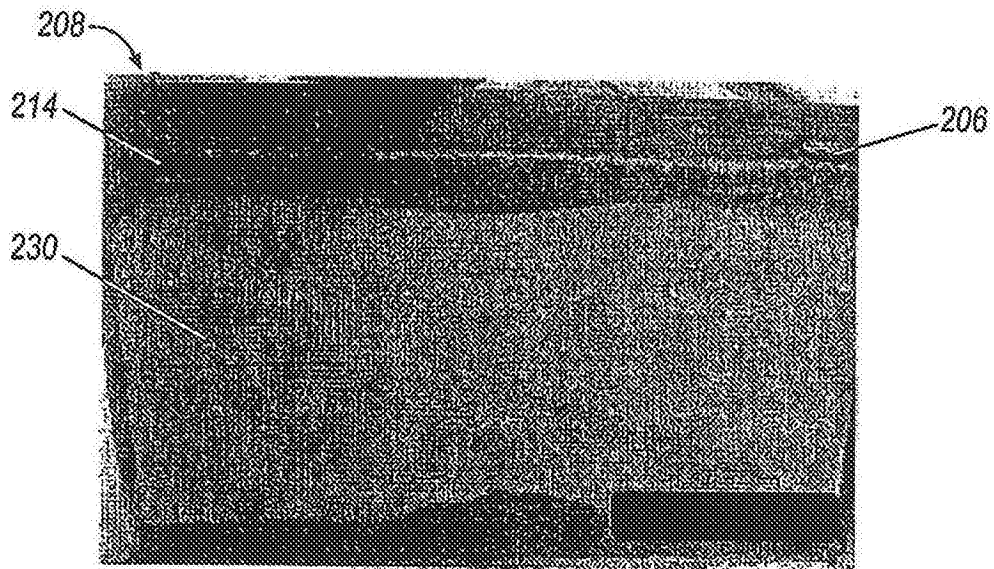


图31B

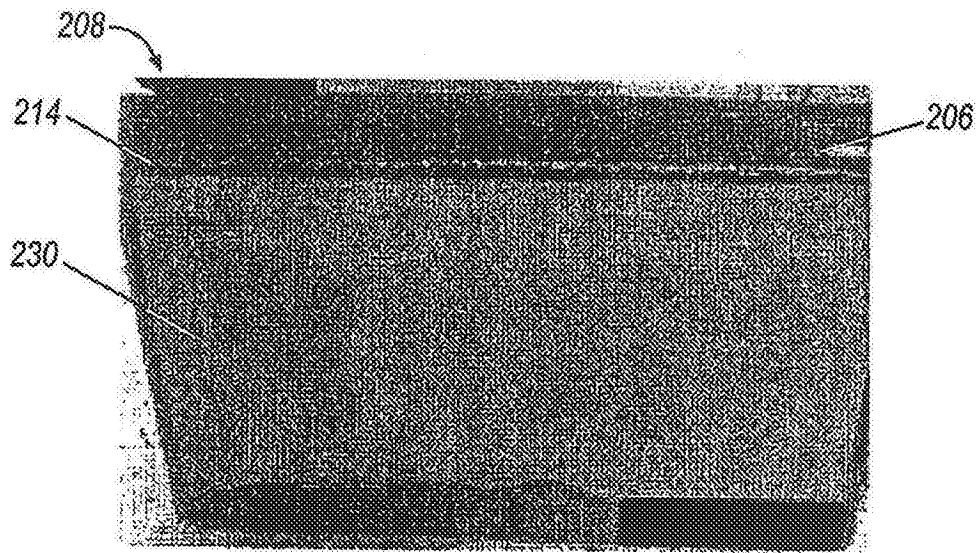


图31C

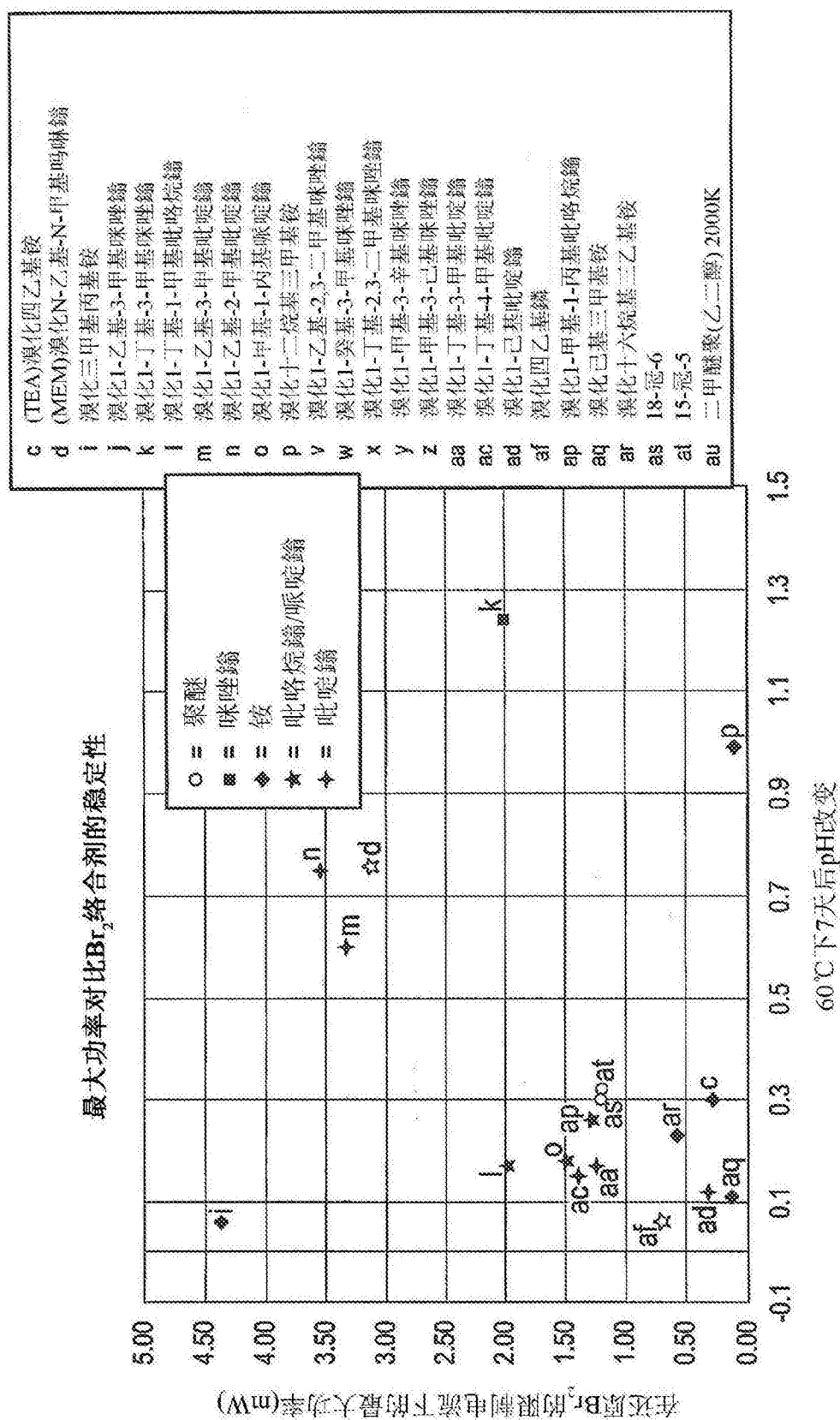
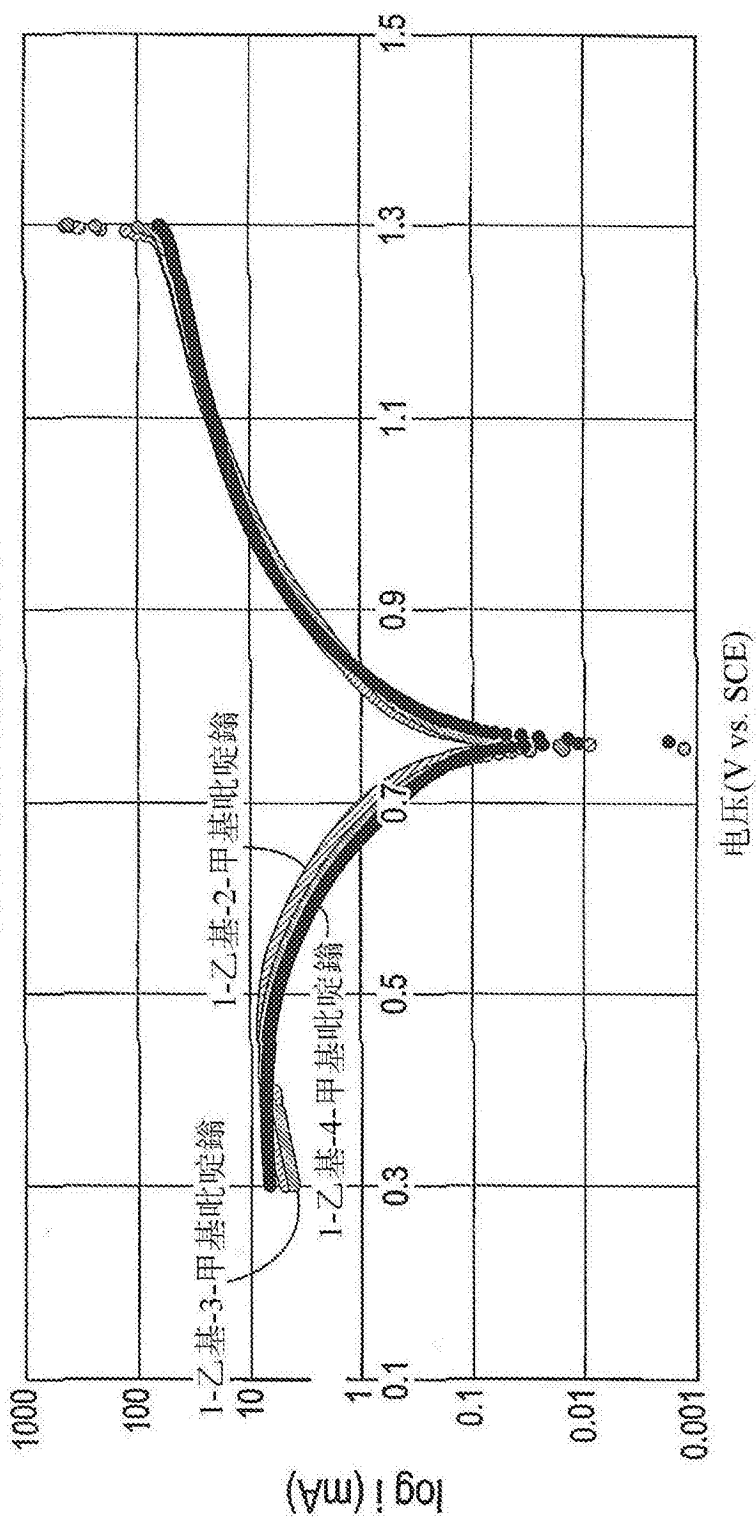


图32

乙基甲基吡啶鎓的Br₂活性的比较

乙基甲基吡啶鎓的塔菲尔图



每一者的限制电流下最大功率类似:

- ⊗ 1-乙基-2-甲基吡啶鎓 Br=3.43 mW
- ⊙ 1-乙基-3-甲基吡啶鎓 Br=3.28 mW
- 1-乙基-4-甲基吡啶鎓 Br=3.03 mW

图33

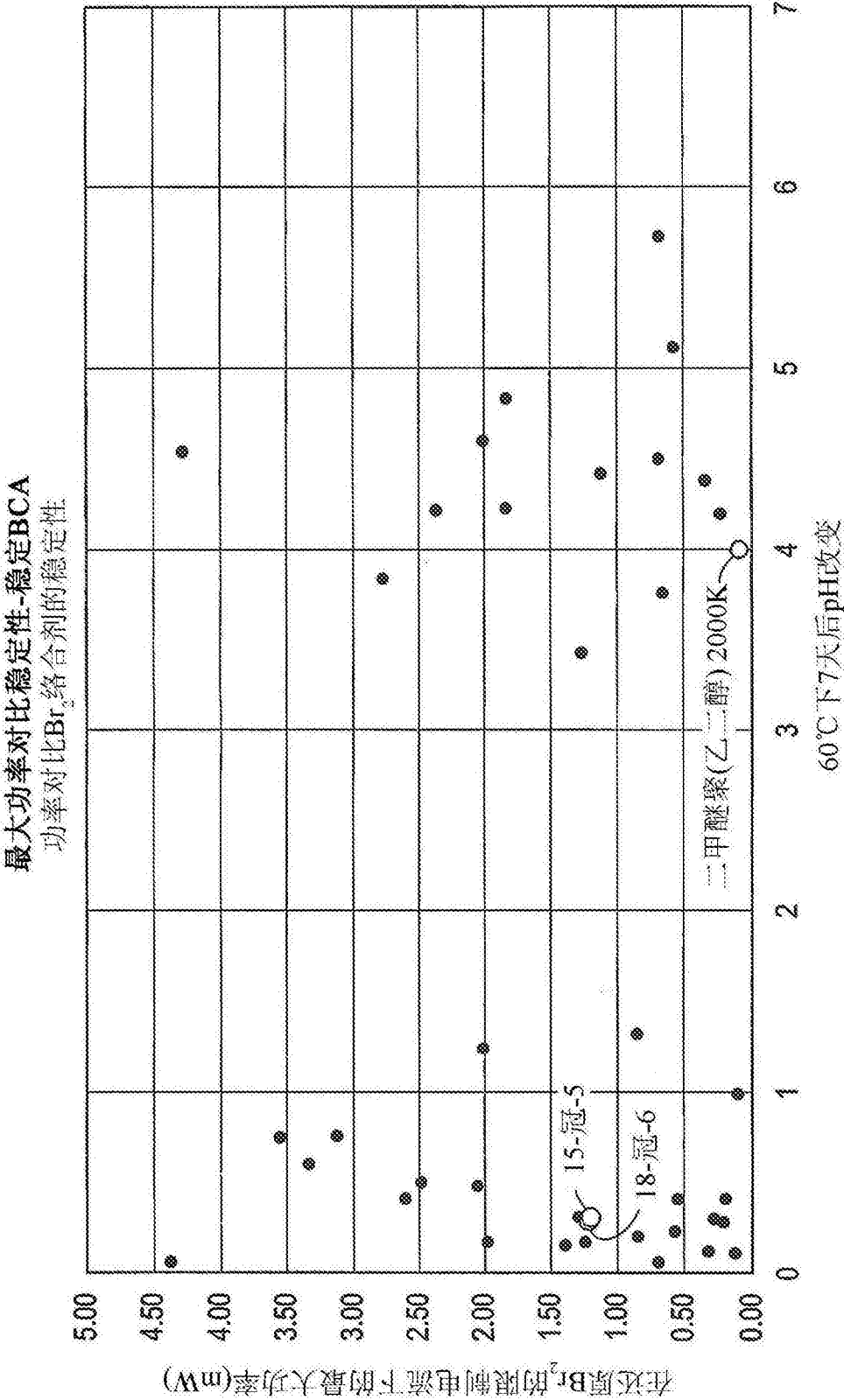


图34

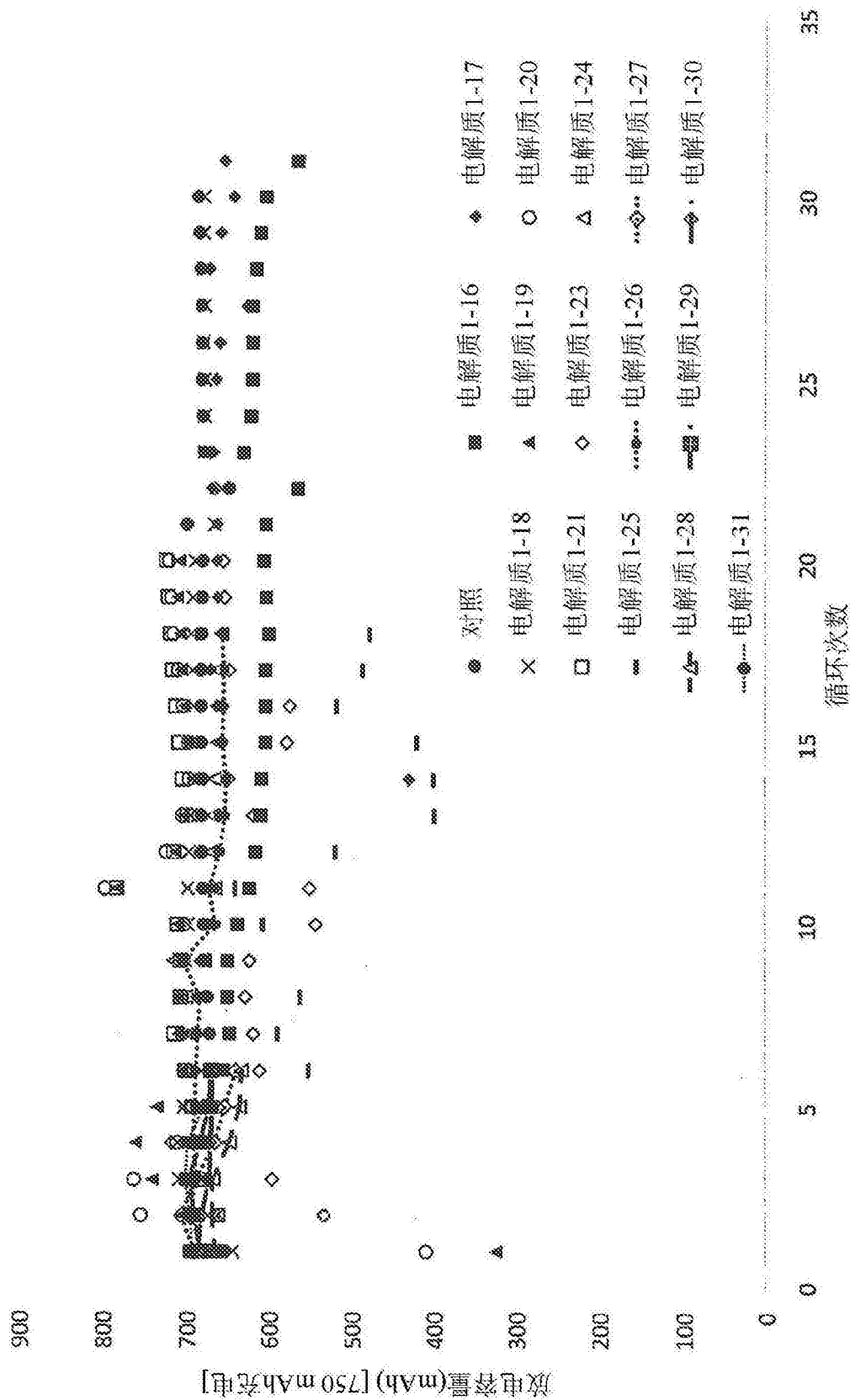


图35

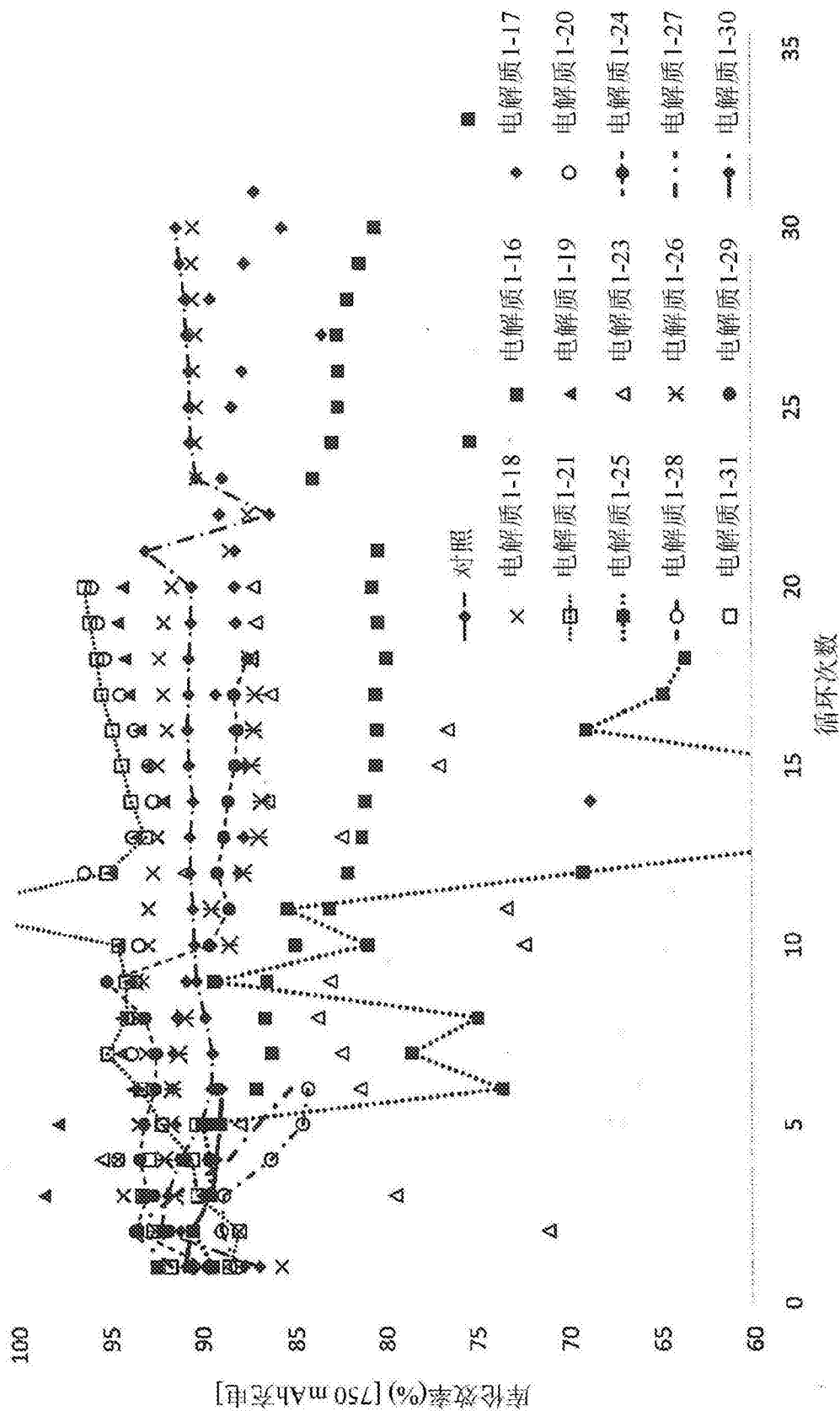


图36

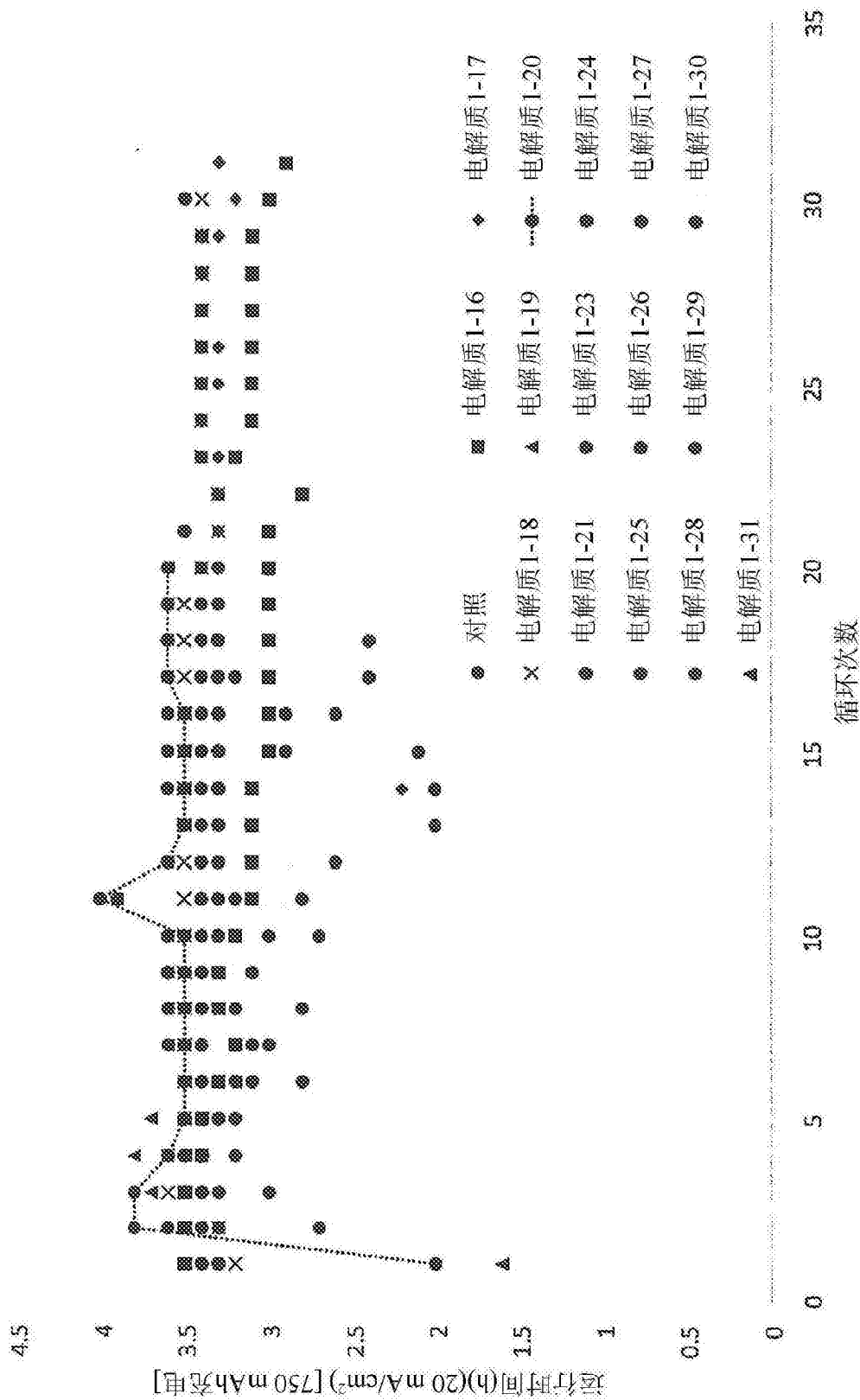


图37

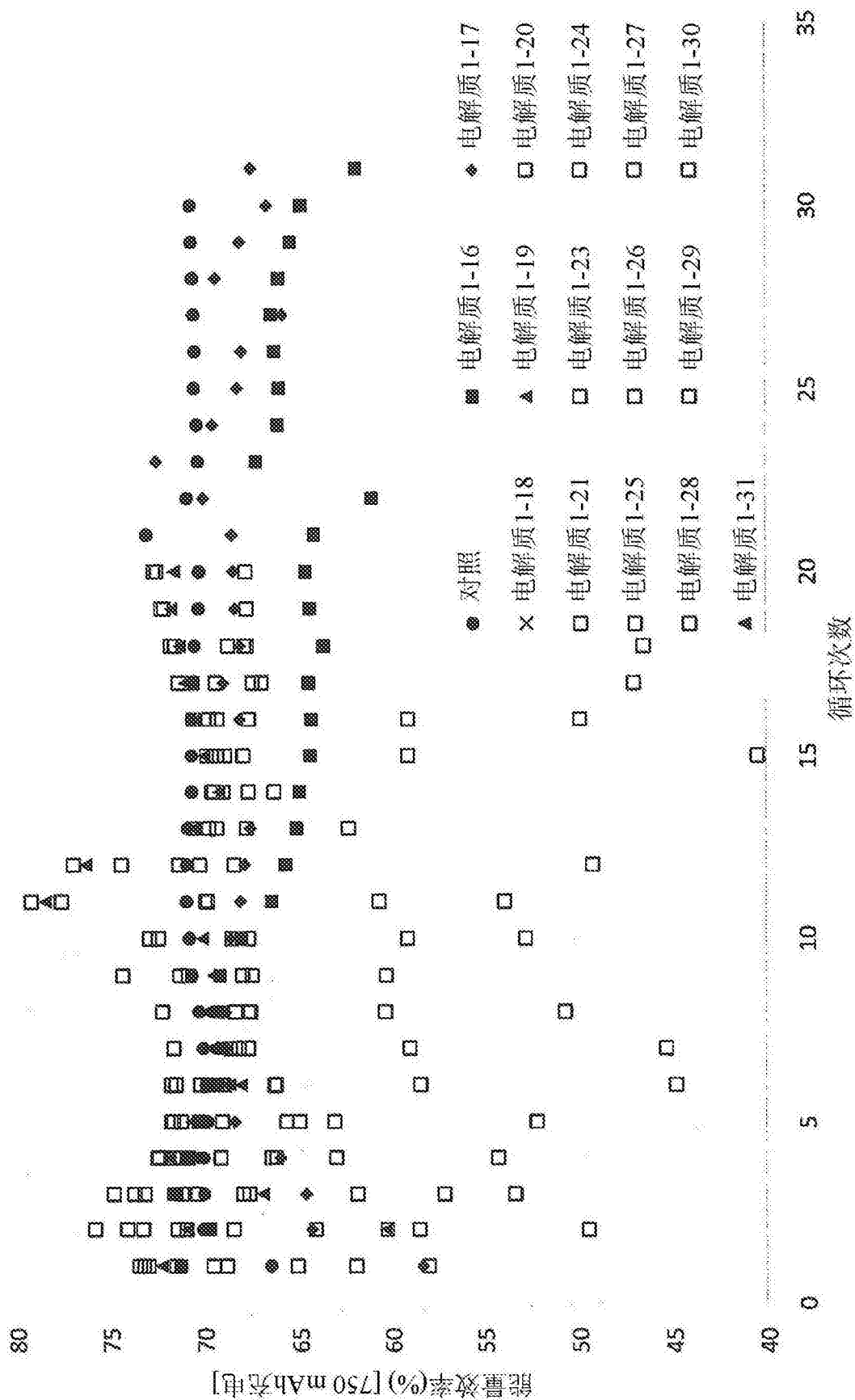


图38