



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202437584 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：112142226

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : H01M10/056(2010.01)

H01M10/36 (2010.01)

(30)優先權：2022/11/03 美國

63/422,229

(71)申請人：美商艾歐斯能源科技控股有限責任公司 (美國) EOS ENERGY TECHNOLOGY HOLDINGS, LLC (US)

美國

(72)發明人：史密斯 麗貝卡 SMITH, REBECCA (US)；里奇 法蘭西斯 W RICHEY, FRANCIS W. (US)；福斯霍芬 盧卡斯 FUCHSHOFEN, LUKAS (US)

(74)代理人：黃志揚

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：11 共 65 頁

(54)名稱

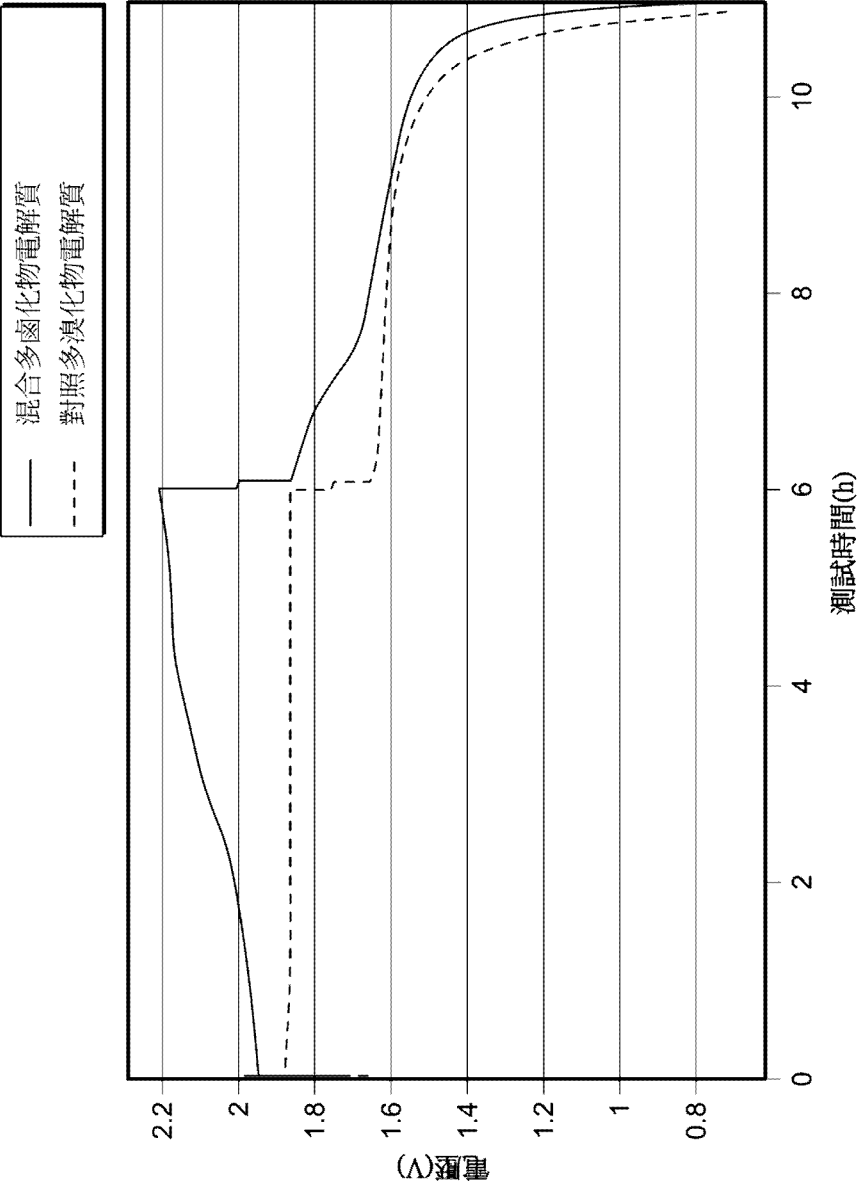
用於靜態電池組之混合多鹵化物電解質及用於製造靜態電池之方法

(57)摘要

本揭露提供一種用於靜態鹵化鋅電池組之混合多鹵化物初始電解質。本揭露亦提供一種用於製造靜態電池之方法，該方法包含下列步驟：提供包含一或多種氯離子源及一或多種溴離子源之初始電解質，其中，該一或多種氯離子源及該一或多種溴離子源以預定比率提供，該預定比率經選擇以在初始電解質充電後產生目標量的混合多鹵化物；及形成包含陽極、陰極、及初始電解質之電化學電池。

Provided is a mixed polyhalide initial electrolyte for a static zinc halide battery. Also provided is a method for fabricating a static battery cell comprising the steps of: providing an initial electrolyte comprising one or more source for chloride ions and one or more source for bromide ions, wherein the one or more source for chloride ions and the one or more source for bromide ions are provided in a predetermined ratio selected to yield a target amount of mixed polyhalide upon charge of the initial electrolyte; and forming an electrochemical cell comprising an anode, a cathode and the initial electrolyte.

指定代表圖：



【圖7】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用於靜態電池組之混合多鹵化物電解質及用於製造靜態電池之方法

【英文發明名稱】 MIXED POLYHALIDE ELECTROLYTES FOR A
STATIC BATTERY AND A METHOD FOR
FABRICATING A STATIC BATTERY CELL

【中文】

本揭露提供一種用於靜態鹵化鋅電池組之混合多鹵化物初始電解質。本揭露亦提供一種用於製造靜態電池之方法，該方法包含下列步驟：提供包含一或多種氯離子源及一或多種溴離子源之初始電解質，其中，該一或多種氯離子源及該一或多種溴離子源以預定比率提供，該預定比率經選擇以在初始電解質充電後產生目標量的混合多鹵化物；及形成包含陽極、陰極、及初始電解質之電化學電池。

【英文】

Provided is a mixed polyhalide initial electrolyte for a static zinc halide battery. Also provided is a method for fabricating a static battery cell comprising the steps of: providing an initial electrolyte comprising one or more source for chloride ions and one or more source for bromide ions, wherein the one or more source for chloride ions and the one or more source for bromide ions are provided in a predetermined ratio selected to yield a target amount of mixed polyhalide upon charge of the initial

electrolyte; and forming an electrochemical cell comprising an anode, a cathode and the initial electrolyte.

【指定代表圖】圖7

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用於靜態電池組之混合多鹵化物電解質及用於製造靜態電池之方法

【英文發明名稱】 MIXED POLYHALIDE ELECTROLYTES FOR A
STATIC BATTERY AND A METHOD FOR
FABRICATING A STATIC BATTERY CELL

【技術領域】

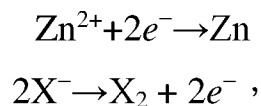
【0001】 [相關申請案之交互參照]

【0002】 本申請案主張於2022年11月3日申請之美國臨時專利申請案第63/422,229號之優先權，其全文以引用方式併入本文中。

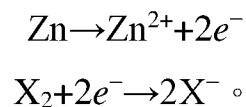
【0003】 本文描述了一種用於靜態電池組之混合多鹵化物電解質，及一種用於製造包含該電解質之靜態電池的方法。具體而言，本文描述的是一種用於靜態鹵化鋅電池組之混合多鹵化物電解質，及一種用於製造包含該電解質之靜態鹵化鋅電池的方法。

【先前技術】

【0004】 鹵化鋅電池組被開發為用於儲存電能之裝置。傳統的鹵化鋅電池組（例如溴化鋅電池組）採用設置在靜態（即不流動）溴化鋅水溶液中的雙極電極。鹵化鋅電池組之充放電過程通常是透過鹵化鋅電解質中像是 $Zn^{2+}/Zn(s)$ 及 X^-/X_2 的氧化還原對之反應來實現。當電池組充入電流時，會發生以下化學反應：



其中X係鹵素（例如Cl、Br、或I）。相反地，當電池組放電時，會發生以下化學反應：



【0005】 此等鹵化鋅蓄電池組形成為雙極電化學電池堆疊，其中各電極包含二個極，使得陽極反應發生在電極之一個側，而陰極反應發生在同一電極之相對側。在此情況下，雙極電極通常配置為板狀，並將電池堆疊組裝成稜柱形幾何形狀。在雙極電池組之充電及放電期間，電極板充當相鄰電池之導體，亦即，各電極板充當一個電池之陽極及相鄰電池之陰極。在此種稜柱形電池組幾何結構中，分隔相鄰電化學電池之電極板的整個表面積將電流從一個電池傳輸到另一個電池。

【0006】 因此，當傳統的雙極鹵化鋅電池組充電時，鋅金屬電鍍在雙極電極板的陽極側，而分子鹵素物質形成在電極板之陰極側。並且，當電池組放電時，鍍覆之鋅金屬被氧化成自由電子，該些電子透過電極板傳導並還原分子鹵素物質，以產生鹵化物陰離子。

【0007】 一直以來，由於電解質中觀察到的密度梯度，靜態溴化鋅電池組之能量及功率密度受到限制。在電池組充電期間，由於緻密的多溴化物相形

成並隨後沉入電池底部，因此在充電時很難利用整個電極表面積來提高容量進而獲得更高能量密度。因此，靜態鹵化鋅電池組所面臨的固有挑戰在於，如何在不使用流動電解質之情況下同時提高靜態鹵化鋅電池組之能量及功率密度。由於液流電池組使用流動電解質，因此在此類液流電池組之電解質中觀察不到此密度梯度。因此，上述靜態鹵化鋅電池組面臨之挑戰與液流鹵化鋅電池組無關。

【0008】 中國專利第CN102479968B號揭示了一種氧化還原液流電池組，其使用氯化鋅及溴化鋅溶液作為電解質。陽極及陰極由惰性導電材料製成，氯化鋅及溴化鋅溶液分別儲存在陽極電解質儲存槽及陰極電解質儲存槽中。在電池組運行期間，電解質溶液藉助於循環泵而在電池模組與電解質儲存槽之間循環。

【0009】 在Ti-Br-Cl液流電池組(TBCFB)中證實了 $\text{BrCl}_2/\text{Br}^-$ 作為正氧化還原對之使用。參見例如，Xu, Y.等人，「A High Energy Density Bromine-Based Flow Battery with Two-Electron Transfer, ACS Energy Lett., 7, 1034-1039 (2022)」。
另參見Zou, Y.等人，「A Four-electron Zn-I₂ Aqueous Battery Enabled by Reversible $\text{I}^-/\text{I}_2/\text{I}^+$ Conversion, Nature Commc'ns, 12, 170 (2021)」。

【0010】 Biswas, S.等人，「Minimal Architecture Zinc-bromine Battery for Low Cost Electrochemical Energy Storage, Energy Env't Sci., 10, 114-120 (2017)」
討論了由多溴化物物質在水性系統中分離及分層之趨勢所引起的問題。然而，他們提出一種水平電池結構，其中將溴陰極放置在電池底部且鋅陽極放置在頂部，並放棄使用錯合劑，從而解決這一挑戰。據稱，此種方法可將多溴化物物質

保留在需要的位置，但為與氯化、鍍鋅、及高效電池包裝相關的商業可擴展電池結構帶來了新的挑戰。

【發明內容】

【0011】 本揭露描述一種用於靜態鹵化鋅電池組之混合多鹵化物初始電解質。本揭露亦描述一種用於製造包含該電解質之靜態鹵化鋅電池的方法。

【0012】 在一個態樣中，本揭露描述一種用於製造靜態電池之方法，其包含下列步驟：提供包含一或多種氯離子源及一或多種溴離子源之初始電解質，其中，該一或多種氯離子源及該一或多種溴離子源以預定比率提供，該預定比率經選擇以在初始電解質充電後產生目標量的混合多鹵化物；及形成包含陽極、陰極、及初始電解質之電化學電池。

【0013】 在一些實施例中，該靜態電池係靜態鹵化鋅電化學電池。

【0014】 在一些實施例中，該靜態鹵化鋅電化學電池位於靜態鹵化鋅電池組中。

【0015】 初始電解質包含一或多種氯離子源。一或多種氯離子源之非限制性實例包括例如 ZnCl_2 、 KCl 、 NH_4Cl 、 LiCl 、 CuCl_2 、 CaCl_2 、 FeCl_3 、 SbCl_3 、 CrCl_3 、 NaCl 、 BiCl_3 、具有氯陰離子之四級銨鹽、或其組合。

【0016】 初始電解質包含一或多種溴離子源。一或多種溴離子源之非限制性實例包括例如 ZnBr_2 、 KBr 、 NH_4Br 、 LiBr 、 CuBr_2 、 CaBr_2 、 NaBr 、 AgBr 、 AlBr_3 、具有溴陰離子之四級銨鹽、或其組合。

【0017】 在一些實施例中，該一或多種氯離子源與該一或多種溴離子源之預定比率係約1:1至約13:1的總氯離子與總溴離子之莫耳比。

【0018】 在一些實施例中，該一或多種氯離子源與該一或多種溴離子源之預定比率係約1:1至約2:1的總氯離子與總溴離子之莫耳比。

【0019】 在一些實施例中，該一或多種氯離子源與該一或多種溴離子源之預定比率係約1.25:1至約1.5:1的總氯離子與總溴離子之莫耳比。

【0020】 本揭露之另一態樣描述了一種用於靜態二次鹵化鋅電化學電池之初始電解質，其包含：約5 wt.%至約30 wt.%的 ZnBr_2 ；約5 wt.%至約60 wt.%的 ZnCl_2 ；約10 wt.%至約60 wt.%的 H_2O ；及約0.05 wt.%至約20 wt.%的一或多種四級銨劑。在另一態樣中，在初始電解質至少顯著充電後，形成混合多鹵化物。

【0021】 在一些實施例中，在充電、顯著充電、或超過顯著充電後可能產生的混合多鹵化物具有通式 $[\text{X}_{(2n+1)}\text{Y}_{(2m)}]^-$ ，其中X及Y彼此不同且獨立地係Cl或Br，n係0至5之間的整數，且m係1至5之間的整數。

【0022】 在一些實施例中，當電化學電池內的初始電解質（具有預定比例的不同鹵化物）已充電至其達到大於1.82 V的開路電位及大於54 mAh/mL的體積充電容量時，形成混合多鹵化物。

【0023】 在一些實施例中，該一或多種四級銨劑係獨立地選自具有式 $\text{N}^+(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{X}^-$ 之四級銨劑，其中 R^1 係氫或烷基， R^2 、 R^3 、及 R^4 各自獨立地係與 R^1 相同或不同的烷基，且X係氯離子或溴離子。

【0024】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.5 wt.%至約15 wt.%的KBr及約0.5 wt.%至約15 wt.%的KCl。

【0025】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.5 wt.%至約15 wt.%的KCl。

【圖式簡單說明】

【0026】 當參照所附圖式閱讀以下詳細描述時，本揭露之此等及其他特徵、態樣、及優點將變得更好理解。

〔圖1〕顯示根據本揭露實施例之電化學電池的分解圖。

〔圖2〕係根據本揭露實施例之電池組的側視圖。

〔圖3〕係圖2之電池組的分解圖。

〔圖4〕係用於圖2之電池組的端子總成之分解圖。

〔圖5〕係用於圖2之電池組的電池組框架組件之前視圖。

〔圖6〕顯示降低電解質中氯化鋅與溴化鋅之莫耳比對在小瓶底部形成多溴化物的影響。

〔圖7〕顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與溴化鋅初始電解質（對照組）隨測試時間而變動的電壓，其中溴化鋅初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。

〔圖8〕顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質中總Cl/Br莫耳比對放電能量(Wh)的影響

〔圖9〕顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與溴化鋅初始電解質在十次充放電循環中的代表性平均庫侖效率(%），其中溴化鋅初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。

〔圖10〕顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與溴化鋅初始電解質隨循環時長而變動的電壓，其中溴化鋅初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。

〔圖11〕顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與溴化鋅初始電解質隨電池放電能量密度(Wh/L)而變動的代表性電池放電電壓(V)，其中溴化鋅初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。

【實施方式】

【0027】 參照繪製圖式詳細描述本揭露之實施例，其中類似的元件符號表示類似或相同的元件。應理解的是，所揭示之實施例僅係本揭露之實例，其可以各種形式體現。未詳細描述熟知的功能或構造以避免不必要的細節模糊本揭露。因此，本文揭示的特定結構及功能細節不應解釋為限制，而僅解釋為申請專利範圍的基礎，並解釋為用於教示所屬技術領域中具有通常知識者的代表性基礎以將本揭露不同地使用在實際上任何適當的詳細結構中。

I.定義

【0028】 如本文中所使用，用語「電化學電池(electrochemical cell)」或「電池(cell)」可互換使用以指能夠自化學反應產生電能或透過引入電能促進化學反應之裝置。電化學電池可以是雙極堆疊(bipolar stack)之一部分或單極(unipolar或monopolar)電化學電池。電化學電池可以串聯或並聯連接至任意數量的其他電化學電池，或係獨立裝置。

【0029】 如本文中所使用，用語「電池組(battery)」涵蓋包含至少一個電化學電池之蓄電裝置。例如，電池組可包含約5至50個串聯之電化學電池。

「二次電池組(secondary battery)」係可充電的，而「一次電池組(primary battery)」不可再充電。對於本揭露之二次電池組，將電池組陽極在放電期間指

定為正極，且在充電期間指定為負極。相反地，將電池組陰極在放電期間指定為負極，且在充電期間指定為正極。

【0030】 如本文中所使用，用語「電極(electrode)」係指用於與電路之非金屬部分（例如半導體、電解質、或真空）接觸的電導體。電極亦可指陽極或陰極。

【0031】 如本文中所使用，用語「陽極(anode)」係指在電池組之放電階段期間電子流出的負極。陽極亦是在放電階段期間進行化學氧化之電極。然而，在二次電池或可充電電池中，陽極係在電池充電階段期間進行化學還原之電極。陽極由導電或半導體性材料形成，例如金屬（例如鈦或TiC塗佈之鈦）、金屬氧化物、金屬合金、金屬複合物、半導體、導電塑膠、或類似者。

【0032】 如本文中所使用，用語「陰極(cathode)」係指在電池組之放電階段期間電子流入的正極。陰極亦是在放電階段期間進行化學還原之電極。然而，在二次電池或可充電電池中，陰極係在電池充電階段期間進行化學氧化之電極。陰極由導電或半導體材料形成，例如金屬、金屬氧化物、金屬合金、金屬複合物、半導體、導電塑膠、或類似者。

【0033】 如本文中所使用，用語「單極電極(monopolar electrode)」或「單極電極(unipolar electrode)」係指用作一電池之陽極或該電池之陰極而不促成額外電池之電化學反應的電極。

【0034】 如本文中所使用，用語「雙極電極(bipolar electrode)」係指用作一個電池之陽極及另一電池之陰極的電極。例如，在電池組中，雙極電極在一個電池中用作陽極，在緊鄰的電池中用作陰極。在一些實例中，雙極電極包含二個表面，即陰極表面及陽極表面，其中該二個表面藉由導電材料連接。舉例

而言，雙極電極板可具有相對的表面，其中一個表面係陽極表面，另一個表面係陰極表面，且導電材料係相對表面之間的板之厚度。

【0035】 如本文中所使用，「電解質(electrolyte)」係指用作導電介質之物質。例如，電解質促進電池中電子及陽離子之移動。電解質包括材料之混合物，諸如金屬鹵化物鹽（例如 ZnBr_2 、 ZnCl_2 、或類似者）之水溶液。

【0036】 如本文中所使用，用語「鹵素(halogen)」係指週期表之第VIIA (17)族的元素氟、氯、溴、碘、及砷之任一者。鹵素係反應性非金屬元素，其與氫形成強酸性化合物，可製成簡單的鹽類。

【0037】 如本文中所使用，用語「鹵化物(halide)」係指鹵素與比該鹵素電負性更低（或電正性更高）的另一種元素或基團之二元化合物，以製備氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、或砷化合物。

【0038】 如本文中所使用，用語「多鹵化物(polyhalide)」係指含有三或更多個相同類型的鹵素原子且總電荷是-1的分子離子。多鹵化物之非限制性實例包括例如 Br_3^- 、 Br_5^- 、 Cl_3^- 、或 Cl_5^- 。

【0039】 如本文中所使用，用語「多溴化物(polybromide)」係含有三或更多個溴原子且總電荷是-1的分子離子。在主要由溶解於溶液中之溴離子組成的鹵化物電解質中對電池組充電期間，溴化物會經電化學轉化為溴(Br_2)，隨後與溶液中之游離溴化物結合形成多溴化物。多溴化物在形成時通常會在電解質中形成非水相。多溴化物之非限制性實例包括例如 Br_3^- 及 Br_5^- （MW分別是239.7及399.5 g/mol）。

【0040】 如本文中所使用，「混合多鹵化物(mixed polyhalide)」係指含有三或更多個不同類型的鹵素原子（諸如溴及氯原子）且總電荷是-1的分子離

子。在由溶解於溶液中的選定比例之溴離子及氯離子組成的未充電電解質中對電池組充電期間，溴化物會經電化學轉化為溴(Br_2)，接著在更高的充電電壓下，溴在溶液中與氯離子結合進一步被氧化，形成混合多鹵化物。在一個態樣中，當使用具有預定比例的不同鹵化物離子之未充電電解質時，形成混合多鹵化物。未充電電解質中不同鹵化物離子的預定比例之非限制性實例包括例如總氯化物與溴化物之莫耳比是1:1至13:1。較佳的是，未充電電解質中總氯化物與溴化物之莫耳比在約1.5:1至約2.5:1之範圍內。混合多鹵化物之非限制性實例包括例如 BrCl_2^- (MW是150.8 g/mol) 或 ClBr_2^- (MW是195.3 g/mol)。

【0041】 如本文中所使用，用語「陰離子(anion)」係指具有一或多個永久負電荷之任何化學實體。陰離子之實例包括但不限於氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、砷酸鹽、磷酸鹽、亞砷酸鹽、磷酸氫鹽、磷酸二氫鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、硫酸氫鹽、亞硝酸鹽、硫代硫酸鹽、亞硫酸鹽、過氯酸鹽、碘酸鹽、氯酸鹽、溴酸鹽、亞氯酸鹽、次氯酸鹽、次溴酸鹽、碳酸鹽、鉻酸鹽、碳酸氫鹽、二鉻酸鹽、乙酸鹽、甲酸鹽、氰化物、醯胺、氰酸鹽、過氧化物、硫氰酸鹽、草酸鹽、氫氧化物、及過錳酸鹽。

【0042】 如本文中所使用，「鈦材料(titanium material)」可包括但不限於鈦（處於任何氧化態）、 TiC 、 TiC 之合金（諸如 TiC_xM ，其中x係0、1、2、3、或4，且M係金屬）、碳氫化合物鈦(titanium carbohydride)、非化學計量之鈦-碳化合物、及其組合。

【0043】 如本文中所使用，「碳化鈦(titanium carbide)」與「碳化鈦材料(titanium carbide material)」可互換使用，且包括但不限於 TiC 、 TiC 之合金（諸

如 TiC_xM ，其中 x 係0、1、2、3、或4，且 M 係金屬）、碳氫化合物鈦、非化學計量之鈦-碳化合物、及其組合。

【0044】 如本文中所使用，用語「鋅金屬(zinc metal)」係指元素鋅，通常亦稱為 $\text{Zn}(0)$ 或 Zn^0 。

【0045】 出於本揭露之目的，用語「二甲醚聚(乙二醇) (dimethyl ether poly(ethylene glycol))」、「DME-PEG」可互換使用以指具有結構 $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\right)_n-\text{OCH}_3$ 之聚合物，其中 n 係整數。DME-PEG 1000係指數量平均分子量(M_n)約1000 amu的DME-PEG聚合物，且DME-PEG 2000係指數量平均分子量(M_n)約2000 amu的DME-PEG聚合物。

【0046】 如本文中所使用，用語「二甲醚(dimethyl ether)」係指具有式 CH_3OCH_3 之有機化合物。

【0047】 如本文中所使用，用語「聚集濃度(aggregate concentration)」係指一類原料或一類試劑（例如四級銨劑）之各成分的總濃度（例如wt.%）。在一個實例中，電解質中一或多種四級銨劑之聚集濃度係電解質中存在的各成分四級銨劑之濃度（例如重量百分比）的總和。因此，若電解質中具有三種四級銨劑，則該三種四級銨劑之聚集濃度係電解質中存在的三種四級銨劑之各者濃度的總和。並且，若電解質中僅具有一種四級銨劑，則該四級銨劑之聚集濃度就是電解質中存在的單一四級銨劑之濃度。

【0048】 如本文中所使用，用語「醇(alcohol)」係指分子含有一或多個附接至碳原子之羥基的任何有機化合物。醇之實例包括甲醇、乙醇、1-丙醇（即正丙醇）、2-丙醇（即異丙醇）、1-丁醇（即正丁醇）、二級丁醇、異丁醇、三級丁醇、1-戊醇、或其任何組合。

【0049】 如本文中所使用，用語「羥基(hydroxyl group)」係指-OH基團。

【0050】 如本文中所使用，用語「二醇(glycol)」係指屬於醇族之任一類有機化合物。在二醇分子中，二個羥基(-OH)附接至不同的碳原子。二醇之實例包括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、或其任何組合。二醇之其他實例包括經取代之乙烯及經取代之丙二醇。

【0051】 如本文中所使用，用語「重量百分比(weight percent)」及其縮寫「wt.%」或「wt%」可互換使用，指的是一或多種組分之質量除以含有該組分之混合物或產物的總質量的商乘以100倍之乘積：

$$wt\% = 100\% \times \left(\frac{\text{(多種)組分之質量}}{\text{總質量}} \right)$$

當提及如本文所述之電解質的組分或成分的濃度時，wt.%或wt%係以電解質之總重量計。

【0052】 如本文中所使用，用語「四級銨劑(quaternary ammonium agent)」係指包含四級氮原子之任何化合物、鹽、或材料。四級銨劑之非限制性實例包括例如四烷基鹵化銨（例如，四甲基溴化銨、四甲基氯化銨、四乙基溴化銨、四乙基氯化銨、經烷基取代之吡啶鎘鹵化物、經烷基取代之咪啉鎘鹵化物、其組合或類似者）、雜環銨鹵化物（例如，經烷基取代之吡咯啶鎘鹵化物（例如，N-甲基-N-乙基吡咯啶鎘鹵化物或N-乙基-N-甲基吡咯啶鎘鹵化

物)、經烷基取代之吡啶鎘鹵化物、經烷基取代之咪啉鎘鹵化物、具有至少一個四級氮原子之紫精、其組合或類似者)、或其任何組合。相對於四級氮原子之取代基，四烷基鹵化鎘可經對稱地取代或不對稱地取代。

【0053】 如本文中所使用，用語「紫精(viologen)」係指4-4'-聯吡啶之任何聯吡啶鎘衍生物。

【0054】 如本文及鹵化鋅電池組文獻中所使用，「錯合劑(complexing agent)」一般係指具有正電荷之四級鎘有機化合物。錯合劑用於稠合、結合、或錯合電池組中形成之多溴化物或多鹵化物物種，因此產生一種物種，其中帶正電之四級鎘及帶負電之多溴化物或多鹵化物係一種具有降低的蒸氣壓及較高熱力學穩定性之化合物。

【0055】 如本文中所使用，用語「溴化鎘錯合劑(ammonium bromide complexing agent)」係指包含四級氮原子之任何化合物、鹽、或材料，其中該四級氮原子不是咪唑鎘、吡啶鎘、吡咯啉鎘、咪啉鎘、或磷部份之一部分。溴化鎘錯合劑之實例包括：四乙基溴化鎘、三甲基丙基溴化鎘、十二烷基三甲基溴化鎘、十六烷基三乙基溴化鎘、及己基三甲基溴化鎘。

【0056】 如本文中所使用，用語「溴化咪唑鎘錯合劑(imidazolium bromide complexing agent)」係指包含四級氮原子之任何化合物、鹽、或材料，其中該四級氮原子係咪唑鎘部份之一部分。溴化咪唑鎘錯合劑之實例包括：1-乙基-3-甲基溴化咪唑鎘、1-丁基-3-甲基溴化咪唑鎘、1-乙基-2,3-二甲基溴化咪唑鎘、1-癸基-3-甲基溴化咪唑鎘、1-丁基-2,3-二甲基溴化咪唑鎘、1-甲基-3-辛基溴化咪唑鎘、及1-甲基-3-己基溴化咪唑鎘。

【0057】 如本文中所使用，用語「溴化吡啶鎊錯合劑(pyridinium bromide complexing agent)」係指包含四級氮原子之任何化合物、鹽、或材料，其中該四級氮原子係吡啶鎊部份之一部分。溴化吡啶鎊錯合劑之實例包括：1-乙基-2-甲基溴化吡啶鎊、1-乙基-3-甲基溴化吡啶鎊、1-乙基-4-甲基溴化吡啶鎊、1-丁基-3-甲基溴化吡啶鎊、1-丁基-4-甲基溴化吡啶鎊、及1-己基溴化吡啶鎊。

【0058】 如本文中所使用，用語「溴化吡咯啶鎊錯合劑(pyrrolidinium bromide complexing agent)」係指包含四級氮原子之任何化合物、鹽、或材料，其中該四級氮原子係吡咯啶鎊部份之一部分。溴化吡咯啶鎊錯合劑之實例係1-丁基-1-甲基溴化吡咯啶鎊。

【0059】 如本文中所使用，用語「溴化咪啉鎊錯合劑(morpholinium bromide complexing agent)」係指包含四級氮原子之任何化合物、鹽、或材料，其中該四級氮原子係咪啉鎊部份之一部分。溴化咪啉鎊錯合劑之實例係N-乙基-N-甲基溴化咪啉鎊。

【0060】 如本文中所使用，用語「溴化磷錯合劑(phosphonium bromide complexing agent)」係指包含四級磷原子之任何化合物、鹽、或材料。溴化磷錯合劑之實例係溴化四乙基磷。

【0061】 如本文中所使用，用語「冠醚(crown ether)」係指由含有至少三個醚基團之環所組成之環狀化合物。冠醚之實例包括12-冠-4、15-冠-5、18-冠-6、二苯并-18-冠-6、及二氮雜-18-冠-6。

【0062】 如本文中所使用，「烷基(alkyl)」係指含有1至20個（例如1至16、1至12、1至8、1至6、或1至4個）碳原子之飽和脂族烴基。烷基可以是直

鏈或支鏈。烷基之實例包括但不限於甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、辛基、壬基、癸基、十二基、及十六基。

【0063】 如本文中所使用，單獨使用的「芳基(aryl)」或作為「芳烷基」、「芳烷氧基」、或「芳氧基烷基」中較大部份之一部分使用的「芳基(aryl)」係指單環（例如苯基）；雙環（例如茚基、萘基、四氫萘基、四氫茚基）；三環（例如茚基、四氫茚基、蒽基、或四氫蒽基）；或具有3個環之苯并稠合基團。例如，苯并稠合基團包括與二或更多個C₄₋₈碳環部份稠合之苯基。芳基可選地經一或多個取代基取代，該等取代基包括脂族（例如烷基、烯基、或炔基）；環烷基；(環烷基)烷基；雜環烷基；(雜環烷基)烷基；芳基；雜芳基；烷氧基；環烷氧基；雜環烷氧基；芳氧基；雜芳氧基；芳烷氧基；雜芳烷氧基；芳醯基；雜芳醯基；胺基；胺基烷基；硝基；羧基；羰基（例如烷氧基羰基、烷基羰基、胺基羰基、(烷基胺基)烷基胺基羰基、芳基胺基羰基、雜芳基胺基羰基；或磺醯基羰基）；芳烷基羰氧基；磺醯基（例如烷基磺醯基或胺基磺醯基）；亞磺醯基（例如烷基亞磺醯基）；氫硫基（例如烷基氫硫基）；氰基；鹵基；羥基；醯基；巰基；磺氧基；脲；硫脲；胺磺醯基；磺胺；側氧基；或胺甲醯基。替代地，芳基可未經取代。

【0064】 經取代之芳基之實例包括鹵芳基、烷氧基羰基芳基、烷基胺基烷基胺基羰基芳基、對,間-二鹵芳基、對-胺基-對-烷氧基羰基芳基、間-胺基-間-氰基芳基、胺基芳基、烷基羰基胺基芳基、氰基烷基芳基、烷氧基芳基、胺基磺醯基芳基、烷基磺醯基芳基、胺基芳基、對-鹵基-間-胺基芳基、氰基芳基、羥烷基芳基、烷氧基烷基芳基、羥基芳基、羧基烷基芳基、二烷基胺基烷基芳

基、間-雜環脂族-鄰-烷基芳基、雜芳基胺基羰基芳基、硝基烷基芳基、烷基磺醯基胺基烷基芳基、雜環脂族羰基芳基、烷基磺醯基烷基芳基、氰基烷基芳基、雜環脂族羰基芳基、烷基羰基胺基芳基、羥基烷基芳基、烷基羰基芳基、胺基羰基芳基、烷基磺醯基胺基芳基、二烷基胺基芳基、烷基芳基、及三鹵烷基芳基。

【0065】 如本文中所使用，「芳烷基(aralkyl)」係指經芳基取代之烷基（例如C₁₋₄烷基）。本文中定義「烷基(alkyl)」及「芳基(aryl)」兩者。芳烷基之實例係苄基。「雜芳烷基(heteroaralkyl)」係指經雜芳基取代之烷基。

【0066】 如本文中所使用，「環烷基(cycloalkyl)」係指3至10個（例如5至10個）碳原子之飽和碳環單環、雙環、或多環（稠合環或橋接環）。單環環烷基之實例包括但不限於環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、或類似者。雙環環烷基之實例包括但不限於八氫茛基、十氫萘基、雙環[3.2.1]辛基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[3.3.1]壬基、雙環[3.3.2]癸基、雙環[2.2.2]辛基、雙環[2.2.1]庚烷基(heptanyl)、雙環[3.1.1]庚烷基、或類似者。多環基團包括但不限於金剛烷基、立方烷基(cubyl)、降莖基、或類似者。環烷基環在任何化學上可行的環位置可選地經取代。

【0067】 如本文中所使用，「雜環烷基(heterocycloalkyl)」係指3至10員單環或雙環（稠合或橋接）（例如5至10員單環或雙環）飽和環結構，其中該環原子中之一或多者係雜原子（例如N、O、S、或其組合）。雜環烷基之實例包括可選地經取代之吡啶基、吡嗪基、四氫吡喃基、四氫呋喃基、1,4-二氧雜環戊烷基、1,4-二硫雜環己烷基、1,3-二氧雜環戊烷基、噁唑啶基、異噁唑啶基、咪啉基、硫咪啉基、八氫苯并呋喃基、八氫吡啶基、八氫硫吡啶基、八氫

吲哚基、八氫吡啶基、十氫喹啉基、八氫苯并[b]噻吩基、2-氧雜-雙環[2.2.2]辛基、1-氮雜-雙環[2.2.2]辛基、3-氮雜-雙環[3.2.1]辛烷基(octanyl)、2,6-二氧雜-三環[3.3.1.0^{3,7}]壬基、托烷。單環雜環烷基可與諸如四氫異喹啉之苯基部份稠合。雜環烷基環結構可在一個或多個環上的任何化學上可行的位置可選地經取代。

【0068】 如本文中所使用，「雜芳基(heteroaryl)」係指具有4至15個環原子之單環、雙環、或三環結構，其中環原子中之一或多者係雜原子（例如N、O、S、或其組合），且其中雙環或三環結構中之一或多個環係芳族。雜芳基包括具有2至3個環之苯并稠環系統。例如，苯并稠合基團包括與一或二個C₄₋₈雜環部份（例如吲哚基、吲哚基、異吲哚基、3H-吲哚基、吲哚啉、苯并[b]呋喃基，苯并[b]噻吩基、喹啉基、或異喹啉基）稠合的苯并基。雜芳基之一些實例係吡啶基、吡啶基、1H-吡啶基、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、異喹啉基、苯并噻唑基、吡啶、硫吡啶、啡噻吡、二氫吡啶、苯并[1,3]二噁呢、苯并[b]呋喃基，苯并[b]噻吩基、吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、嘌呤基、噌啉基(cinnolyl)、喹啉基、喹唑基、噌啉基、呋喃基(phthalazyl)、噻唑基、喹噁啉基(quinoxalyl)、異喹啉基、4H-喹啉基(quinolizyl)、苯并-1,2,5-噻二唑基、或1,8-萘啶基。雜芳基亦包括聯吡啶化合物。

【0069】 當一元件或層稱為「在...上(on)」、「接合至(engaged to)」、「連接至(connected to)」、「附接至(attached to)」或「耦接至(coupled to)」另一元件或層時，其可直接位於、接合、連接、附接、或耦接至其他元件或層，或者可存在中間元件或層。相反地，當一元件稱為「直接在...上(directly on)」、「直接接合至(directly engaged to)」「直接連接至(directly connected

to)」、「直接附接至(directly attached to)」或「直接耦接至(directly coupled to)」另一元件或層時，可能不存在中間元件或層。用以描述元件之間關係的其他字詞應以類似方式解釋（例如，「之間(between)」之於「直接在...之間(directly between)」、「相鄰(adjacent)」之於「直接相鄰(directly adjacent)」等）。如本文中所使用，用語「及/或(and/or)」包含一或多個相關列出之項目的任何及所有組合。

【0070】 在本文中可使用「上(upper)」、「下(lower)」、「上方(above)」、「下方(beneath)」、「右(right)」、「左(left)」等用語，以描述各種元件相對於其他元件之位置。此等用語表示實例配置中元件之位置。然而，所屬技術領域中具有通常知識者將顯而易見的是，電池組框架組件可在空間中旋轉而不脫離本揭露，因此，此等用語不應用於限制本揭露之範疇。

【0071】 如本文中所使用，「複數個(plurality)」係指二或更多個所描述之元件。在一些實施例中，複數個係指三或更多個、四或更多個、或五或更多個所描述之元件。

【0072】 如本文中所使用，「化學相容(chemically compatible)」係指不會以對電化學電池之性能產生有意義的負面影響之方式干擾電化學電池之化學性質的材料。化學相容材料與電解質（例如，鹵化鋅電解質、鹼性電解質）以及陽極及陰極材料化學相容。

【0073】 如本文中所使用，「化學惰性(chemically inert)」係指不以任何有意義之方式與電化學電池之電解質、陽極、或陰極發生化學反應之材料。

【0074】 如本文中所使用，「充電時(upon charge)」、「充電期間(during charge)」或「充電(charging)」係指在電化學電池上施加外部電流時發

生的充電程序，其中陰極係正極且陽極係負極。電化學電池、電化學電池內之電解質、或電池組皆可稱為是在「充電(charging)」。

【0075】 如本文中所使用，「初始電解質(initial electrolyte)」或「未充電電解質(uncharged electrolyte)」係指充電之前的電解質。

【0076】 如本文中所使用，「充電電解質(charged electrolyte)」或「已充電電解質(electrolyte having been charged)」係指電化學電池內含有的電解質已進行任何量的充電，使得其不再處於「初始電解質」狀態。

【0077】 如本文中所使用，「充電電化學電池(charged electrochemical cell)」或「已充電電化學電池(electrochemical cell having been charged)」係指電化學電池已進行任何量的充電，使得電化學電池內含有的電解質不再處於「初始電解質」狀態。

【0078】 如本文中所使用，「顯著充電(significant charge)」或「已接收顯著充電(having received significant charge)」在電化學電池或電化學電池內含有的電解質之上下文中，係指電化學電池或電化學電池內含有之電解質已充電至其達到至少1.82 V的開路電位及至少54 mAh/mL的體積充電容量。

【0079】 如本文中所使用，用語「混合多鹵化物電解質(mixed polyhalide electrolyte)」係指溶液中具有溴離子及氯離子之混合物的水性電解質，在一個態樣中，其接收顯著充電後形成混合多鹵化物。如本文中所使用，「混合多鹵化物電解質(mixed polyhalide electrolyte)」係涵蓋初始電解質及任何充電狀態下之充電電解質的概括性用語。然而，為了清楚起見，混合多鹵化物僅在其接受顯著充電時，才會以顯著量存在於充電電解質中。

【0080】 如本文中所使用，「電解質密度梯度(electrolyte density gradient)」係指電解質中由於充電電解質內具有不同分子量的分子物種的不同分布而具有不同密度之區域。在一個態樣中，電解質密度梯度係充電電解質內含有三或更多個鹵素原子（相同類型或不同類型）且具有不同分子量之分子離子的結果。

【0081】 如本文中所使用，二次電池組之「庫侖效率(coulombic efficiency)」係指在相同充電/放電循環中放電容量與充電容量之比率。

【0082】 如本文中所使用，電池組之「電流密度分布(current density distribution)」係指橫跨電極表面之局部電流密度的變化。

II. 電化學電池及電池組

【0083】 在一個態樣中，本揭露提供一種用於靜態二次鹵化鋅電化學電池及電池組之初始電解質。在另一態樣中，本揭露提供一種包含該初始電解質之靜態二次鹵化鋅電池組。

A. 電解質

【0084】 本揭露提供一種可用於非流動（即靜態）二次鹵化鋅電化學電池及電池組之初始電解質。在此等電化學電池及電池組中，存在於初始電解質中之鹵化鋅（例如，溴化鋅及氯化鋅之組合）作為電化學活性材料。此等電化學電池及電池組描述於下文。

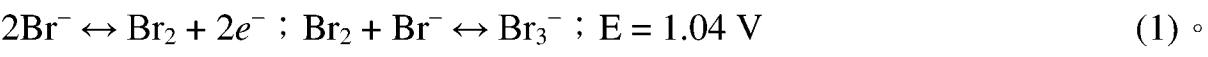
【0085】 本揭露之初始電解質係與電化學電池的至少一個電極接觸之鹵化鋅電解質。初始電解質在靜態二次鹵化鋅電池組之各電池中係機械隔離的。

在一些實施例中，電極係雙極電極，且初始電解質係插置在端子端板(**terminal endplate**)之內表面、陰極總成、雙極電極之前表面、及框架之內表面（若存在）之間。

【0086】 在靜態二次溴化鋅電池組之實施例中，例如，需要各別在陽極及陰極處提供帶正電之鋅離子及帶負電之鹵化物離子。

【0087】 在具有低濃度氯化物之傳統溴化鋅初始電解質中，當電化學電池或電池組正在充電時，在陰極（例如，陰極總成之碳材料）或其附近暴露於電解質中之溴陰離子會被氧化成溴。相反地，在放電期間，溴被還原成溴陰離子。

【0088】 溴與溴化物在陰極或其附近結合以形成多溴陰離子，可表示如下：



【0089】 如上文方程式(1)中所見，在具有低濃度氯化物之傳統溴化鋅初始電解質中，在充電期間會形成多溴化物（例如，**Br₃⁻**及**Br₅⁻**（MW各別是239.7及399.5 g/mol）），其密度遠高於約1.6 g/mL的水性電解質密度，從而造成電解質高度梯度不均勻，進而導致已接受顯著充電之電化學電池中電極表面積的利用率較差。例如，當多溴化物係**Br₃⁻**時，電解質之密度在約2.0 g/ml至約2.2 g/ml之間。因此，一直以來，靜態鹵化鋅電池組面臨之最大挑戰之一係電化學電池整個高度的電解質密度梯度，導致電極利用率不均勻以及能量及功率密度有限。

【0090】 降低電池整個高度上的電解質密度梯度之一種途徑係用密度比先前已知的多溴化物更低之混合氯化物/溴化物多鹵化物來產生初始電解質。在具有高濃度氯化鋅之混合鹵化物初始電解質中，可形成混合多鹵化物（例如， BrCl_2^- （MW是150.7 g/mol）），其密度明顯低於傳統多溴化物（例如， Br_3^- 及 Br_5^- （MW各別是239.7及399.5 g/mol））。因此，形成的混合多鹵化物之密度明顯低於傳統多溴化物，從而降低了電池整個高度之電解質密度梯度。

【0091】 隨著氯化鋅與溴化鋅之莫耳比增加，陰極反應可從上文的方程式(1)變成下文的方程式(2)：



【0092】 由於方程式(2)成為靜態鹵化鋅電池組中之主要陰極反應（而不是方程式(1)），解決靜態鹵化鋅電池組之眾多歷史問題的額外益處是，方程式(2)之最終產物的分子量明顯低於方程式(1)之最終產物。此導致初始電解質具有混合多鹵化物，其密度對於方程式(2)而言較低，並且不會沉入電池底部，從而允許充分利用電極高度。此外，方程式(2)之電壓高於方程式(1)，使得電池組能量更高。

【0093】 本揭露係關於一種初始電解質，其具體可用於靜態鹵化鋅電池組，其中該初始電解質係混合氯化物/溴化物電解質，能夠達成更高的電壓、更高的能量及功率密度、及更低密度的混合多鹵化物。此係藉由調配該混合氯化物/溴化物電解質以具有正確濃度及比例的氯化鋅、溴化鋅、氯化鉀、及溴化鉀連同適當的錯合劑及鍍鋅添加劑來達成。此等初始電解質之混合多鹵化物的較

低密度對於解決傳統靜態溴化鋅電池組中整個電解質高度的電解質密度梯度（分層）問題至關重要，其中電解質充電時形成的多溴化物密度遠高於初始水性電解質，導致多溴化物積聚在電池底部，且在放電期間電極高度利用率不均勻。

【0094】 圖6顯示降低電解質中氯化鋅與溴化鋅之莫耳比對在小瓶底部形成多溴化物的影響。所示的陰影代表給定樣本之水相中的著色及不透明度，其由懸浮或溶解於該樣本中的鹵化物錯合物之分布所引起。如圖6中所見，降低初始電解質中氯化鋅與溴化鋅之莫耳比導致在小瓶底部形成前述緻密多溴化物。結果，具有較高氯化鋅之初始電解質形成混合多鹵化物，其在電解質中漂浮，並且不會下沉或積聚在小瓶底部。此結果意味著，當使用的氯化物比例等於或大於溴化物比例之初始電解質時，靜態鹵化鋅電池組之全部高度可以得到充分利用，這是對以往靜態溴化鋅電池組之顯著改良。在一些實施例中，未充電或初始電解質中之總氯化物與溴化物莫耳比在約1:1至約13:1之間。較佳的是，未充電或初始電解質中之總氯化物與溴化物莫耳比係約1:1至約2:1。較佳的是，未充電或初始電解質中之總氯化物與溴化物莫耳比係約1.25:1至約1.5:1。

【0095】 本揭露之一個態樣提供一種用於靜態二次鹵化鋅電化學電池之未充電或初始電解質，其包含：約5 wt.%至約30 wt.%的 ZnBr_2 ；約5 wt.%至約60 wt.%的 ZnCl_2 ；約10 wt.%至約60 wt.%的 H_2O ；及約0.05 wt.%至約20 wt.%的一或多種四級銨劑。在對電池組充電期間，未充電電解質中分子量較低的鹵化物離子（例如溴化物及氯化物）經電化學轉化為分子量較高的多鹵化物（例如 Br_3^- 、 Br_5^- 等）及分子量較高的混合多鹵化物（例如 BrCl_2^- 、 ClBr_2^- 等或其組

合)。充電期間形成之多鹵化物及混合多鹵化物之數量及類型取決於數個未充電電解質變數，包括鹵化物濃度、pH、氯化物與溴化物比率、電池組充電容量、及電池組電壓。一旦較高分子量的多鹵化物與混合多鹵化物經電化學形成後，其等一般與四級銨劑進行化學錯合。四級銨劑與多鹵化物或混合多鹵化物之錯合物可儲存直至電池組放電。

【0096】 在一些實施例中，當電化學電池內的未充電電解質（具有預定比例的不同鹵化物）已充電至其達到至少1.82 V的開路電位及至少54 mAh/mL的體積充電容量時，形成混合多鹵化物。在一些實施例中，當電化學電池內的未充電電解質（具有預定比例的不同鹵化物）已充電至其達到大於1.82 V的開路電位及大於54 mAh/mL的體積充電容量時，形成混合多鹵化物。大於1.82 V的開路電位之非限制性實例係1.83 V至2.10 V。大於54 mAh/mL的體積充電容量之非限制性實例係55 mAh/ml至104 mAh/ml。

【0097】 在一些實施例中，一旦電池已接受顯著充電，則可藉由使電池進一步充電而產生混合多鹵化物。此類混合多鹵化物具有通式 $[X_{(2n+1)}Y_{(2m)}]^-$ ，其中X及Y彼此不同且獨立地係Cl或Br，n係0至5之間的整數，且m係1至5之間的整數。充電程序期間產生的混合多鹵化物之非限制性實例包括例如 $BrCl_2^-$ （MW是150.8 g/mol）、 $ClBr_2^-$ （MW是195.3 g/mol）、或其組合。

【0098】 在一些實施例中，未充電電解質中氯離子與溴離子之總莫耳比係約1:1至約13:1。在一些實施例中，未充電電解質中氯離子與溴離子之總莫耳比係約1:1至約2:1。在另一實施例中，未充電電解質中氯離子與溴離子之總莫耳比係約1.25:1至約1.5:1。

【0099】 在一些實施例中，無論充電容量如何，充電後的電解質在充電程序期間沿著電極之長度不具有密度梯度。在一些實施例中，與包含總氯化物與溴化物莫耳比小於約1:1的電解質相比，充電後之電解質在充電程序期間形成較低的密度梯度。

【0100】 在一些實施例中，初始電解質之密度係約1.2至約2.10 g/cm³。在一些實施例中，當含有初始電解質之電化學電池已進行至少顯著充電，在充電結束時電解質之密度係約1.4至約2.20 g/cm³。

【0101】 在一些實施例中，初始電解質之密度與充電後電解質之密度的比率係約1.3至約1。在一個態樣中，當含有初始電解質之電化學電池已進行至少顯著充電後會獲得此類比率。在另一實施例中，初始電解質之密度與充電後電解質之密度的比率係約1.15至約1。在一個態樣中，當含有初始電解質之電化學電池已進行至少顯著充電後會獲得此類比率。

【0102】 在一些實施例中，與充電前具有包含總氯化物與溴化物莫耳比小於約1:1的初始電解質之靜態二次鹵化鋅電化學電池相比，本揭露之初始電解質在靜態二次鹵化鋅電化學電池中產生更高的庫侖效率。

【0103】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含適用於本揭露之範疇內的其他組分。舉例而言，在2015年10月6日申請之PCT公開案第WO 2016/057477號；2017年3月29日申請之PCT公開案第WO 2017/172878號；2016年3月29日申請之美國專利第10,27,6872號；及2011年3月21日申請之美國專利申請公開案第2011/0253553 A1號中所描述之初始電解質中的額外組分皆可在本揭露之範疇內使用，其中所有文獻皆以引用方式併入本文中。

【0104】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.5 wt.%至約15 wt.%的KBr及約0.5 wt.%至約15 wt.%的KCl。

【0105】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.5 wt.%至約15 wt.%的KCl。在一些實施例中，初始電解質不包含KBr。在一些實施例中，初始電解質包含約0 wt.% KBr。

【0106】 初始電解質包含一或多種氯離子源。一或多種氯離子源之非限制性實例包括例如 ZnCl_2 、 KCl 、 NH_4Cl 、 LiCl 、 CuCl_2 、 CaCl_2 、 FeCl_3 、 SbCl_3 、 CrCl_3 、 NaCl 、 BiCl_3 、具有氯陰離子之四級銨鹽。

【0107】 初始電解質包含一或多種溴離子源。一或多種溴離子源之非限制性實例包括例如 ZnBr_2 、 KBr 、 NH_4Br 、 LiBr 、 CuBr_2 、 CaBr_2 、 NaBr 、 AgBr 、 AlBr_3 、具有溴陰離子之四級銨鹽。

【0108】 在一些實施例中，初始電解質包含 ZnBr_2 、 ZnCl_2 、 KCl 、及 KBr 。在一些實施例中，初始電解質中氯離子與溴離子之總莫耳比係約1:1至約13:1。在另一實施例中，初始電解質中氯離子之總莫耳比與溴離子之總莫耳比係約1:1至約2:1。在又一實施例中，初始電解質中氯離子之總莫耳比與溴離子之總莫耳比係約1.25:1至約1.5:1。

【0109】 在一些實施例中，初始電解質包含約0.05 wt.%至約20 wt.%的一或多種四級銨劑。各四級銨劑係獨立地選自具有式 $\text{N}^+(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{X}^-$ 之四級銨劑，其中 R^1 係氫或烷基， R^2 、 R^3 、及 R^4 各自獨立地係與 R^1 相同或不同的烷基，且 X^- 係氯離子或溴離子。

【0110】 在一些實施例中，一或多種四級銨劑包含第一四級銨劑。在一些實施例中，第一四級銨劑係選自四- C_{1-6} 烷基氯化銨或四- C_{1-6} 烷基溴化銨。在

一些實施例中，第一四級銨劑係四甲基氯化銨、四乙基氯化銨、四丙基氯化銨、四丁基氯化銨、四甲基溴化銨、四乙基溴化銨、四丙基溴化銨、或四丁基溴化銨。

【0111】 在一些實施例中，一或多種四級銨劑進一步包含第二四級銨劑。在一些實施例中，第二四級銨劑具有式 $N^+(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)X^-$ ，其中 R^1 係氫或烷基， R^2 、 R^3 、及 R^4 各自獨立地係與 R^1 相同或不同的烷基，且 X^- 係氯離子或溴離子。

【0112】 在一些實施例中，第二四級銨劑係三甲基乙基銨、三甲基丙基銨、三甲基丁基銨、三乙基甲基銨、三乙基丙基銨、三乙基丁基銨、三丙基甲基銨、三丙基乙基銨、或三丙基丁基銨之氯化物或溴化物。

【0113】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.1 wt.%至約3 wt.%之二醇，其中該二醇係乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、己二醇、或其任何組合。在一個實施例中，二醇係新戊二醇。

【0114】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.1 wt.%至約3 wt.%的甘醇二甲醚(glyme)，其中該甘醇二甲醚係單甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、五甘醇二甲醚、六甘醇二甲醚、或其任何組合。在一個實施例中，甘醇二甲醚係四甘醇二甲醚。在一些實施例中，甘醇二甲醚係二丙二醇二甲醚(DMM)。

【0115】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含小於0.1 wt.%的選自Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、Fe、Cr、Sc、Cu、Al、Ru、Sr、或其任何組合之一或多種添加劑。在一些實施例中，初始電解質進一步包

含至多1 wt.%的選自Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、Fe、Cr、Sc、Cu、Al、Ru、Sr、或其任何組合之一或多種添加劑。

【0116】 在一些實施例中，初始電解質包含：約5 wt.%至約40 wt.%的ZnBr₂；約5 wt.%至約60 wt.%的ZnCl₂；約10 wt.%至約60 wt.%的H₂O；約1 wt.%至約10 wt.%的KBr；約1 wt.%至約20 wt.%的KCl；及約0.05 wt.%至約20 wt.%的一或多種四級銨劑。

【0117】 在一些實施例中，初始電解質包含：約5 wt.%至約40 wt.%的ZnBr₂；約5 wt.%至約60 wt.%的ZnCl₂；約10 wt.%至約60 wt.%的H₂O；約1 wt.%至約20 wt.%的KCl；及約0.05 wt.%至約20 wt.%的一或多種四級銨劑。

【0118】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.1 wt.%至約3 wt.%的DME-PEG。在一些實施例中，初始電解質包含數量平均分子量約1000 amu的DME-PEG、數量平均分子量約2000 amu的DME-PEG、或其組合。

【0119】 在一些實施例中，初始電解質進一步包含約0.1 wt.%至約3 wt.%的PEG。在一些實施例中，初始電解質包含數量平均分子量約1000 amu的PEG、數量平均分子量約3500 amu的PEG、或其組合。

【0120】 在一些實施例中，初始電解質不包含DME-PEG。

【0121】 在一些實施例中，初始電解質不包含PEG。

【0122】 以下表1-部分1及表1-部分2中提供了當含有初始電解質之電化學電池已進行至少顯著充電時，產生本揭露之混合多鹵化物的初始電解質之非限制性實例。

表1-部分1

成分(wt.%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
溴化鋅	19.5	11.5	4	7.6	14	16.7	22	17.5	14.5
氯化鋅	24	28	33	30	26	24	19.5	19	17
溴化鉀	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
氯化鉀	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
水	30	34	36.5	35.88	33.48	32.78	31.98	37.78	41.98
三乙基甲基氯化銨	7	7	7	7	7	7	7	7	7
DME-PEG 2K	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62
DME-PEG 1K	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
新戊二醇	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87	0.87
四甘醇二甲醚	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91

表1-部分2

成分(wt.%)	10	11	12
溴化鋅	23.80	23.80	23.80
氯化鋅	19.70	19.70	19.70
溴化鉀	---	---	---
氯化鉀	14.10	14.10	14.10
水	32.78	32.78	32.78
三乙基甲基氯化銨	7.00	7.00	7.00
DME-PEG 2K	0.62	---	0.62
DME-PEG 1K	0.22	---	0.22
PEG 3350	---	0.62	---
PEG 1000	---	0.22	---
新戊二醇	0.87	0.87	0.87
四甘醇二甲醚	0.91	0.91	---
二丙二醇二甲醚	---	---	0.91

【0123】 亦發現根據本揭露實施例的具有混合多鹵化物之初始電解質有利地改善靜態二次鹵化鋅電化學電池之庫侖效率。在一些實施例中，與本揭露

中的具有初始溴化鋅電解質之等效靜態二次溴化鋅電池組相比，根據本揭露實施例的具有混合多鹵化物初始電解質之靜態二次鹵化鋅電化學電池的庫侖效率增加約3%至約8%，其中初始溴化鋅電解質在充電時形成多溴化物並且不在電解質中形成混合多鹵化物。此在下文實例中證實。

【0124】 根據本揭露實施例的具有混合多鹵化物之初始電解質可以有利地改善靜態二次鹵化鋅電化學電池組之電極高度上的電流密度分布。

【0125】 本揭露之發明人亦出乎意料地發現，可利用在pH值約3下產生之初始電解質來實現此等結果。在本發明之前，過去認為 BrCl_2 反應僅發生在pH值約1或更低的極低pH值電解質中，或在具有很少游離水之高濃度電解質中。

【0126】 初始電解質中之氯化物及溴化物濃度可如下判定：可使用下文實例3中所描述之方案對電池充電。接著可將電池從電性連接中移除，接著可打開電池以從電池中取出等分試樣的電解質。可從電池之頂部獲得等分試樣（例如10 mL），也可從電池之底部獲得等分試樣（例如10 mL）。可分析判定各等分試樣的溴化物及氯化物濃度，以化學方式證實各種電解質之溴化物及氯化物在頂部及底部之分布。

【0127】 電池之開路電壓可如下判定：可使用下文實例3中所描述之方案對電池充電。電池之開路電壓可在充電之後測量。此開路電壓可取決於混合多鹵化物在充電之後的最終組成而變化。

【0128】 電解質在充電之後的UV vis光譜可如下判定：可使用下文實例3中所描述之方案對電池充電。可將電池從電性連接中移除，接著可打開電池以從電池中取出等分試樣的電解質。可從電池之頂部獲得等分試樣（例如10

mL)，也可從電池之底部獲得等分試樣（例如10 mL），並且可對各等分試樣進行UV可見光譜。所形成之混合多鹵化物之類型可具有不同的UV可見光譜，因為混合多鹵化物之顏色取決於混合多鹵化物中之溴化物及氯化物而變化，例如圖6中所示。

【0129】 電解質密度梯度可如下判定：可使用下文實例3中所描述之方案對電池充電。接著可將電池從電性連接中移除，接著可打開電池以從電池中取出等分試樣的電解質。可從電池之頂部獲得等分試樣（例如10 mL），也可從電池之底部獲得等分試樣（例如10 mL），並且可對各等分試樣進行電解質密度測量。

B.電化學電池組

【0130】 本揭露之另一態樣提供一種包含上述初始電解質之二次鹵化鋅電池組。二次鹵化鋅電池組係靜態（非流動）二次鹵化鋅電池組。靜態電池組構造係所屬技術領域中具有通常知識者熟知的。在以下態樣中，電池組描述為靜態雙極電化學電池組。所屬技術領域中具有通常知識者了解替代電池組構造，諸如單極電池組。因此，在本文中未詳細地討論替代靜態電池組構造。

B.靜態雙極電化學電池組

【0131】 參照圖2及圖3，本揭露之靜態（非流動）雙極鹵化鋅二次電化學電池500的一實施例包含至少一個雙極電化學電池及二個端子電化學電池。在一些實施例中，雙極電化學電池包含約10至50個串聯之雙極電化學電池及二個端子電化學電池。例如，在一個實施例中，雙極電化學電池包含26個串聯之

雙極電化學電池及二個端子電化學電池。在另一實施例中，雙極電化學電池包含38個串聯之雙極電化學電池及二個端子電化學電池。

B.i.雙極電化學電池

【0132】 至少一個雙極電化學電池包含雙極電極502、電池組框架組件514、及鹵化鋅電解質。端子電化學電池包含雙極電極502、電池組框架組件514、端子總成504、端子端板505、及鹵化鋅電解質。

【0133】 圖1顯示本揭露之電化學電池100的分解圖，其包含雙極電極102、電池組框架組件114、端子總成104、及上述初始鹵化鋅電解質。

1.雙極電極

【0134】 參照圖3及圖4，本揭露之雙極電極502包含雙極電極板702，在雙極電極板之一個側上具有陽極表面，且在雙極電極板的與陽極表面相對的另一側上具有陰極表面。在雙極電極板702之陰極表面上，使用黏著劑層711將碳材料624固定至雙極電極板702之表面，使得碳材料624至少與雙極電極板702之表面電性連通。因為雙極電極502之結構與端子總成504之雙極電極的結構相同，因此藉由參照圖4中端子總成504之分解圖來描述雙極電極502之結構。

【0135】 本揭露之雙極電極502配置成在陽極表面上電鍍鋅金屬，並在電化學電池充電期間產生可逆地隔離在碳材料中之鹵化物或混合鹵化物物質。相反地，此等電極配置成在電化學電池放電期間使鍍覆之鋅金屬氧化以產生 Zn^{2+} 陽離子，並使鹵化物或混合鹵化物物質還原為對應的陰離子。

a.雙極電極板

【0136】 雙極電極板702包含對電化學電池組中所使用之鹵化鋅電解質具有相對惰性之導電塗層或膜。在一些實施例中，塗層或膜覆蓋雙極電極板702之表面的一部分。在一些實施例中，雙極電極板702包含鈦、氧化鈦、TiC、TiN、或石墨。可選的是，雙極電極板702係塑膠材料，藉由將導電填料摻入塑膠中而使其導電。在一些實施例中，雙極電極板702包含鈦材料（例如鈦或氧化鈦）。在其他實施例中，雙極電極板702包含塗佈有碳化鈦材料之鈦材料。在此等實施例中，雙極電極板702之表面的至少一部分塗佈有碳化鈦材料。在一些實施例中，雙極電極板702包含導電碳材料（例如石墨板）。在一些情況下，雙極電極板702包含塗佈有碳化鈦材料之石墨板。在此等實施例中，雙極電極板702之表面的至少一部分塗佈有碳化鈦材料。在一些實施例中，雙極電極板702包含導電塑膠。可在本發明之範疇內使用任何合適的導電塑膠。導電塑膠對所屬技術領域中具有通常知識者係熟知的，在本文中並未詳細描述。此類導電塑膠材料可包含具有碳黑、石墨、發煙二氧化矽、或其組合之基底樹脂聚合物。例如，1978年3月6日申請之美國專利第4,169,816號中所描述之導電塑膠可在本揭露之範疇內使用，該專利以引用方式併入本文中。

【0137】 在一些實施例中，雙極電極板實質上可以是矩形，其中一個尺寸明顯大於另一者，以呈現矩形外觀。在圖3所繪示之X-Y-Z座標空間中，端子總成504之寬度尺寸在X方向上，且是相對於Y方向較大的尺寸。端子總成504之高度尺寸在Y方向上且相較於X尺寸較短，使得所繪示之端子總成504及分解之電池組呈現矩形外觀。Z方向表示所繪示之電池組組件之深度（即厚度）。如圖3及圖4中所見，雙極電極板之定向及碳材料之定向與端子總成504之定向

係互補的，使得雙極電極板之寬度及高度以及碳材料之寬度及高度各別與圖7所示之端子總成504之寬度及高度大致相同。

【0138】 雙極電極板可藉由衝壓或其他合適的程序形成。雙極電極板702之表面的一部分可以可選地進行表面處理（例如塗佈或類似者）以增強電池或電池組之電化學性質。雙極電極板之內表面可包括電化學活性區域，該區域與電池或電池組充電時鋅金屬層之形成相關，或由鋅金屬層之形成所界定。在一些實施例中，電極板之內表面可在電化學活性區域內經噴砂或以其他方式處理。在其他實施例中，亦可在由陰極總成所包圍之區域相關的電化學活性區域內對外表面進行噴砂。

【0139】 例如，在一些實施例中，內表面之至少一部分、外表面之至少一部分、或二個表面之至少一部分經處理（例如噴砂）以得到粗糙表面。在一些情況下，雙極電極板之內表面的至少一部分經處理（例如噴砂）以得到粗糙表面。在一些情況下，經處理以得到粗糙表面之內表面區域實質上由固定至電極板外表面的陰極總成之周邊所界定。

b.陰極總成

【0140】 本揭露之電化學電池包含位於雙極電極板702之陰極表面上的陰極總成。在一些實施例中，陰極總成包含至少一種碳材料624及將碳材料624電性連接至雙極電極板702之黏著劑層711。碳材料位於雙極電極板702之表面（例如陰極表面）上的塗層材料上。在其他實施例中，陰極總成包含陰極籠，其將碳材料624電性連接至雙極電極板702之陰極表面。2021年3月31日申請之

美國臨時專利申請案第63/168,699號中描述了陰極籠，其以引用方式併入本文中，該陰極籠可在本揭露之範疇內使用。

i.碳材料

【0141】 碳材料624與雙極電極板702之表面電氣連通，並使用黏著劑層711黏附至雙極電極板702。適用於本揭露之電化學電池的碳材料可包含能夠可逆地吸收溴水溶液物質（例如溴水溶液或溴化物水溶液）並在電解質存在下實質上呈化學惰性之任何碳材料。在一些實施例中，碳材料包含碳黑或其他爐程序(furnace process)碳。合適的碳黑材料包括但不限於Cabot Vulcan® XC72R、Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD、及其他導電爐程序(conductive furnace process)碳黑之啞光黑混合物。在一些實施例中，碳材料亦可包括其他組分，包括但不限於PTFE黏合劑及去離子水。例如，以碳材料重量計，碳材料的水含量小於50 wt.%（例如，約0.01 wt.%至約30 wt.%）。在一些實施例中，碳材料包含PTFE（例如，以碳材料重量計，約0.5 wt.%至約5 wt.%）。

【0142】 在一些實施例中，碳材料可以是一或多個薄矩形塊之形式。在一些實施例中，碳材料可包含單一固體塊。在其他實施例中，碳材料可包含一至五個、一至三個、或一至二個碳黑固體塊。

【0143】 在一些實施例中，碳材料可包含編織碳纖維或非編織碳氈材料。

【0144】 在一些實施例中，碳材料實質上可以是矩形，其中一個尺寸明顯大於另一者，以呈現矩形外觀。在圖3及圖4所繪示之X-Y-Z座標空間中，碳材料624之寬度尺寸在X方向上（在圖4中繪示為「W」），且是相對於Y方向較

大的尺寸，使得物品呈矩形外觀。碳材料624之高度尺寸在Y方向上（在圖4及圖10中繪示為「H」），且是相對於寬度尺寸較短的尺寸。雙極電化學電池500之定向及碳材料624之定向係互補的，使得雙極電化學電池500之寬度及高度各別與碳材料624之寬度及高度大致相同。2021年8月24日申請之美國專利申請案第17/410,552號中描述一種具有此類碳材料實施例之電池組，其以引用方式併入本文中，該電池組可在本發明之範疇內使用。

2.端子總成

【0145】 參照圖4，本揭露之端子總成504包含端子連接器708；導電平板704，具有導電周緣706；電絕緣帶組件710；及端子雙極電極板702。導電平板704、端子雙極電極板702、及電絕緣帶組件710各自具有至少實質上彼此平行之內表面及外表面，其中導電平板704之外表面接合至端子連接器708，導電平板704之內表面接合至端子雙極電極板702之外表面，其中電絕緣帶組件710設置在導電平板704之內表面與雙極電極板702之外表面之間，使得電絕緣帶組件710不會覆蓋導電平板704的整個內表面區域，且其中導電周緣706能夠在端子連接器708與端子雙極電極板702之間使雙向均勻電流流經導電平板704。

【0146】 由於絕緣帶組件710未覆蓋導電平板704的整個表面，因此允許導電周緣706與端子雙極電極板702電氣連通。在一些實施例中，絕緣帶組件710之尺寸小於導電平板704之尺寸。連接雙極電化學電池組之端子連接器708以與導電平板304電氣連通。在一些實施例中，導電平板704之外表面接合至端子連接器708。在一些實施例中，端子連接器708包含任何導電材料。在一個實

施例中，端子連接件包含黃銅（例如，端子連接器係與端子周緣電氣連通或接觸之凸片總成）。

【0147】 端子總成504之端子雙極電極板702之內表面及外表面至少實質上平行於導電平板704及電絕緣帶組件710之內表面及外表面。端子雙極電極板702可包含但不限於塗佈有碳化鈦材料之鈦材料，通孔、粗糙內表面、或類似者。具有電絕緣帶組件710之平板704的導電周緣706接合至端子雙極電極板702，使得導電周緣706大約位於端子雙極電極板702之電化學活性區域的中心。在一些實施例中，電化學活性區域對應於在電化學電池之充電及放電循環期間與相鄰雙極電極板化學或電氣連通的端子雙極電極板702之內表面及外表面之間延伸的區域。在此等實施例中，與電池組之陰極端子相關聯的端子雙極電極板702之電化學活性區域對應於或由設置在端子雙極電極板702之內表面上的陰極總成所包圍之區域（例如，端子陰極電極板）所界定。與電池組之陽極端子相關聯的端子雙極電極板702之電化學活性區域可對應於其內表面上之區域，該區域與設置在相鄰雙極電極板之前表面上的陰極總成相對，並在電池組充電時形成鋅金屬層（端子陽極總成）。在一些實施例中，端子陽極總成之端子雙極電極板702之表面的至少一部分（例如至少化學活性區域）係粗糙表面。

【0148】 圖4提供了用於圖2之電池組的端子總成之分解圖，其顯示陰極碳材料624、黏著劑層711、端子雙極電極板702、電絕緣帶組件710、導電平板704、導電周緣306、及端子連接器708。

【0149】 在一些實施例中，藉由焊接形成之導電周緣706位於端子雙極電極板702之電化學活性區域的中心。在一些實施例中，導電周緣706實質上是矩

形、實質上是圓形、或實質上是橢圓形。在一些實施例中，導電周緣706實質上是矩形。

【0150】 在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704位於端子雙極電極板702之電化學活性區域的中心。

【0151】 在一些實施例中，電絕緣帶組件之表面藉由焊接或黏著劑接合至導電平板之表面。在一些實施例中，黏著劑係導電的。

【0152】 本文所述之導電平板大於先前技術之電流聚合器，因此提供了更多的接觸點及更好的電流密度分布。此降低製造成本。

【0153】 在一些實施例中，端子總成係端子陰極總成，其中該端子陰極總成包含：端子雙極電極板702，具有電化學活性區域；具有電絕緣帶組件710之導電平板704，設置在端子雙極電極板702之表面上，並且大致位於電化學活性區域之中心；及陰極總成，諸如設置在端子雙極電極板702之內表面上的本文所述之任何陰極總成。

【0154】 在一些實施例中，端子總成係端子陽極總成，其中端子陽極總成包含：端子雙極電極板702，具有電化學活性區域；具有電絕緣帶組件710之導電平板704，位於電化學活性區域之中心，且其中端子陽極總成缺乏陰極總成。

【0155】 在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704的導電周緣706藉由焊接或黏著劑接合至端子雙極電極板702之表面。在一些情況下，黏著劑係導電的。合適的導電黏著劑之非限制性實例包括石墨填充黏著劑（例如石墨填充環氧樹脂、石墨填充聚矽氧、石墨填充彈性體、或其任何組合）、

鎳填充黏著劑（例如鎳填充環氧樹脂）、銀填充黏著劑（例如銀填充環氧樹脂）、銅填充黏著劑（例如銅填充環氧樹脂）、其任何組合、或類似者。

【0156】 在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704由銅合金、銅/鈦包層、鋁、鈦、及導電陶瓷中之至少一者組成。

【0157】 在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704或端子雙極電極板702中之至少一者包含鈦。在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704或端子雙極電極板702中之至少一者包含塗佈有碳化鈦材料之鈦材料。

【0158】 在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704中之至少一者的內表面包含銅。

【0159】 在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704中之至少一者的外表面包含銅、鈦、及導電陶瓷中之至少一者。

【0160】 在一些實施例中，具有電絕緣帶組件710之導電平板704包含第一金屬，且端子雙極電極板702包含第二金屬。

【0161】 在一些實施例中，電絕緣帶組件710可包含任何本質上電絕緣之黏著劑材料。電絕緣帶組件710之非限制性實例包括例如Kapton™、Mylar™、聚醯亞胺、聚乙烯、耐綸、鐵氟隆、新平橡膠、或任何其他電絕緣聚合物。

3.電池組框架組件

【0162】 在一些實施例中，本揭露之電池組包含電池組框架組件514，該電池組框架組件514插置在二個相鄰雙極電極之間，或插置在雙極電極502與端子總成504（例如，端子陽極總成或端子陰極總成）之間。

【0163】 電池組框架組件514之寬度及高度定位成各別與碳材料624之寬度「W」及高度「H」互補。電池組框架組件514之寬度係沿著（平行於）電池組框架組件514之底部的尺寸，其中氣體通道801位於電池組框架組件514之頂部（如圖5所繪示）。在圖3所繪示之X-Y-Z座標空間中，電池組框架組件514之寬度尺寸在X方向上，而電池組框架組件514之高度尺寸在Y方向上。電池組框架組件514之深度在Z方向上，且是垂直於電池組框架組件514之高度及寬度的尺寸的值（在圖3中繪示為「D」）。在一些實施例中，框架組件514實質上是矩形，其中一個尺寸明顯大於另一者，以呈現矩形外觀。

【0164】 在一個實施例中，如圖5所繪示，電池組框架組件514具有外周邊緣及界定開放內部區域之內周邊緣。在一些實施例中，電池組框架組件514配置成使得開放內部區域大致在由電池組框架組件514所容納之端子雙極電極板702之電化學活性區域的中心，及/或設置在端子雙極電極板702上之陰極總成的中心。在一些實施例中，電池組框架組件514之外周界定電池組之外表面。

【0165】 在一些實施例中，電池組框架組件514包括與第一（端子）雙極電極板702相對並使其保持之第一側；及設置在電池組框架組件514的與第一側相對之側上的第二側，該第二側與第二雙極電極板相對並使其保持。第二電極板相鄰且平行於電池組中之第一電極板。第一電極板及第二電極板以及端子電極板可配置成具有實質上相同的大小及形狀。在一些實施例中，電池組框架組件514的一個側與陽極雙極電極板接觸，且另一側與相鄰雙極電池之陰極雙極電極板接觸。

【0166】 在一些實施例中，電池組框架組件514包括圍繞整個框架之內周邊緣延伸的密封組件516（圖5）。在一些實施例中，電池組框架組件514包含

沿著第一內周邊緣設置的第一密封組件516。在一些實施例中，第一密封組件係O型環。在一些實施例中，第一密封組件516係墊片。在一些實施例中，各內周邊緣配置成容納位於其中的密封組件516，當組裝電化學電池時該密封件被壓縮在對應的雙極電極板或端子電極板與電池組框架組件514之間，以在雙極電極板或端板與電池組框架組件514之間提供密封界面時，該密封組件516形成實質上無洩漏的密封。密封組件協作以將電解質保留在相對的雙極電極板與電池組框架組件514之間，或保留在雙極電極板、端子電極板與框架組件514之間。在一些實施例中，密封組件516經過包覆成型(overmold)至框架組件514上。在一些實施例中，使用原位成型(form in place)液體固化程序將密封組件516施加至框架組件514。在一些實施例中，密封組件516延伸至框架組件514之深度以外，且在組裝期間被壓縮。

【0167】 在一些實施例中，電池組框架組件514包含在電池組框架組件514之底部部分中的溝槽，以防止循環期間的電壓異常。在一些實施例中，溝槽包含溝槽擋板406及位於溝槽擋板406下方的空隙空間407。在一些實施例中，陰極碳材料624安置在溝槽擋板406上。研究發現，溝槽擋板及溝槽擋板下方之空隙之存在防止了循環期間的電壓異常。在一些實施例中，在溝槽擋板406下方沒有空隙空間407，且溝槽擋板406延伸至電池組框架組件514之底部。在一些實施例中，其上安置有陰極碳材料624之溝槽架406的高度，包括溝槽擋板406下方的空隙空間407，可在0.5 cm至5 cm之間，並且沿著電池組框架組件514的整個底部部分之寬度可在3 mm至10 mm之間。

【0168】 在一些實施例中，電池組框架組件包含第一框架組件及第二框架組件。在一些實施例中，第一框架組件及第二框架組件水平堆疊並且垂直定向，其中第一框架組件之第一外緣與第二框架組件之第二外緣實質上共平面。

【0169】 在電池組的一些實施例中，各電池組框架組件514使用圍繞電池組框架組件514之周緣的焊接珠805塑膠焊接至相鄰框架組件514。

【0170】 在一些實施例中，電池組框架組件514包含氣體通道801，其位於電池組框架組件514之頂部的通風孔802正上方。通風孔802允許氣體逸入氣體通道801中。在一些實施例中，與各電池組框架組件514相關聯之氣體通道801被覆蓋，因此在電池組框架組件組裝在一起之後不需要將蓋子置放於氣體通道801上。如本文所述，在電池組框架組件514中，氣體通道801係用於來自電化學電池之氣體的電池組頂部空間。在一些實施例中，框架組件514透過氣體通道中之填充孔（如圖所示，插塞809插入其中）填充有電解質，且氣體通道801亦與通風孔802連通。一旦電池充滿電解質，將插塞809插入填充孔中以隔絕環境密封氣體通道801。在填充孔及通風孔802不相同的彼等實施例中，通風孔在電池組操作期間對氣體通道保持開放。在其他實施例中，將電解質透過通風孔添加至電池組。

【0171】 在一些實施例中，液體分流系統存在於電池組框架組件514之頂部的通風孔802正下方，其允許氣體逸入氣體通道801中。雖然氣體通道801為整個電池組500提供氣體連通，但液體分流系統經由一系列特徵防止液體進入氣體通道801。在一些實施例中，液體分流系統包含主分流器803，其具有二個部分阻擋壁804及多個輔助阻擋壁808，確保液體始終被引導回電池組框架組件514內之開放內部區域。在一些實施例中，主分流器803由水平塑膠突起部組

成，其端件面向下，角度在30度至60度之範圍內。在一些實施例中，輔助阻擋壁確保最少的流體會到達主分流器。在一些實施例中，本文中之輔助阻擋壁808設計成相對於框架組件514自上而下及自下而上交替，以便破壞因嚴重晃動或傾斜而引起的任何內部電解質波動。液體分流系統的優點之一係藉由在運輸期間使電解質保持在框架組件內來改善電池組之品質。

【0172】 各電池組框架組件514可由阻燃聚丙烯纖維、高密度聚乙烯、聚氧化乙烯、或聚苯醚形成。各電池組框架組件514可容納二個相鄰的雙極電極板或一雙極電極板及一端子電極板。各電池組框架組件514亦可容納經由通風孔802接收之水性電解質溶液（例如鹵化鋅電解質或溴化鋅電解質）。

4.壓縮板

【0173】 在一些實施例中，電化學電池或電池組包含位於電化學電池或電池組之端部的一對壓縮板。合適的壓縮板可以是例如2018年11月27日申請之PCT公開案第WO 2019/108513號中所描述之壓縮板，其以引用方式併入本文中，該壓縮板可在本揭露之範疇內使用。

III.實例

實例1：混合多鹵化物電解質及對照電解質之製備

【0174】 製備水性混合鹵化物初始電解質溶液，其含有在0.2至3.0 M之濃度範圍的溴化鋅、在1.0至4.0 M之濃度範圍的氯化鋅、在1.0至3.5 M之濃度範圍的鹵化鉀鹽、及在0.5至1.0 M之濃度範圍的四烷基銨鹽。亦製備具有與上述相同的組成但不含氯化鋅之初始水性電解質溶液，並用作對照電解質溶液。

實例2：使用混合多鹵化物電解質與對照電解質所產生電壓之比較

【0175】 將測試電池使用形成為板的經碳化鈦塗佈之鈦金屬電流收集器進行組裝。將陽極板及陰極板置放於開槽的高密度聚乙烯電池中，該電池以平行配置固持該些板，間隔14 mm。在組裝電池之前，使用0.8 ml的丙酮基導電膠將碳氈附接至陰極鈦電流收集器。將經組裝電池填充20 ml的實例1中所描述之初始電解質。使用Arbin Instruments電池組循環儀對測試電池進行循環。將電池以150 mA的恆定電流充電至0.9 Ah的容量。充電限制電壓係2.3 V。將電池以140 mA的恆定電流放電直到電壓達到1.1 V，之後以50 mA的恆定電流中進一步放電，直到電壓達到1.1 V。圖7顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與溴化鋅初始電解質隨測試時間而變動的代表性電壓，其中溴化鋅初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。圖7中顯示具有混合多鹵化物初始電解質之電池的開路電壓為2V（相較於傳統鋅溴電池組的1.75V），放電起始電壓為1.86V（相較於傳統鋅溴電池組的1.63 V），且放電能量比傳統鋅溴電池組高出約10%至20%（取決於氯化物與溴化物之比率）。圖7之結果與上述方程式(2)之增加的電壓一致。值得注意的是，混合多鹵化物電解質之放電時間亦顯著更長。此較高庫侖效率表明，所提出之電解質密度梯度降低機制在混合多鹵化物初始電解質中是有效的。

【0176】 相較於採用對照多溴化物化學物質之電池組儲能系統，圖7中所見之單調遞增充電電壓的變化提供了針對電池組儲能系統(BESS)之設計及操作的額外優點。充電狀態監測係BESS的一項關鍵操作需求，且傳統上使用電壓測量以追蹤操作期間之充電狀態。針對對照多溴化物化學物質之電壓輪廓，此可

在放電期間完成，但不能在充電期間完成，因為電壓輪廓之平坦度，充電狀態與充電電壓之間不存在顯著關係。當使用此類電池組時，充電狀態監測及過充電保護變得顯著複雜。相比之下，多鹵化物化學物質之單調遞增電壓意指在充電及放電期間可使用更簡單的電壓追蹤方法。

【0177】 相較於具有對照多溴化物化學物質之電池組，多鹵化物化學物質之單調遞增電壓的另一優點係其允許電池組以並聯配置操作。在此類配置中，流經各電池組之電流會進行調整，以確保各電池組具有相同的總體電壓。為了安全地運行此類配置，重要的是電池組之電壓充電狀態關係具有自我平衡效應，藉此具有較高充電狀態之電池組將具有較高的電壓，從而消耗較少的電流。在不存在此類效應之情況下，電池組並聯操作可能會導致相當大的充電狀態不平衡，因為任何電流差異皆會導致充電狀態不平衡之長期累積。對照多溴化物化學物質之充電電壓輪廓不具有此類自我平衡效應，而多鹵化物化學物質之電壓輪廓則具有此類自我平衡效應。此導致操作彈性及電池組儲能設計可能性的顯著改善。

實例3：測試操作條件

【0178】 將測試電池使用形成為板的經碳化鈦塗佈之鈦金屬電流收集器進行組裝。將陽極板及陰極板以平行配置放置，由12 mm厚的高密度聚乙烯框架隔開，該框架含有嵌入式密封環，以藉由壓縮兩個相對的鋼壓縮板之間的組件使電池密封。在組裝電池之前，使用13 ml的丙酮基導電膠將碳氈附接至陰極鈦電流收集器。將經組裝電池填充210 ml的實例1中所描述之初始電解質。使用

Arbin Instruments電池組循環儀對測試電池進行循環。放電能量、庫侖效率、及自放電測試在以下條件下進行：

【0179】 最大充電電壓：2.2 V至2.4 V

【0180】 最小放電電壓：1.1 V

【0181】 充電功率範圍：16 mW/cm²至41 mW/cm²（12 mW/mL至31 mW/mL）

【0182】 放電功率範圍：16 mW/cm²至41 mW/cm²（12 mW/mL至31 mW/mL）

【0183】 充電容量範圍：68 mAh/cm²至137 mAh/cm²（54 mAh/mL至104 mAh/mL）

【0184】 其中，幾何面積之分母經標準化為陰極電極幾何表面積，且其中分母經標準化為電池中的可用電解質體積(mL)。

實例4：Cl/Br比率對放電能量之影響

【0185】 如實例3中所述建構並測試電池。圖8顯示當陰極幾何表面積為165 cm²的電池充電至97 mAh/cm²的容量時，根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質中的總Cl/Br莫耳比對放電能量(Wh)之影響。當氯化物與溴化物之比率約為2:1時，放電能量最大。此表明存在一最佳比率，在該比率下，混合多鹵化物物質在充電時占多數，低於該比率時，緻密多溴化物物質可能占多數，而高於該比率時，電極處沒有足夠的溴化物可形成混合多鹵化物。鹵化物比率可能存在競爭效應，並且可獲得不同的有益比率。

實例5：使用混合多鹵化物電解質之電池與僅使用多溴化物電解質之電池的庫侖效率比較

【0186】 圖9顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與溴化鋅初始電解質在十次充放電循環中的代表性平均庫侖效率(%)，其中溴化鋅初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。形成混合多鹵化物的電解質始終比僅有多溴化物的電解質具有更高的庫侖效率。

實例6：使用混合多鹵化物電解質之電池之於僅使用多溴化物電解質之電池的庫侖效率隨循環時長而變動之比較

【0187】 如實例3中所述建構並測試電池。為了研究庫侖效率隨循環時長之變化，藉由改變充電功率來改變循環時長。圖10顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與僅有多溴化物的初始電解質隨循環時長而變動的示范性平均庫侖效率，其中僅有多溴化物的初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。對於形成多溴化物的初始電解質，其庫侖效率隨著循環時長而下降，而對於形成混合多鹵化物的電解質，其庫侖效率則保持相當一致。此表明，相較於多溴化物，混合多鹵化物物質之自放電率較低。

實例7：使用混合多鹵化物電解質之電池之於僅使用多溴化物電解質之電池的電池放電電壓之比較

【0188】 如實例3中所述建構並測試電池。圖11顯示根據本揭露實施例之混合多鹵化物初始電解質與溴化鋅初始電解質隨電池放電能量密度(Wh/L)而變

動的代表性電池放電電壓(V)，其中溴化鋅初始電解質在充電時形成多溴化物，且不會形成本揭露中之混合多鹵化物。與僅有溴化鋅之初始電解質相比，混合多鹵化物初始電解質展現出更高的放電電壓及更長的放電時間。

其他實施例

【0189】 應顯而易見的是，前述僅關於本文所揭示之電解質及電池的較佳實施例，並且在不脫離如以下申請專利範圍及其等效物所定義的任何發明之精神及範疇的情況下，可在本文中進行多種變化及修改。

【0190】 自前述內容並參照各種附圖，所屬技術領域中具有通常知識者將理解，在不脫離本揭露之範疇的情況下亦可對本揭露進行某些修改。儘管本揭露之數個實施例已顯示於圖式中，但並不意欲將本揭露限於此，因為本揭露之範疇意欲與本領域所允許的一樣廣泛，且本說明書亦可同樣解釋。因此，上文描述不應被解讀為限制性的，而僅為特定實施例之例示。所屬技術領域中具有通常知識者將預想在隨附申請專利範圍之範疇及精神內的其他修改。

【符號說明】

【0191】

100:電化學電池

102, 502:雙極電極

104, 504:端子總成

114, 514:電池組框架構件

406:溝槽隔板

407:空隙空間

500:電池組

505:端子端板

516:密封構件

624:碳材料

702:雙極電極板

704:導電平板

706:導電周緣

708:端子連接器

710:電絕緣帶構件

711:黏著劑層

801:氣體通道

802:通風孔

803:主分流器

804:部分阻擋壁

805:焊接珠

808:輔助阻擋壁

809:插塞

D, H, W:尺寸

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於製造靜態電池之方法，其包含下列步驟：

提供一包含一或多種氯離子源及一或多種溴離子源之初始電解質，其中，該一或多種氯離子源及該一或多種溴離子源以一預定比率提供，該預定比率經選擇以在該初始電解質至少顯著充電後產生目標量的一混合多鹵化物；及形成一包含一陽極、一陰極、及該初始電解質之電化學電池。

【請求項2】 如請求項1之方法，其中該靜態電池係一靜態鹵化鋅電化學電池。

【請求項3】 如請求項2之方法，其中該靜態鹵化鋅電化學電池位於一靜態鹵化鋅電池組中。

【請求項4】 如請求項2之方法，其中該初始電解質包含約5 wt.%至約30 wt.%的 ZnBr_2 ；約5 wt.%至約60 wt.%的 ZnCl_2 ；約10 wt.%至約60 wt.%的 H_2O ；及約0.05 wt.%至約20 wt.%的一或多種四級銨劑。

【請求項5】 如請求項4之方法，其中在該初始電解質至少顯著充電後產生的該混合多鹵化物具有通式 $[\text{X}_{(2n+1)}\text{Y}_{(2m)}]^-$ ，其中X及Y彼此不同且獨立地係Cl或Br，n係0至5之間的整數，且m係1至5之間的整數。

【請求項6】 如請求項5之方法，其中該混合多鹵化物係 BrCl_2^- 、 ClBr_2^- 、或其組合。

【請求項7】 如請求項4之方法，其中該一或多種氯離子源係 ZnCl_2 、KCl、 NH_4Cl 、LiCl、 CuCl_2 、 CaCl_2 、 FeCl_3 、 SbCl_3 、 CrCl_3 、NaCl、 BiCl_3 、具有氯陰離子之四級銨鹽、或其組合。

【請求項8】 如請求項4之方法，其中該一或多種溴離子源係 ZnBr_2 、 KBr 、 NH_4Br 、 LiBr 、 CuBr_2 、 CaBr_2 、 NaBr 、 AgBr 、 AlBr_3 、具有溴陰離子之四級銨鹽、或其組合。

【請求項9】 如請求項4之方法，其中該一或多種氯離子源與該一或多種溴離子源之該預定比率係約1:1至約13:1的總氯離子與總溴離子之莫耳比。

【請求項10】 如請求項9之方法，其中該一或多種氯離子源與該一或多種溴離子源之該預定比率係約1:1至約2:1的總氯離子與總溴離子之莫耳比。

【請求項11】 如請求項4之方法，其中該初始電解質進一步包含約0.5 wt.%至約15 wt.%的 KBr 及約0.5 wt.%至約15 wt.%的 KCl 。

【請求項12】 如請求項4之方法，其中該初始電解質進一步包含約0.5 wt.%至約15 wt.%的 KCl 。

【請求項13】 如請求項12之方法，其中該初始電解質包含約0 wt.%的 KBr 。

【請求項14】 如請求項4之方法，其中該一或多種四級銨劑係獨立地選自具有式 $\text{N}^+(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{X}^-$ 之四級銨劑，其中 R^1 係氫或烷基， R^2 、 R^3 、及 R^4 各自獨立地係與 R^1 相同或不同的烷基，且 X^- 係氯離子或溴離子。

【請求項15】 如請求項4之方法，其中該一或多種四級銨劑係獨立地選自四甲基氯化銨、四乙基氯化銨、四丙基氯化銨、四丁基氯化銨、四甲基溴化銨、四乙基溴化銨、四丙基溴化銨、或四丁基溴化銨。

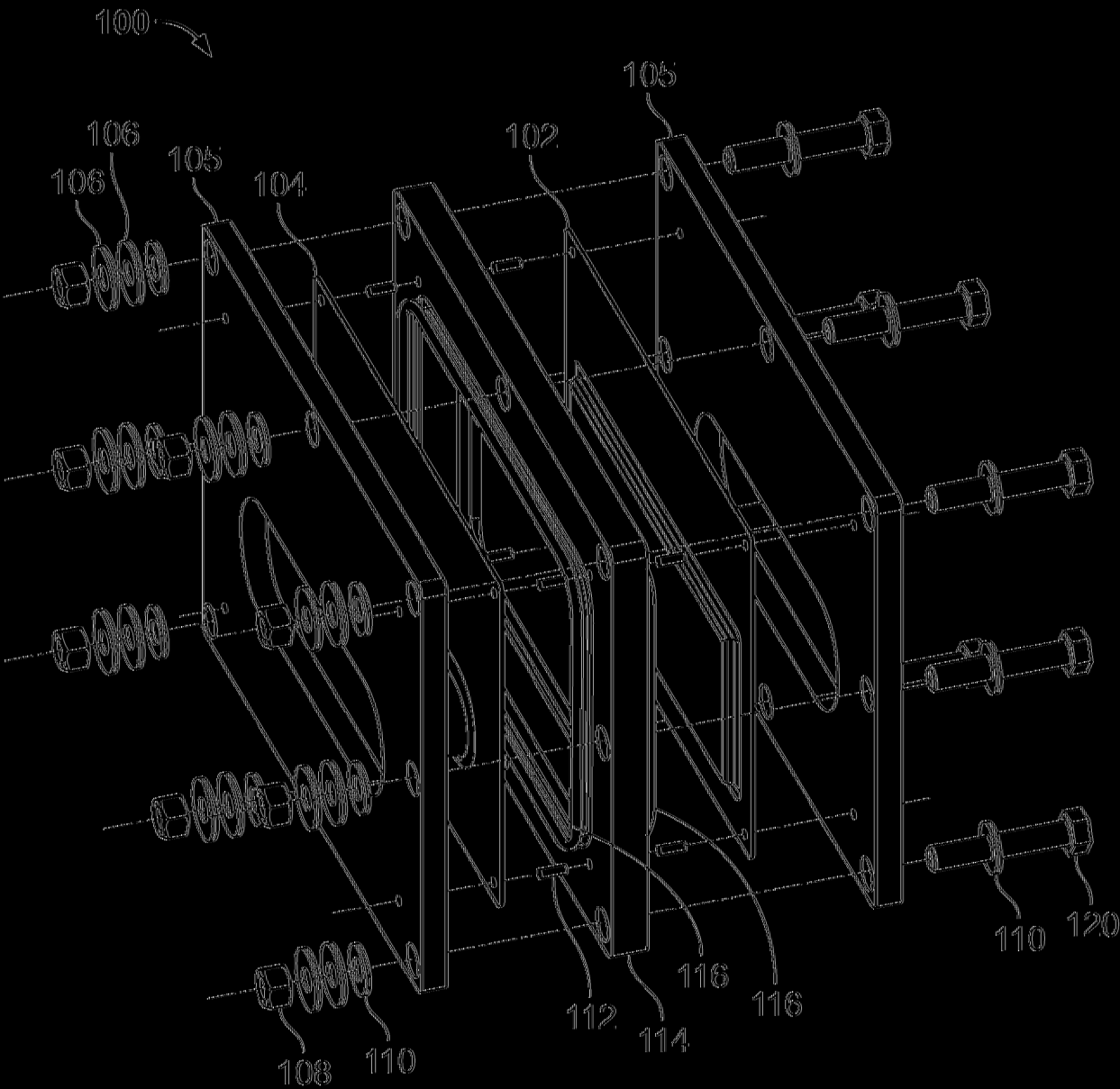
【請求項16】 如請求項4之方法，其中該初始電解質進一步包含約0.1 wt.%至約3 wt.%的甘醇二甲醚(glyme)，其中該甘醇二甲醚係單甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、五甘醇二甲醚、六甘醇二甲醚、或任何組合。

【請求項17】如請求項4之方法，其中該初始電解質進一步包含至多1 wt.%的選自Sn、In、Ga、Al、Tl、Bi、Pb、Sb、Ag、Mn、Fe、Cr、Sc、Cu、Al、Ru、Sr、或其任何組合之一或多種添加劑。

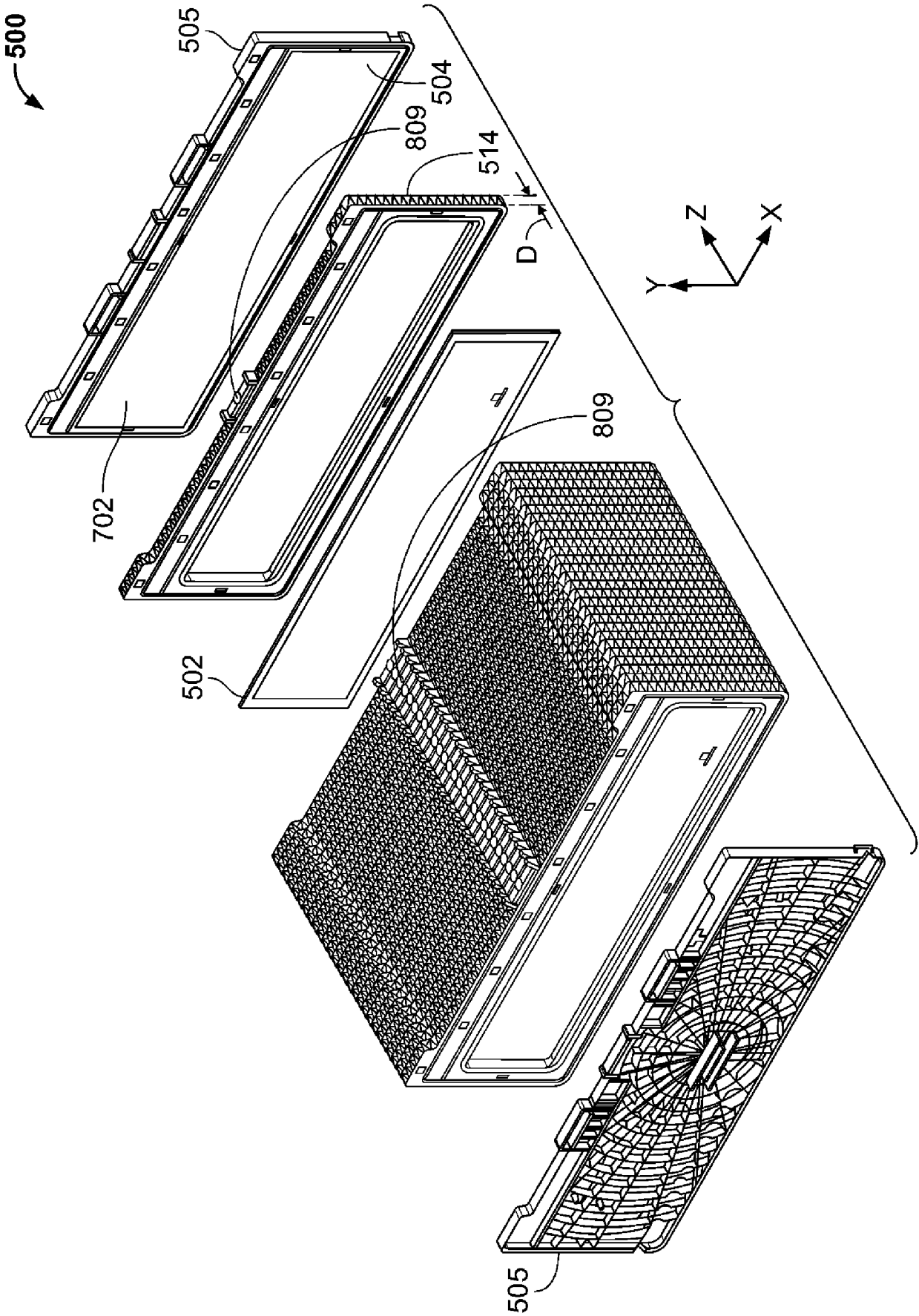
【請求項18】如請求項4之方法，其中該初始電解質進一步包含數量平均分子量約1000 amu的DME-PEG、數量平均分子量約2000 amu的DME-PEG、或其組合。

【請求項19】如請求項4之方法，其中該初始電解質進一步包含數量平均分子量約1000 amu的PEG、數量平均分子量約3500 amu的PEG、或其組合。

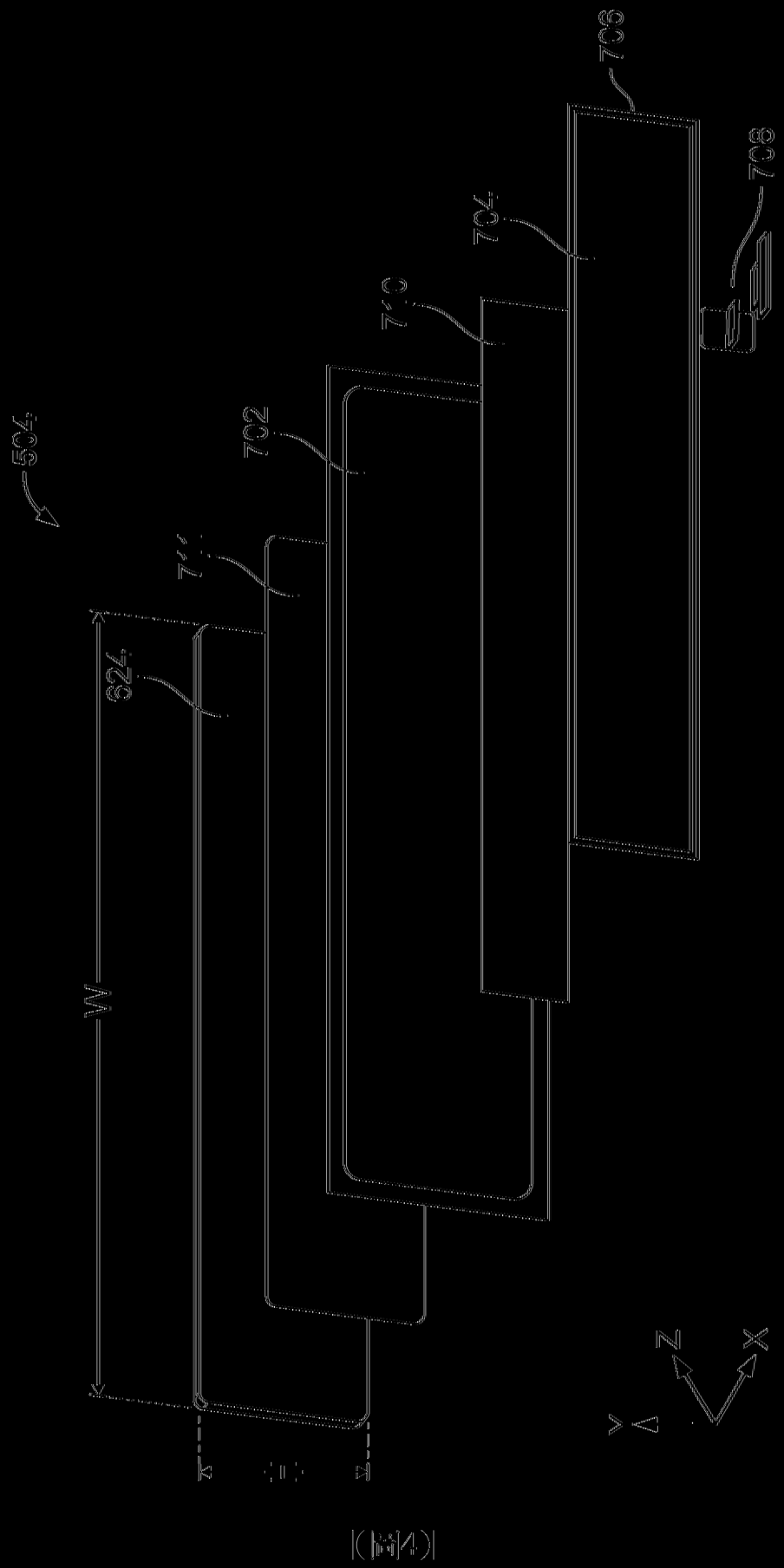
【請求項20】如請求項1之方法，其中該電化學電池之顯著充電係當該電化學電池已充電至其達到至少1.82 V的開路電位及至少54 mAh/mL的體積充電容量時。



|(圖1)|



【圖3】





(圖5)

