



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **121975**

(13) **C2**

(51) МПК

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/36 (2010.01)

H01M 12/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2017 02932**

(22) Дата подання заявки: **06.10.2015**

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: **25.08.2020**

(31) Номер попередньої
заявки відповідно до
Паризької конвенції: **62/060,273,
62/170,200,
62/173,415**

(32) Дата подання
попередньої заявки
відповідно до
Паризької конвенції: **06.10.2014,
03.06.2015,
10.06.2015**

(33) Код держави-учасниці
Паризької конвенції,
до якої подано
попередню заявку: **US,
US,
US**

(41) Публікація відомостей
про заявку: **10.07.2017, Бюл.№ 13**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.08.2020, Бюл.№ 16**

(86) Номер та дата
подання міжнародної
заявки, поданої
відповідно до
Договору РСТ **PCT/US2015/054179,
06.10.2015**

(72) Винахідник(и):

**Адамсон Джордж В. (US),
Бауерс Сара С. (US)**

(73) Власник(и):

**ЕОС ЕНЕРДЖІ СТОРАДЖ, ЛЛС,
3920 Park Avenue, Edison, NJ 08820, United
States of America (US)**

(74) Представник:

**Кістерський Кирило Арсенійович,
реєстр. №207**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

**EUSTACE D J: "BROMINE COMPLEXATION
IN ZINC-BROMINE CIRCULATING
BATTERIES", JOURNAL OF THE
ELECTROCHEMICAL SOCIETY,
ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 127, no.
3, 1 January 1980 (1980-01-01), pages 528-
532**

**WO 2013/042103 A1, 28.03.2013
J. MARTIN WIMBY ET AL: "Viscosity and
density of aqueous solutions of lithium
bromide, lithium chloride, zinc bromide,
calcium chloride and lithium nitrate. 1. Single
salt solutions", JOURNAL OF CHEMICAL
AND ENGINEERING DATA., vol. 39, no. 1, 1
January 1994 (1994-01-01), pages 68-72**

WO 2013/168145 A1, 14.11.2013

US 4510218 A, 09.04.1985

EP 0101239 A2, 22.02.1984

EP 0091521 A1, 19.10.1983

US 4637968 A, 20.01.1987

US 4058651 A, 15.11.1977

US 4038459 A, 26.07.1977

US 5591538 A, 07.01.1997

WO 2014/122641 A1, 14.08.2014

GB 2005064 A, 11.04.1979

(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО ЕЛЕМЕНТА, ЩО ПЕРЕЗАРЯДЖАЄТЬСЯ

(57) Реферат:

Даний винахід забезпечує водний електроліт для використання в акумуляторах на основі галогеніду цинку, що перезаряджаються, які мають підвищену стабільність та строк служби та покращують робочі характеристики акумуляторів на основі галогеніду цинку. Один аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі броміду цинку, що містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. %

UA 121975 C2

ZnBr_2 в перерахунку на масу електроліту; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KC1 та один або декілька засобів на основі четвертинного амонію, причому електроліт містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію.

Посилання на споріднену заявку

Згідно з даною заявкою РСТ заявляється пріоритет відповідно до попередніх заявок на видачу патенту США №62/060273, поданої 6 жовтня 2014 р.; №62/170200, поданої 3 червня 2015 р.; та №62/173415, поданої 10 червня 2015 р. Кожен з цих документів включений в даний документ посиланням у всій своїй повноті.

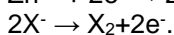
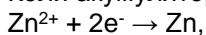
Область техніки, до якої відноситься даний винахід

Даний винахід стосується електролітів, які придатні в гальванічних елементах, що перезаряджаються (наприклад, акумуляторах), на основі галогеніду цинку. Більш конкретно, даний винахід стосується водних електролітів, в яких галогенід цинку піддається зворотному гідролізу, в гальванічних елементах або акумуляторах.

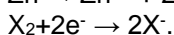
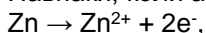
Попередній рівень техніки даного винаходу

Акумулятори на основі галогеніду цинку були розроблені як пристрої для накопичення електричної енергії. В звичайних акумуляторах на основі галогеніду цинку (наприклад, акумуляторах на основі броміду цинку) використовували біполярні електроди, які розташовані в статичному, тобто непроточному, водному розчині броміду цинку. Процес заряду-розряду акумулятора на основі галогеніду цинку електричним струмом зазвичай забезпечується завдяки реакції окисно-відновних пар, таких як $Zn^{2+} / Zn(тв.)$ та X^- / X_2 , в електроліті з галогеніду цинку, де X являє собою галоген (наприклад, Cl, Br або I).

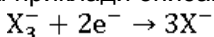
Коли акумулятор заряджається електричним струмом, відбуваються наступні хімічні реакції:



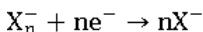
Навпаки, коли акумулятор віддає електричний струм, відбуваються наступні хімічні реакції:



Крім того, в деяких акумуляторах також можуть відбуватись реакції полігалогенідів. Деякі такі приклади описані наступним чином:



або



для $n \geq 3$.

Реакції полігалогенідів, показані вище, можуть включати реакції між однаковими галогенами, наприклад, Br_3^- , та реакції між неоднаковими галогенами, наприклад, змішаними галогенами, такими як Br_2Cl^- .

Ці акумулятори на основі галогенідів цинку зазвичай сконструйовані в вигляді батареї біполярних гальванічних елементів, причому кожний електрод знаходиться в водному електроліті з солі цинку. Однак, робочі характеристики цих акумуляторів були дуже неефективними через побічні реакції розчинених часток в водному електроліті. Наприклад, в розчині елементарний бром знаходиться в рівновазі з іонами броміду з отриманням полібромних іонів, Br_m^- , де $m=3, 5$ або 7 . Елементарний бром також має підвищений тиск пари, що призводить до небезпечного тиску в акумуляторах. Крім того, коли водні солі галогенідів цинку іонізуються, іони цинку можуть бути присутні в вигляді різних комплексних іонів та іонних пар, що провокує утворення дендритів цинку та збільшення числа випадків саморозряду акумуляторів. Для збільшення тривалості служби електроліту в акумуляторах додавали засоби, що ізолюють галогени (наприклад, солі четвертинного амонію); однак, ці засоби, що ізолюють, мали понижено розчинність та знижували стабільність електроліту при багаторазових циклах заряду.

Коротке розкриття даного винаходу

Даний винахід забезпечує водний електроліт для використання в гальванічних елементах на основі галогеніду цинку, що перезаряджаються, які мають підвищену стабільність та строк служби та покращують робочі характеристики акумуляторів на основі галогеніду цинку. В одному аспекті електроліт містить від приблизно 25 мас. % до приблизно 70 мас. % $ZnBr_2$; від приблизно 5 мас. % до приблизно 50 мас. % води та один або декілька засобів на основі четвертинного амонію, причому електроліт містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr та від приблизно 5 мас. % до приблизно 20 мас. % KCl .

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$. Наприклад, електроліт містить від приблизно 28 мас. % до приблизно 37 мас. % $ZnBr_2$.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 7,5 мас. % $ZnCl_2$.

І згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 45 мас. % води. Наприклад, електроліт містить від приблизно 35 мас. % до 5 приблизно 41 мас. % води.

Згідно з альтернативними варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 10 мас. % KBr . Наприклад, електроліт містить від приблизно 7,3 мас. % до приблизно 9,2 мас. % KBr .

І згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 7 мас. % до 10 приблизно 17 мас. % KCl .

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % гліму. І в деяких прикладах глім містить моноглім, диглім, триглім, тетраглім, пентаглім, гексаглім або будь-яку їх комбінацію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 4 мас. % тетрагліму.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 2,5 мас. % ефіру, обраного з DME-PEG, диметилового ефіру або будь-якої їх комбінації. Наприклад, електроліт містить DME-PEG, і DME-PEG має середньомасову молекулярну масу від приблизно 350 а.о.м. до приблизно 3000 а.о.м. В інших прикладах DME-PEG має середньомасову молекулярну масу від приблизно 1200 а.о.м. до приблизно 3000 20 а.о.м. І згідно з деякими варіантами здійснення DME-PEG являє собою DME-PEG 2000, DME-PEG 1000 або їх комбінацію. В інших випадках електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000. І в деяких випадках електроліт містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % DME-PEG 1000. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000 та від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 25 мас. % DME-PEG 1000.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 1,0 мас. % спирту, причому спирт є по суті таким, що змішується з водою. Наприклад, спирт включає C_{1-4} спирт. В інших прикладах спирт включає метанол, етанол, 1-пропанол, ізопропанол, 1-бутанол, втор-бутанол, ізобутанол, трет-бутанол або будь-яку їх 30 комбінацію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % трет-бутанолу.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 5 мас. % C_{1-10} гліколю. В деяких прикладах гліколь включає етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,3-бутиленгліколь, 1,4-бутиленгліколь, неопентилгліколь, гексангліколь або 35 будь-яку їх комбінацію. І згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 2,5 мас. % неопентилгліколю.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 20 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію. І згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію 40 містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з хлориду амонію, броміду тетраетиламонію, броміду триметилпропіламонію, броміду N-метил-N-етилморфолінію, броміду N-метил-N-етилморфолінію (MEMBr), броміду 1-етил-1-метилморфолінію, броміду N-метил-N-бутилморфолінію, броміду N-метил-N-етилпіролідінію, броміду N, N,N-триетил-N-пропіламонію, броміду N-етил-N-пропілпіролідінію, броміду N-пропіл-N-бутилпіролідінію, броміду N-метил-N-бутилпіролідінію, броміду 1-метил-1-бутилпіролідінію, броміду N-етил-N-(2-хлоретил)піролідінію, броміду N-метил-N-гексилпіролідінію, броміду N-метил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-бутилпіролідінію, 45 броміду N-етил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-бутилпіролідінію, броміду N-метил-N-пропілпіролідінію, броміду N-пропіл-N-пентилпіролідінію, броміду 1-етил-4-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, броміду цетилтриметиламонію та будь-якої їх комбінації. В деяких прикладах засоби на основі четвертинного амонію включають щонайменше одне з броміду 1-етил-4-метилпіридинію або броміду 1-етил-2-метилпіридинію. В деяких випадках один або декілька засобів на основі четвертинного амонію включають засіб на основі четвертинного 50 амонію, обраний з групи, що складається з хлориду амонію, броміду тетраетиламонію, броміду триметилпропіламонію, броміду N-метил-N-етилморфолінію (MEMBr), броміду 1-етил-1-метилморфолінію, броміду N-метил-N-етилпіролідінію, броміду 1-метил-1-бутилпіролідінію, броміду 1-етил-4-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, броміду цетилтриметиламонію та будь-якої їх комбінації. 55

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % броміду 1-етил-4-метилпіридинію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 1 мас. % до приблизно 7 мас. % броміду 1-етил-2-метилпіридинію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 2,5 мас. % броміду 1-метил-1-бутилпіролідінію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 2,5 мас. % броміду 1-бутил-3-метилпіридинію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 5 мас. % броміду 1-метил-1-етилморфолінію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 1,5 мас. % броміду N-метил-N-етилморфолінію (MEMBr) в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 14,5 мас. % до приблизно 16,5 мас. % броміду N-метил-N-етилпіролідінію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 2 мас. % до приблизно 3 мас. % броміду триметилпропіламонію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % броміду тетраетиламонію в перерахунку на масу електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % броміду цетилтриметиламонію в перерахунку на масу електроліту.

І згідно з іншими варіантами здійснення електроліт містить менше 1 мас. % однієї або декількох добавок, обраних з Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn або Fe в перерахунку на масу електроліту. Наприклад, одна або декілька добавок обрані з наступного: від приблизно 0,0008 мас. % до приблизно 0,0012 мас. % $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, від приблизно 0,0008 мас. % до приблизно 0,0012 мас. % In і їх комбінацій.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить кислоту або основу, сполучену з кислотою, обраною з оцтової кислоти, азотної кислоти та лимонної кислоти. Наприклад, електроліт містить від приблизно 0,3 мас. % до приблизно 0,6 мас. % оцтової кислоти в перерахунку на масу електроліту. В іншому прикладі електроліт містить від приблизно 0,12 мас. % до приблизно 0,08 мас. % азотної кислоти в перерахунку на масу електроліту. І в деяких прикладах електроліт містить від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % лимонної кислоти в перерахунку на масу електроліту. В альтернативних прикладах електроліт містить від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % дигідроцитрату калію в перерахунку на масу електроліту.

В інших варіантах здійснення електроліт містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,75 мас. % краун-ефіру (наприклад, 18-краун-6, 15-краун-5 або будь-якої їх комбінації) в перерахунку на масу електроліту. В деяких випадках електроліт містить від приблизно 0,15 мас. % до приблизно 0,5 мас. % 18-краун-6 в перерахунку на масу електроліту. В інших випадках електроліт містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % 15-краун-5 в перерахунку на масу електроліту.

Інший аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 в перерахунку на масу електроліту; від приблизно 35 мас. % до приблизно 41 мас. % води; від приблизно 7,3 мас. % до приблизно 9,2 мас. % KBr; від приблизно 7 мас. % до приблизно 17 мас. % KCl; від приблизно 0,3 мас. % до приблизно 0,6 мас. % оцтової кислоти та від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % броміду тетраетиламонію, причому ці масові проценти представлені в перерахунку на масу електроліту.

Інший аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 в перерахунку на масу електроліту та від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. % броміду 1-етил-4-метилпіридинію або від приблизно 1 мас. % до приблизно 7 мас. % броміду 1-етил-2-метилпіридинію.

Інший аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 в перерахунку на масу електроліту та від 5 частин на мільйон до

приблизно 15 частин на мільйон In, Sn або обох. Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить бромід 1-етил-4-метилпіридинію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % броміду цетилтриетиламонію (СТАВ) в перерахунку на масу електроліту.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % моногідрату лимонної кислоти в перерахунку на масу електроліту.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % моногідрату дигідроцитрату калію в перерахунку на масу електроліту.

Інший аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$ в перерахунку на масу електроліту; від приблизно 35 мас. % до приблизно 41 мас. % води; від приблизно 7,3 мас. % до приблизно 9,2 мас. % KBr ; від приблизно 7 мас. % до приблизно 17 мас. % KCl ; від приблизно 0,15 мас. % до приблизно 0,5 мас. % 18-краун-6 та від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % броміду цетилтриметиламонію, причому масові проценти представлені в перерахунку на масу електроліту.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % броміду тетраетиламонію в перерахунку на масу електроліту.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 0,3 мас. % до приблизно 0,6 мас. % оцтової кислоти в перерахунку на масу електроліту.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000. Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % DME-PEG 1000. В інших варіантах здійснення електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000 та від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % DME-PEG 1000.

Інший аспект даного винаходу забезпечує спосіб отримання електроліту для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що передбачає змішування $ZnBr_2$, KBr , KCl та одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію в водних умовах для отримання суміші та перемішування суміші, поки тверді речовини не розчиняться або рівномірно не розподіляться по суміші, причому суміш містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$; від приблизно 7,3 мас. % до приблизно 9,2 мас. % KBr ; від приблизно 7 мас. % до приблизно 17 мас. % KCl ; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 20 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію та від приблизно 35 мас. % до приблизно 41 мас. % води.

Короткий опис фігур

Ці та інші ознаки, аспекти та переваги даного винаходу стануть більш зрозумілими при прочитанні наступного докладного опису з посиланням на докладені графічні матеріали.

На фіг. 1 показане покомпонентне зображення гальванічного елемента згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 2A та 2B представлений вид спереду та збоку, відповідно, біполярного електрода згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 3 показане покомпонентне зображення біполярного електрода згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 4A показаний вид спереду біполярного електрода згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 4B показане покомпонентне зображення біполярного електрода згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 5 показаний вид задньої поверхні пластинчатого електрода з обробленою піскоструминним апаратом областю згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 6A та 6B показаний вид спереду та збоку, відповідно, катодної клітки згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 7A та 7B показаний вид спереду катодної клітки та збільшений вид матеріалу катодної клітки з отворами на ньому, відповідно, згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 8 показаний перетин частини гальванічного елемента, включаючи поверхню між передньою поверхнею біполярного пластинчатого електрода (включаючи катодний вузол, встановлений на ньому) та задньою поверхнею другого пластинчатого електрода або внутрішньою поверхнею вивідної кінцевої пластини, згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 9 показані вид спереду, збоку та зверху в перспективі вуглецевого матеріалу для використання в якості катода згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 10 показані експериментальні дані для відстані між тримірними профілями біполярного пластинчатого електрода та катодної клітки відносно осі Z та осі X згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 11 показані експериментальні дані для відстані між тримірними профілями біполярного пластинчатого електрода та катода відносно осі Z та осі Y згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 12 показаний вид в перспективі вузла виводів згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 13 показаний вид в перспективі зверху вузла виводів для біполярного акумулятора, який містить вивідну кінцеву пластину та провідний чашоподібний елемент по суті з еліптичною кромкою, який приєднаний до кінцевої пластини згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 14 показаний вид зверху кінцевої пластини вузла виводів фіг. 13 з електрохімічно активною областю, що має першу площу поверхні, обмежену кромкою провідного чашоподібного елемента, та іншою другою поверхнею, що визначена зовнішнім периметром кромки та зовнішніми кромками електрохімічно активної області згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 15 представлений перетин, який взятий по лінії 17—17 фіг. 13, що показує провідний чашоподібний елемент та іншу другу поверхню, визначену зовнішнім периметром кромки та зовнішніми кромками електрохімічно активної області, згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 16 представлений вид зверху в перспективі вузла виводів фіг. 13, що показує біполярну кінцеву пластину та провідний чашоподібний елемент, який має по суті круглу кромку, згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 17 представлений перетин, який взятий по лінії 15—15 фіг. 13, що показує вузол виводів, який додатково містить рамний елемент, який є протилежним вивідній кінцевій пластині та приймає її другу поверхню на стороні, протилежній провідному чашоподібному елементу, згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 18 представлений вид збоку акумуляторної батареї, що містить катодний вивід та анодний вивід з біполярними електродами та рамними елементами між затискними пластинами, згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 19 показаний вид зверху в перспективі акумуляторної батареї, що містить пару вузлів виводів на відповідних ближніх та дальніх кінцях акумуляторного модуля, згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 20 представлене покомпонентне зображення акумуляторної батареї фіг. 18 згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 21 показаний вид спереду ущільнення для використання в акумуляторному модулі фіг. 20 та перетин ущільнення.

На фіг. 22 показаний вид зверху в перспективі затискних пластин для катодного виводу та анодного виводу акумуляторної батареї фіг. 18 згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 23 показаний вид спереду та вид збоку рами для використання в акумуляторній батареї фіг. 18 згідно з варіантом здійснення даного винаходу.

На фіг. 24 показана типова поведінка акумуляторної батареї згідно з варіантом здійснення даного винаходу відносно енергії розряду за декілька циклів заряду.

На фіг. 25A та 25B показана типова поведінка акумуляторного модуля згідно з варіантом здійснення даного винаходу. На фіг. 25A показаний час роботи відносно середньої потужності розряду акумулятора. На фіг. 25B показана енергоефективність відносно середньої потужності розряду акумулятора.

На фіг. 26 показана типова поведінка акумуляторного модуля згідно з варіантом здійснення даного винаходу стосовно енергії розряду відносно середньої потужності розряду.

На фіг. 27A та 27B показана типова поведінка акумуляторного модуля згідно з варіантом здійснення даного винаходу. На фіг. 27A показана енергоефективність акумулятора відносно декількох циклів заряду. На фіг. 27B показаний час розряду акумулятора відносно декількох циклів заряду.

На фіг. 28 показана типова поведінка електроліту згідно з варіантом здійснення даного винаходу відносно графіків енергії в залежності від циклу заряду в тестових елементах, у яких використовують електроліт даного винаходу та електроліти, вказані в літературі.

На фіг. 29А показана типова поведінка електроліту згідно з варіантом здійснення даного винаходу відносно ємності в залежності від циклу заряду в тестових елементах, у яких використовують електроліт даного винаходу та електроліти, вказані в літературі.

На фіг. 29В показана типова поведінка електроліту згідно з варіантом здійснення даного винаходу відносно потенціалу в залежності від циклу заряду в тестових елементах, у яких використовують електроліт даного винаходу та електроліти, вказані в літературі.

На фіг. 30А та 30В представлені фотографії металічного цинку, який осадився на задніх поверхнях пластинчатих електродів, причому відповідні катодні клітки мають немодульовану систему отворів.

На фіг. 31А, 31В та 31С представлені фотографії металічного цинку, який осадився на задніх поверхнях пластинчатих електродів, причому відповідні катодні клітки мають модульовану систему отворів.

На фіг. 32 показана типова поведінка різних бромвмісних комплексоутворюючих засобів відносно потужності (макс. потужності при граничному струмі для відновлення Br_2) в залежності від стабільності (зміни рН при 60 °С через 7 днів).

На фіг. 33 показане порівняння активності броду в різних етилметилпіридиніях відносно логарифмічного струму в залежності від напруги.

На фіг. 34 показане порівняння різних поліефірів в якості бромвмісних комплексоутворюючих засобів відносно потужності (макс. потужності при граничному струмі для відновлення Br_2) в залежності від стабільності (зміни рН при 60 °С через 7 днів).

На фіг. 35 показаний графік ємності розряду (мА·ч) відносно № циклу заряду для гальванічних елементів даного винаходу, зібраних з включенням складів електролітів з прикладу №1.

На фіг. 36 показаний графік кулонівської ефективності (%) відносно № циклу заряду для гальванічних елементів даного винаходу, зібраних з включенням складів електролітів з прикладу №1.

На фіг. 37 показаний графік часу роботи (години) відносно № циклу заряду для гальванічних елементів даного винаходу, зібраних з включенням складів електролітів з прикладу №1.

На фіг. 38 показаний графік енергоефективності (%) відносно № циклу заряду для гальванічних елементів даного винаходу, зібраних з включенням складів електролітів з прикладу №1.

На фіг. 39 представлені графіки змін за допомогою циклічної вольтамперометрії для акумуляторних батарей даного винаходу, зібраних з включенням складів електролітів з прикладу №5.

Фігури представлені в якості прикладу та не призначені для обмеження об'єму даного винаходу.

Докладне розкриття даного винаходу

Даний винахід забезпечує електроліт для використання у вторинних, тобто таких, що перезаряджаються, акумуляторах на основі галогеніду цинку (наприклад, біполярних проточних або непроточних акумуляторах).

I. Визначення

При використанні в даному документі вираз "гальванічний елемент" або "елемент" використовується взаємозамінно для посилання на пристрій, здатний або генерувати електричну енергію з хімічних реакцій, або сприяти хімічним реакціям завдяки подачі електричної енергії.

При використанні в даному документі вираз "акумулятор" охоплює пристрої для накопичення енергії, які містять щонайменше один гальванічний елемент. "Вторинний акумулятор" являє собою такий, що перезаряджається, тоді як "первинний акумулятор" є таким що не перезаряджається. Для вторинних акумуляторів даного винаходу анод акумулятора позначається як позитивний електрод при розряді та як негативний електрод при заряді.

При використанні в даному документі "електроліт" відноситься до речовини, яка діє як електропровідне середовище. Наприклад, електроліт полегшує мобілізацію електронів та катіонів в елементі. Електроліти включають суміші матеріалів, таких як водні розчини солей галогенідів металів (наприклад, ZnBr_2 , ZnCl_2 або подібні).

При використанні в даному документі вираз "електрод" відноситься до електричного провідника, який використовують для отримання контакту з неметалічною частиною контуру (наприклад, напівпровідником, електролітом або вакуумом). Електрод може також називатися або анодом, або катодом.

При використанні в даному документі вираз "анод" відноситься до негативного електрода, від якого електрони течуть при фазі розряду акумулятора. Анод також являє собою електрод,

який піддається хімічному окисненню при фазі розряду. Однак, у вторинних елементах або елементах, що перезаряджаються, анод являє собою електрод, який піддається хімічному відновленню при фазі заряду елемента. Аноди отримують з електропровідних або напівпровідникових матеріалів, наприклад, металів (наприклад, титану або покритого TiC титану), оксидів металів, сплавів металів, композитів металів, напівпровідників або подібного.

При використанні в даному документі вираз "катод" відноситься до позитивного електрода, до якого електрони течуть при фазі розряду акумулятора. Катод також являє собою електрод, який піддається хімічному відновленню при фазі розряду. Однак, у вторинних елементах або елементах, що перезаряджаються, катод являє собою електрод, який піддається хімічному окисненню при фазі заряду елемента. Катоди отримують з електропровідних або напівпровідникових матеріалів, наприклад, металів, оксидів металів, сплавів металів, композитів металів, напівпровідників або подібного.

При використанні в даному документі вираз "біполярний електрод" відноситься до електрода, який працює як анод одного елемента та як катод іншого елемента. Наприклад, в акумуляторній батареї біполярний електрод працює як анод в одному елементі та працює як катод в сусідньому елементі. В деяких прикладах біполярний електрод містить дві поверхні, поверхню катода та поверхню анода, причому дві поверхні з'єднані провідним матеріалом. Наприклад, біполярний пластинчатий електрод може мати протилежні поверхні, причому одна поверхня являє собою поверхню анода, інша поверхня являє собою поверхню катода, а провідний матеріал складає товщину пластини між протилежними поверхнями.

При використанні в даному документі вираз "галогенід" відноситься до подвійної сполуки галогену з іншим елементом або радикалом, який є менш електронегативним (або більш електропозитивним), ніж галоген, для отримання фториду, хлориду, бромиду, йодиду або астатиду.

При використанні в даному документі вираз "галоген" відноситься до будь-якого з елементів фтор, хлор, бром, йод та астат, які знаходяться в VIIA (17) групі Періодичної таблиці. Галогени є реактивними неметалічними елементами, які утворюють сильноокислотні сполуки з воднем, з яких можна отримувати прості солі.

При використанні в даному документі вираз "аніон" відноситься до будь-якої хімічної речовини з одним або декількома постійними негативними зарядами. Приклади аніонів включають, окрім іншого, фторид, хлорид, бромід, йодид, арсенат, фосфат, арсеніт, гідрофосфат, дигідрофосфат, сульфат, нітрат, гідросульфат, нітрит, тіосульфат, сульфід, перхлорат, йодат, хлорат, бромат, хлорит, гіпохлорит, гіпобромід, карбонат, хромат, гідрокарбонат (бікарбонат), дихромат, ацетат, форміат, ціанід, амід, ціанат, пероксид, тіоціанат, оксалат, гідроксид та перманганат.

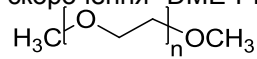
При використанні в даному документі "глім" відноситься до ефіру (наприклад, ефіру гліколю). Приклади включають, окрім іншого, моноглім (тобто 1,2-диметоксиетан), диглім (тобто біс(2-метоксиетиловий) ефір), тетраглім (тобто диметиловий ефір тетраетиленгліколю), пентаглім, гексаглім, гептаглім або будь-яку їх комбінацію.

При використанні в даному документі "титановий матеріал" може включати, окрім іншого, титан (в будь-якому ступені окиснення), TiC, сплави TiC, такі як TiC_xM (де x дорівнює 0, 1, 2, 3 або 4, а M являє собою метал), карбогідриди титану, нестехіометричні сполуки титану та вуглецю та їх комбінації.

При використанні в даному документі "карбід титану" використовують взаємозамінно з "матеріалом на основі карбіду титану" та включає, окрім іншого, TiC, сплави TiC, такі як TiC_xM (де x дорівнює 0, 1, 2, 3 або 4, а M являє собою метал), карбогідриди титану, нестехіометричні сполуки титану та вуглецю та їх комбінації.

При використанні в даному документі вираз "металічний цинк" відноситься до елементарного цинку, також зазвичай відомому як $Zn(0)$ або Zn^0 .

При використанні в даному документі вираз "диметиловий ефір полі(етиленгліколю)" та його скорочення "DME-PEG" використовують взаємозамінно для посилання на полімер зі структурою



, де n являє собою ціле число. DME-PEG 1000 відноситься до полімеру DME-PEG з середньочисельною молекулярною масою (M_n) приблизно 1000, а DME-PEG 2000 відноситься до полімеру DME-PEG з середньочисельною молекулярною масою (M_n) приблизно 2000.

При використанні в даному документі вираз "диметиловий ефір" відноситься до органічної сполуки з формулою CH_3OCH_3 .

При використанні в даному документі вираз "спирт" відноситься до будь-якої органічної сполуки, чия молекула містить одну або декілька гідроксильних груп, які приєднані до атому

вуглецю. Приклади спиртів включають метанол, етанол, 1-пропанол (тобто н-пропанол), 2-пропанол (тобто ізопропанол), 1-бутанол (тобто н-бутанол), втор-бутанол, ізобутанол, трет-бутанол, 1-пентанол або будь-яку їх комбінацію.

При використанні в даному документі вираз "гідроксильна група" відноситься до –ОН-групи.

При використанні в даному документі вираз "гліколь" відноситься до будь-якого класу органічних сполук, які відносяться до сімейства спиртів. В молекулі гліколю дві гідроксильні (–ОН) групи приєднані до різних атомів вуглецю. Приклади гліколів включають C₁₋₁₀гліколі, включаючи етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,3-бутиленгліколь, 1,4-бутиленгліколь, неопентилгліколь, гексангліколь або будь-яку їх комбінацію. Інші приклади гліколів включають заміщені етиленгліколі та заміщені пропіленгліколі.

При використанні в даному документі вираз "масовий відсоток" та його скорочення "мас. %" використовують взаємозамінно для посилання на продукт у 100 раз більший частки маси одного або декількох компонентів, розділеної на загальну масу суміші або продукту, що містить вказаний компонент:

$$\text{мас. \%} = 100\% \times \left(\frac{\text{маса компонента(тв.)}}{\text{загальна маса}} \right)$$

При посиланні на концентрацію компонентів або інгредієнтів для електролітів, як описано в даному документі, мас. % вказаний в перерахунку на загальну масу електроліту.

При використанні в даному документі вираз "засіб на основі четвертинного амонію" відноситься до будь-якої сполуки, солі або матеріалу, що містить четвертинний атом азоту. Наприклад, засоби на основі четвертинного амонію включають галогеніди амонію (наприклад, NH₄Br, NH₄Cl або будь-яку їх комбінацію), галогеніди тетраалкіламмонію (наприклад, бромід тетраметиламонію, хлорид тетраметиламонію, бромід тетраетиламонію, хлорид тетраетиламонію, їх комбінації або подібне), гетероциклічні галогеніди амонію (наприклад, галогенід N-метил-N-етилпіролідінію, галогенід N-етил-N-метилпіролідінію, їх комбінації або подібне) або будь-яку їх комбінацію. Галогеніди тетраалкіламмонію можуть бути симетрично заміщені або асиметрично заміщені відносно замісників четвертинного атома азоту.

При використанні в даному документі вираз "комплексоутворюючий засіб на основі броміду амонію" відноситься до будь-якої сполуки, солі або матеріалу, що містить атом четвертинного амонію, причому четвертинний атом азоту не є частиною фрагмента імідазолію, піридинію, піролідінію, морфолінію або фосфонію. Приклади комплексоутворюючих засобів на основі броміду амонію включають: бромід тетраетиламонію, бромід триметилпропіламонію, бромід додецилтриметиламонію, бромід цетилтриетиламонію та бромід гексилтриметиламонію.

При використанні в даному документі вираз "комплексоутворюючий засіб на основі броміду імідазолію" відноситься до будь-якої сполуки, солі або матеріалу, що містить атом четвертинного амонію, причому четвертинний атом азоту є частиною фрагмента імідазолію. Приклади комплексоутворюючих засобів на основі броміду імідазолію включають: бромід 1-етил-3-метилімідазолію, бромід 1-бутил-3-метилімідазолію, бромід 1-етил-2,3-диметилімідазолію, бромід 1-децил-3-метилімідазолію, бромід 1-бутил-2,3-диметилімідазолію, бромід 1-метил-3-октилімідазолію та бромід 1-метил-3-гексилімідазолію.

При використанні в даному документі вираз "комплексоутворюючий засіб на основі броміду піридинію" відноситься до будь-якої сполуки, солі або матеріалу, що містить атом четвертинного амонію, причому четвертинний атом азоту є частиною фрагмента піридинію. Приклади комплексоутворюючих засобів на основі броміду піридинію включають: бромід 1-етил-3-метилпіридинію, бромід 1-етил-2-метилпіридинію, бромід 1-бутил-3-метилпіридинію, бромід 1-бутил-3-метилпіридинію, бромід 1-бутил-4-метилпіридинію та бромід 1-гексилпіридинію.

При використанні в даному документі вираз "комплексоутворюючий засіб на основі броміду піролідінію" відноситься до будь-якої сполуки, солі або матеріалу, що містить атом четвертинного амонію, причому четвертинний атом азоту є частиною фрагмента піролідінію. Прикладом комплексоутворюючого засобу на основі броміду піролідінію є бромід 1-бутил-1-метилпіролідінію.

При використанні в даному документі вираз "комплексоутворюючий засіб на основі броміду морфолінію" відноситься до будь-якої сполуки, солі або матеріалу, що містить атом четвертинного амонію, причому четвертинний атом азоту є частиною фрагмента морфолінію. Прикладом комплексоутворюючого засобу на основі броміду морфолінію є бромід N-етил-N-метилморфолінію.

При використанні в даному документі вираз "комплексоутворюючий засіб на основі броміду фосфонію" відноситься до будь-якої сполуки, солі або матеріалу, що містить атом

четвертинного фосфонію. Прикладом комплексоутворюючого засобу на основі броміду фосфонію є бромід тетраетилфосфонію.

При використанні в даному документі вираз "краун-ефір" відноситься до циклічної хімічної сполуки, що складається з кільця, що містить щонайменше три ефірні групи. Приклади краун-ефірів включають 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 та діаза-18-краун-6.

При використанні в даному документі "алкільна" група відноситься до насиченої аліфатичної вуглеводневої групи, що містить 1-20 (наприклад, 1-16, 1-12, 1-8, 1-6 або 1-4) атомів вуглецю. Алкільна група може бути прямою або розгалуженою. Приклади алкільних груп включають, окрім іншого, метил, етил, пропіл, ізопропіл, бутіл, ізобутіл, втор-бутіл, трет-бутіл, пентил, гексил, гептил, 2-етилгексил, октил, ноніл, децил, додецил та цетил.

При використанні в даному документі "арильна" група, яку використовують окремо або як частину більшого фрагмента такого як "аралкіл", "аралкокси" або "арилоксиалкіл" відноситься до моноциклічної (наприклад, фенільної); біциклічної (наприклад, інденільної, нафталенільної, тетрагідронафтильної, тетрагідроінденільної); трициклічної (наприклад, флуоренільної, тетрагідрофлуоренільної, антраценільної або тетрагідроантраценільної) або бензоконденсованої групи з 3 кільцями. Наприклад, бензоконденсована група включає феніл, сконденсований з двома або більше C₄₋₈ карбоциклічними фрагментами. Арил необов'язково заміщений одним або декількома замісниками, включаючи аліфатичні (наприклад, алкіл, алкеніл або алкініл); циклоалкільні; (циклоалкіл)алкільні; гетероциклоалкільні; (гетероциклоалкіл)алкільні; арильні; гетероарильні; алкокси; циклоалкокси; гетероциклоалкокси; арилокси; гетероарилокси; аралкілокси; гетероаралкілокси; ароїльні; гетероароїльні; аміно; аміноалкільні; нітро; карбокси; карбонільні (наприклад, алкоксикарбонільні, алкілкарбонільні, амінокарбонільні, (алкіламіно)алкіламінокарбонільні, ариламінокарбонільні, гетероариламінокарбонільні або сульфонілкарбонільні); арилалкілкарбонілокси; сульфонільні (наприклад, алкілсульфонільні або аміносульфонільні); сульфінільні (наприклад, алкілсульфінільні); сульфанільні (наприклад, алкілсульфанільні); ціано; галоген; гідроксильні; ацильні; меркапто; сульфокси; сечовинні; тісечовинні; сульфоаміноїльні; сульфамідні; оксо або карбамоїльні. Альтернативно, арил може бути незаміщеним.

Приклади заміщених арилов включають галогенарил, алкоксикарбоніларил, алкіламіноалкіламінокарбоніларил, п, м-дигалогенарил, п-аміно-п-алкоксикарбоніларил, м-аміно-м-ціаноарил, аміноарил, алкілкарбоніламіноарил, ціаноалкіларил, алкоксиарил, аміносульфоніларил, алкілсульфоніларил, аміноарил, п-галоген-м-аміноарил, ціаноарил, гідроксиалкіларил, алкоксиалкіларил, гідроксиарил, карбоксиалкіларил, діалкіламіноалкіларил, м-гетероциклоаліфатичний-о-алкіларил, гетероариламінокарбоніларил, нітроалкіларил, алкілсульфоніламіноалкіларил, гетероциклоаліфатичний карбоніларил, алкілсульфонілаалкіларил, ціаноалкіларил, гетероциклоаліфатичний карбоніларил, алкілкарбоніламіноарил, гідроксиалкіларил, алкілкарбоніларил, амінокарбоніларил, алкілсульфоніламіноарил, діалкіламіноарил, алкіларил та тригалогеналкіларил.

При використанні в даному документі "аралкільна" група відноситься до алкільної групи (наприклад, C₁₋₄алкільної групи), яка заміщена арильною групою. Як "алкіл", так і "арил" визначені в даному документі. Прикладом аралкільної групи є бензил. "Гетероаралкільна" група відноситься до алкільної групи, яка заміщена гетероарилом.

При використанні в даному документі "циклоалкільна" група відноситься до насичених карбоциклічних моно-, бі-, або три-, або багатоциклічних (конденсованих або місткових) кілець з 3-10 (наприклад, 5-10) атомами вуглецю. Без обмеження приклади моноциклічних циклоалкільних груп включають циклопропіл, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил або подібне. Без обмеження приклади біциклічних циклоалкільних груп включають октагідроінденіл, декагідронафтил, біцикло[3.2.1]октил, біцикло[2.2.2]октил, біцикло[3.3.1]ноніл, біцикло[3.3.2]децил, біцикло[2.2.2]октил, біцикло[2.2.1]гептаніл, біцикло[3.1.1]гептаніл або подібні. Без обмеження багатоциклічні групи включають адамантил, кубіл, норборніл або подібні. Циклоалкільні кільця можуть бути необов'язково заміщеними в будь-якому хімічно доцільному положенні на кільці.

При використанні в даному документі "гетероциклоалкільна" група відноситься до 3-10-членної моно- або біциклічної (конденсованої або місткової) (наприклад, 5-10-членної моно- або біциклічної) насиченої кільцевої системи, в якій один або декілька атомів кільця являють собою гетероатом (наприклад, N, O, S або їх комбінації). Приклади гетероциклоалкільної групи включають необов'язково заміщений піперидил, піперазил, тетрагідропіраніл, тетрагідрофурил, 1,4-діоксоланіл, 1,4-дитіаніл, 1,3-діоксоланіл, оксазолідил, ізоксазолідил, морфолініл, тіоморфоліл, октагідробензофурил, октагідрохроменіл, октагідротіохроменіл, октагідроіндоліл, октагідропіринділ, декагідрохінолініл, октагідробензо[b]тіофенеіл, 2-оксабіцикло[2.2.2]октил, 1-

азабіцикло[2.2.2]октил, 3-азабіцикло[3.2.1]октаніл, 2,6-діоксатрицикло[3.3.1.0^{3,7}]ноніл, тропан. Моноциклічна гетероциклоалкільна група може бути сконденсованою з фенільним фрагментом, таким як тетрагідроізохінолін. Гетероциклоалкільні кільцеві структури можуть бути

необов'язково заміщені в в будь-якому хімічно доцільному положенні на кільці або кільцях.

"Гетероарильна" група при використанні в даному документі відноситься до моноциклічної, біциклічної або трициклічної кільцевої структури з 4-15 кільцевими атомами, причому один або декілька кільцевих атомів являють собою гетероатом (наприклад, N, O, S або їх комбінації), і причому одне або декілька кілець біциклічної або трициклічної кільцевої структури є ароматичними. Гетероарильна група включає бензоконденсовану кільцеву систему з 2-3 кільцями. Наприклад, бензоконденсована група включає бензол, сконденсований з одним або декількома C₄₋₈ гетероциклічними фрагментами (наприклад, індолізил, індоліл, ізоіндоліл, 3H-індоліл, індолініл, бензо[b]фурил, бензо[b]тіофеніл, хінолініл або ізохінолініл). Деякі приклади гетероарилу являють собою азетидиніл, піридил, 1H-індазоліл, фурил, піроліл, тієніл, тіазоліл, оксазоліл, імідазоліл, тетразоліл, бензофурил, ізохінолініл, бензтіазоліл, ксантен, тіоксантен, фенотіазин, дигідроіндол, бензо[1,3]діоксол, бензо[b]фурил, бензо[b]тіофеніл, індазоліл, бензімідазоліл, бензтіазоліл, пурил, циноліл, хіноліл, хіназоліл, циноліл, фталазил, хіназоліл, хіноксаліл, ізохіноліл, 4H-хінолізил, бензо-1,2,5-тіадіазоліл або 1,8-нафтиридил.

II. Гальванічні елементи та акумуляторні батареї

Посилаючись на фіг. 1-23, в одному аспекті даний винахід забезпечує статичний (непроточний) біполярний гальванічний елемент 100 на основі галогеніду цинку, що перезаряджається, та акумуляторні батареї 1000 з таких елементів.

A. Біполярний гальванічний елемент

Біполярний гальванічний елемент 100 даного винаходу містить біполярний електрод 102, вузол 104 виводів та електроліт на основі галогеніду цинку.

1. Біполярні електроди

Біполярні електроди 102, 102' даного винаходу містять біполярний пластинчатий електрод 208 з передньою поверхнею 212 та задньою поверхнею 214, причому катодний 202 вузол прикріплений до передньої поверхні біполярного пластинчатого електрода так, що катодний вузол електрично зв'язаний, щонайменше, з передньою поверхнею біполярного пластинчатого електрода 208. Біполярні електроди 102 даного винаходу сконструйовані для осадження металічного цинку на поверхні анодного електрода (наприклад, задній поверхні сусіднього біполярного електрода або внутрішній поверхні кінцевої пластини вивідного анодного вузла) та отримання часток галогеніду або змішаного галогеніду при заряді гальванічного елемента, які зворотно відокремлюють в катодному вузлі. Навпаки, ці електроди сконструйовані для окиснення металічного цинку, що осадився, для отримання катіонів Zn²⁺ та відновлення часток галогеніду або змішаного галогеніду до їх відповідних аніонів при розряді гальванічного елемента.

а. Біполярні пластинчаті електроди

Біполярні пластинчаті електроди 208, 208' даного винаходу містять передню поверхню 212 та задню поверхню 214. Катодний вузол розташований на передній поверхні 212 (наприклад, катодній поверхні) біполярного пластинчатого електрода 208. Згідно з деякими варіантами здійснення біполярний пластинчатий електрод містить провідний матеріал, який є відносно інертним до електроліту на основі галогеніду цинку, який використовують в гальванічному елементі або акумуляторній батареї. Згідно з деякими варіантами здійснення біполярний пластинчатий електрод 208 містить титановий матеріал (наприклад, титан або оксид титану). В деяких випадках біполярний пластинчатий електрод 208 також містить покриття або плівку, яка покриває, щонайменше, частину передньої поверхні 212, щонайменше, частину задньої поверхні 214 або, щонайменше, частину обох поверхонь. В інших варіантах здійснення біполярний пластинчатий електрод містить титановий матеріал, який покритий матеріалом на основі карбіду титану. В цих варіантах здійснення, щонайменше, частина передньої поверхні 212, щонайменше, частина задньої поверхні 214 або, щонайменше, частина обох поверхонь покрита матеріалом на основі карбіду титану. Згідно з деякими варіантами здійснення біполярний пластинчатий електрод містить електропровідний вуглецевий матеріал (наприклад, графітову пластину). В деяких випадках біполярний пластинчатий електрод містить графітову пластину, яка покрита матеріалом на основі карбіду титану. В цих варіантах здійснення, щонайменше, частина передньої поверхні 212, задньої поверхні 214 або, щонайменше, частина будь-якої з цих поверхонь покрита матеріалом на основі карбіду титану.

Біполярний пластинчатий електрод даного винаходу необов'язково містить заглиблену частину 215 на передній поверхні 212 біполярного пластинчатого електрода. Згідно з деякими варіантами здійснення біполярний пластинчатий електрод містить заглиблену частину 215 на

передній поверхні 212 біполярного пластинчатого електрода. В деяких з цих варіантів здійснення зовнішні кромки заглибленої частини 215 по суті визначені самою дальньою кромкою фланцю 220 катодної клітки 216 катодного вузла 202 так, що катодний вузол, щонайменше, частково потрапляє в заглиблену частину 215, коли біполярний електрод є зібраним. В інших варіантах здійснення зовнішні кромки заглибленої частини, щонайменше, частково знаходяться в межах самої дальньої кромки фланцю 220 катодної клітки 216 катодного вузла 202. В деяких з цих варіантів здійснення заглиблена частина може бути визначена самою дальньою кромкою вуглецевого матеріалу 224, який вставлений в катодну клітку 216 катодного вузла 202 так, що вуглецевий матеріал 224, щонайменше, частково співпадає з заглибленою частиною 215 біполярного пластинчатого електрода, коли біполярний електрод 102 є зібраним. Та в деяких альтернативних варіантах здійснення передня поверхня 212 біполярного пластинчатого електрода не має заглибленої частини так, що поверхня, щонайменше, по суті є пласкою.

Біполярні пластинчаті електроди даного винаходу можуть необов'язково містити один або декілька наскрізних отворів по периметру 204 пластини або поряд з ним. Посилаючись на фіг. 2A-4, згідно з деякими варіантами здійснення біполярний пластинчатий електрод містить один або декілька наскрізних отворів 206, 210 по периметру 204 пластини або поряд з ним, які можуть бути придатні для заповнення гальванічного елемента рідким електролітом або можуть бути придатні для вирівнювання пластинчатих електродів в акумуляторних батареях.

Біполярні пластинчаті електроди можна отримувати штампуванням або іншими придатними способами. Частина передньої поверхні 212, частина задньої поверхні 214 або частини обох поверхонь можна необов'язково піддавати обробці поверхні (наприклад, нанесенню покриття або подібній) для підвищення електрохімічних властивостей елемента або акумуляторної батареї. Задня поверхня біполярного пластинчатого електрода може містити електрохімічно активну область, зв'язану з утворенням шару металічного цинку при заряді елемента або акумуляторної батареї або визначену ним. Згідно з деякими варіантами здійснення задня поверхня пластинчатого електрода може бути оброблена піскоструминним апаратом або іншим чином оброблена в межах електрохімічно активної області. В інших варіантах здійснення передня поверхня може також бути оброблена піскоструминним апаратом в межах електрохімічно активної області, зв'язаної з областю, що міститься в катодному вузлі.

Наприклад, згідно з деякими варіантами здійснення, щонайменше, частина задньої поверхні, щонайменше, частина передньої поверхні або, щонайменше, частини обох поверхонь обробляють (наприклад, піскоструминним апаратом) для отримання шершавої поверхні. В деяких випадках, щонайменше, частина задньої поверхні біполярного пластинчатого електрода обробляють (наприклад, піскоструминним апаратом) для отримання шершавої поверхні. В деяких випадках область задньої поверхні, яку обробляють для отримання шершавої поверхні, по суті визначена периметром катодного вузла, закріпленого на передній поверхні пластинчатого електрода.

b. Катодні вузли

Гальванічні елементи та акумуляторні батареї даного винаходу містять щонайменше один катодний вузол 202, причому катодний вузол утворений з катодної клітки 216, вуглецевого матеріалу 224 та розділювача 222.

i. Катодна клітка

Катодна клітка 216 містить частину 218 в вигляді кишені та фланець 220 та розташована або на передній поверхні 212, 212' біполярного пластинчатого електрода, або на внутрішній поверхні 316 вивідної кінцевої пластини на фланці 220. Посилаючись на фіг. 6A та 6B, показані вид спереду (фіг. 6A) та вид збоку (фіг. 6B) катодної клітки 216. Катодна клітка 216 має загальну площу, визначену довжиною X_1 та шириною Y_1 , яка містить фланець 220. Для отримання фланців плаский лист металу встановлюють в листоштампувальний прес для пресування фланців на кожній з чотирьох кромek плаского листа. В деяких варіантах реалізації плаский лист металу містить матеріал на основі титану або карбиду титану. Згідно з деякими варіантами здійснення катодна клітка також містить прорізи на кутах клітки. Ці прорізи можуть бути отримані вирізанням лазером. Катодна клітка 216 містить понижену область, що відповідає частині 218 в вигляді кишені, що визначена довжиною X_2 та шириною Y_2 . Відповідно, X_1 є більшим, ніж X_2 , а Y_1 є більшим, ніж Y_2 . В показаному прикладі фланець 220 пласко згинають відносно частини 218 в вигляді кишені для визначення розмірів X_1/X_2 та Y_1/Y_2 та глибини частини в вигляді кишені. Згідно з деякими варіантами здійснення площа, визначена X_2 та Y_2 , є показовою для області травлення, де утворюється багато отворів 227. Довжини X_1/X_2 та ширини Y_1/Y_2 можуть змінюватись на основі робочих вимог гальванічного елемента 100 або акумуляторної батареї 1000.

Згідно з деякими варіантами здійснення фланець 220 містить поверхню поряд та в контакт з передньою поверхнею 212 біполярного пластинчатого електрода, а глибина частини 218 в вигляді кишені проходить від фланцю в напрямку від передньої поверхні пластинчатого електрода. Частина 218 в вигляді кишені катодної клітки працює разом з передньою поверхнею пластинчатого електрода для отримання камери, в якій знаходиться розділювач 222 та вуглецевий матеріал 224. В деяких з цих варіантів здійснення катодна клітка розташована на передній поверхні пластинчатого електрода, на його фланці, за допомогою зварювання, за допомогою клейкого матеріалу, за допомогою механічного кріплення або будь-якої їх комбінації.

Катодна клітка отримана з металу або сплаву металу, який по суті є інертним до електролізу гальванічного елемента або акумуляторної батареї. Згідно з деякими варіантами здійснення катодну клітку штампують з титанового матеріалу (наприклад, титану або оксиду титану). В інших варіантах здійснення катодна клітка містить титановий матеріал, який покритий матеріалом на основі карбиду титану.

Згідно з деякими варіантами здійснення частина в вигляді кишені катодної клітки є хімічно травленою для отримання численних розташованих на відстані отворів 227. Згідно з деякими варіантами здійснення отвори мають такий розмір та знаходиться на такий відстані, щоб отримати систему отворів (наприклад, модульовані систему отворів), яка підвищує рівномірність струму та/або заряду, розподіленого по катодній клітці, шляхом компенсації деформації або згину частини в вигляді кишені катодної клітки, яка виникає при роботі (наприклад, заряді або розряді) гальванічного елемента.

На фіг. 7A показаний вид спереду катодної клітки 216, зображеної на фіг. 6A, включаючи численні отвори 227, отримані з хімічно травленої поверхні частини 218 в вигляді кишені за допомогою хімічного травлення. На фіг. 7B представлений детальний вид частини, показаної на фіг. 7A, показуючи розподілення численних отворів 227. Процес хімічного травлення є субтрактивним процесом виробництва, який виключає твердий матеріал, який слід видалити, для отримання численних отворів 227. Під час першої стадії процесу хімічного травлення катодна клітка 216 являє собою плоский лист металу, який розрізають за допомогою зсуву для отримання розмірів, що відповідають X_1 та Y_1 . Потім лист металу можна очистити та покрити паяльною маскою в вигляді сухої плівки в ламінованні з гарячою прокаткою, а потім охолодити в темному приміщенні. Захисну плівку можна потім наносити за допомогою установки вакуумного дії для дії на лист металу. В деяких прикладах величину дії можна вимірювати за допомогою крокового індикатора, та дію визначають, коли досягається бажана величина дії. Потім лист металу проводять через проявник для видалення захисної плівки, в той же час розчин очищаючого засобу в проявнику наносять на лист металу для видалення небажаного захисного шару, що не піддався дії. Лист металу можна потім помістити в сушильну шафу та прожарювати при попередньо визначеній температурі протягом попередньо визначеного періоду часу. Наприклад, температура прожарювання може складати приблизно 250 °F протягом приблизно 60 хвилин. Після циклу прожарювання кожний лист металу охолоджують повітрям, та пристрій для хімічного травлення програмують для технічних умов бажаної області травлення, наприклад, області, визначеної X_2 та Y_2 , та прожарений та охолоджений лист металу пропускають через пристрій для хімічного травлення для видалення небажаного матеріалу, при цьому утворюючи отвори 227.

Посилаючись тепер на фіг. 7B, численні отвори 227 розташовані на відстані та розподілені рядами за визначеною системою. Згідно з деякими варіантами здійснення система являє собою повторення, що чергуються. Згідно з деякими варіантами здійснення систему обирають для забезпечення рівномірного розподілення струму по катодній клітці 216 за наявності згину та деформації катодної клітки від площини при заряді гальванічного елемента або акумуляторної батареї. Також посилаючись на фіг. 30A-31C побачимо, що забезпечення катодної клітки з системою отворів згідно з даним винаходом підвищує рівномірне розподілення заряду та/або струму, що створює більш рівномірне осадження металічного цинку на анодній поверхні (наприклад, задній поверхні 214 біполярного пластинчатого електрода, або внутрішній поверхні 318 кінцевої пластини, або обох поверхнях) біполярного пластинчатого електрода при циклах заряду. Аналогічно, перетворення між бромом та аніонами броміду на катодній клітці 216 або поряд з нею можна також підвищити. Згідно з деякими варіантами здійснення відстань між кожним отвором з численних отворів 227 в рядах в напрямку x , відстань між рядами, що чергуються, в напрямку y та діаметр, ϕ , отворів можна обирати для отримання по суті рівномірного розподілення заряду та/або струму по катодній клітці 216 на основі величини згину або деформації, яка відбувається в катодній клітці та біполярному електроді, коли гальванічний елемент або акумуляторна батарея піддаються заряду та розряду. В деяких варіантах реалізації розподілення положень отворів по x та y (наприклад, відстань між ними) в кожному з

напрямків x та y має в основі номінальну площу отворів та рекомендовану довжину полотна катодної клітки 216. Товщина поверхні частини 218 в вигляді кишені може вказувати розміри номінальної площі отворів та рекомендованої довжини полотна. В деяких прикладах центр сусідньої множини отворів 227 в ряду знаходиться на відстані приблизно 0,067 см в напрямку x , а кожний другий ряд знаходиться на відстані приблизно 0,152 см в напрямку y . Як описано більш детально нижче, катодна клітка 216 та біполярний пластинчатий електрод 208, 208' або вивідна кінцева пластина 302 будуть згинатись на більші відстані від площини в дальніх областях від периметра в кожній з частин, даючи менші відстані між анодом та катодом в центральній області відносно зовнішніх областей біля периметра. Загалом, оскільки відстань між анодом та катодом зменшується, розрахований діаметр отворів в відповідних положеннях отворів по x та y буде збільшуватись.

Згідно з деякими варіантами здійснення відстань між електродам (наприклад, між катодною кліткою 216 та задньою поверхнею 214 або внутрішньою поверхнею 318 біполярного пластинчатого електрода 208, 208', 302) розраховують в кожному з численних рівномірно розподілених положень отворів по x та y по області травлення (наприклад, області, визначеній X_2 та Y_2) катодної клітки. Початок координат x - y може містити нижню ліву границю частини 218 в вигляді кишені, показаної на фіг. 7B, де перетинаються осі x та y . Потім площу отвору для кожного з численних отворів 227 можна розрахувати на основі розрахованої відстані між катодом та анодом в кожному з положень по x та y , попередньо визначеної мінімальної відстані між електродами та номінальної площі отворів. Згідно з деякими варіантами здійснення число багатьох отворів 227 також може мати в основі товщину поверхні частини 218 в вигляді кишені катодної клітки 216. В деяких прикладах попередньо визначена мінімальна відстань складає приблизно 7,45 мм, а номінальна площа отвору складає приблизно 1,08 мм². В деяких варіантах реалізації розрахунків відстані між анодом та катодом в кожному з багатьох положень по x та y вздовж області травлення розраховують за допомогою наступного емпіричного рівняння:

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

Коефіцієнти для емпіричного рівняння рів. [1] можна визначати шляхом вимірювання дельта від площини для кожного з катодної клітки 216 та пластинчатого електрода 208' або вивідної кінцевої пластини 302 для кожного з біполярних електродів. Вимірювання береться з багатьох положень отворів по x та y в кожній катодній клітці 216 та відповідних положень на пластинчатому електроді 208'. Середнє розраховують для кожного з багатьох біполярних електродів 102 як для катодної клітки 216, так і пластинчатого електрода 208' або вивідної кінцевої пластини 302 в кожному положенні. Дані, що відповідають розрахованим середнім, використовують для визначення коефіцієнтів y_0 , a , b , c та d для кожного з катодної клітки та пластинчатого електрода. Згідно з деякими варіантами здійснення напрямком дельти для кожного з двох електродів регулюють так, що відстань до площини між ними двома являє собою бажану відстань, наприклад, приблизно 10,0 мм, а дельта для пластинчатого електрода проходить вверх від приблизно 0 мм, а дельта для катодної клітки проходить вниз від приблизно 10,0 мм. Отже, коефіцієнти, визначені для кожного з пластинчатого електрода та катодної клітки, є наступними:

Пластинчатий електрод/вивідна кінцева пластина

$y_0 = -1,5787$

$a = 0,8948$

$b = 2,4920$

$c = -0,1268$

$d = -0,9132$

Катодна клітка

$y_0 = 10,8602$

$a = -0,5295$

$b = -1,5860$

$c = 0,0814$

$d = 0,6857$

Нові коефіцієнти, які підставлені в емпіричне рівняння рів. [1], можна визначити шляхом віднімання коефіцієнтів для анода з коефіцієнтів для катода. Отже, нові коефіцієнти для підставлення в рів. [1], є наступними:

$y_0 = 12,4389$

$a = -1,4243$

$b = -4,078$

$c = 0,2082$

d=1,5989

Положення отворів по x та у слід нормалізувати за допомогою області травлення перед підставленням в рів. [1] для розрахунку відстані між багатьма отворами 227. Наприклад, кожне положення x ділять на довжину, X_2 , частини 218 в вигляді кишені, а кожне положення у ділять на ширину, Y_2 , частини в вигляді кишені. Потім кожне нормалізоване положення отворів по x та у разом з новими коефіцієнтами, визначеними вище, підставляють в рів. [1] для визначення відстані між анодом та катодом в кожному положенні отворів по x та у. Емпіричне рівняння рів. [1] є нелінійним тримірним рівнянням параболи. В деяких варіантах реалізації рів. [1] вирішують за допомогою програмного забезпечення SigmaPlot™, ліцензованого Systat Software, Inc.

В деяких варіантах реалізації площа кожного отвору з багатьох отворів 227 в кожному положенні по x та у можна розраховувати наступним чином:

$$\varphi_{x,y} = f \times \frac{S_{\text{номінальна}}}{S_{\text{номінальна_мінімальна}}} \quad [2],$$

де $\varphi_{x,y}$

являє собою розрахований діаметр в кожному положенні отвору,

f являє собою відстань між електродами в кожному положенні отворів, розраховану за допомогою рів. 1,

$S_{\text{номінальна}}$ являє собою номінальну площу отворів, та

$S_{\text{номінальна_мінімальна}}$ являє собою номінальну мінімальну відстань між отворами.

В деяких прикладах номінальна площа отворів складає приблизно 1,08 мм², а номінальна мінімальна відстань складає приблизно 7,45 мм. В прикладах розрахунку діаметра отворів використовують змішані одиниці, причому дюйми використовують для кожного з положень отворів по x та у та області травлення, визначеної X_2 та Y_2 , тоді як міліметри використовують для розрахунку відстані між електродами. Рівняння [2] показує, що діаметр отвору збільшується, коли відстань між анодом та катодом збільшується. Для середнього діаметру отвору, розрахованого в кожному положенні отвору, використовуючи рів. 2 для кожного з біполярних електродів 102, 102', визначають середнє значення. Варіанти реалізації включають використання середнього діаметра отвору для багатьох отворів 227, отриманих в катодній клітці 216, для кожного з багатьох біполярних електродів 102, 102'.

На фіг. 10 та 11 показані експериментальні дані для середньої відстані між тримірними профілями біполярного пластинчатого електрода 208' та катодної клітки 216 відносно осі x (фіг. 10) та осі y (фіг. 11). Експериментальні дані показують середнє, яке взято від двадцяти біполярних електродів 102, 102' з акумуляторного модуля 1000. Пластинчатий електрод 208' та катодна клітка 216 вигиналися від площини при заряді. В показаному прикладі катодна клітка та пластинчатий електрод розташовані так, що відстань між катодною кліткою та пластинчатим електродом від площини складає приблизно 10 мм відносно осі z. Пластинчатий електрод має найбільшу дельта від площини приблизно 1,566 мм по осі z безпосередньо в центрі (наприклад, приблизно 3,5 мм відносно осі x), а катодна клітка має найбільшу дельта від площини приблизно 0,565 мм по осі x в правому центрі (наприклад, приблизно 2,0 мм відносно осі x). Середній відрив електрода від лівого центра до правого центра численних біполярних електродів складає приблизно 7,78 мм.

ii. Вуглецевий матеріал

Вуглецевий матеріал 224 знаходиться в електричному зв'язку з передньою поверхнею 212, 212' біполярного пластинчатого електрода 208, 208' та обмежений катодною кліткою 216, 216', розділювачем 222 та передньою поверхнею 212, 212' біполярного пластинчатого електрода. Вуглецеві матеріали, які підходять для гальванічних елементів даного винаходу, можуть містити будь-який вуглецевий матеріал, який може зворотно поглинати частки водного броду (наприклад, водний бром або водний бромід) (разом 702) і по суті є хімічно інертним в присутності електроліту. Згідно з деякими варіантами здійснення вуглецевий матеріал містить сажу або інші вуглеці з процесу випалу. Придатні сажисті матеріали включають, окрім іншого, Cabot Vulcan® XC72R, Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD, та інші матові чорні суміші пічних саж, що проводять струм. Згідно з деякими варіантами здійснення вуглецевий матеріал може також включати інші компоненти, включаючи, окрім іншого, в'язучу речовину на основі PTFE та деіонізовану воду. Наприклад, вуглецевий матеріал має вміст води менше 50 мас. % (наприклад, від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 30 мас. %) в перерахунку на масу вуглецевого матеріалу. Згідно з деякими варіантами здійснення вуглецевий матеріал містить PTFE (наприклад, від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 5 мас. % в перерахунку на масу вуглецевого матеріалу).

Згідно з деякими варіантами здійснення вуглецевий матеріал формують з таким розміром та формою, щоб вуглецевий матеріал міг, щонайменше, частково вставлятися в катодну клітку. В

деяких прикладах вуглецевий матеріал може бути в вигляді одного або декількох тонких прямокутних блоків. Наприклад, вуглецевий матеріал формують в один або декілька тонких прямокутних блоків зі скошеними краями так, що краї не протікають розділювач, коли катодний вузол є зібраним. Згідно з деякими варіантами здійснення вуглецевий матеріал може містити

5 один твердий блок. В інших варіантах здійснення вуглецевий матеріал може містити від одного до п'яти, від одного до трьох або від одного до двох твердих блоків сажі.

iii. Розділювач

Розділювачі 222, придатні в гальванічних елементах або акумуляторних батареях даного винаходу, здатні утворювати пористий бар'єр між, щонайменше, пониженою областю поверхні

10 частини в вигляді кишені катодної клітки та вуглецевим матеріалом. Згідно з деякими варіантами здійснення розділювач утворений з тканого або нетканого матеріалу, що змочується. І в деяких прикладах тканий або нетканий матеріал містить безліч пір, які мають розмір для забезпечення проходження електроліту через них, в той же час, щонайменше, по суті стримуючи проходження часток вуглецевого матеріалу через них. В інших варіантах

15 здійснення розділювач утворений з вуглецевої тканини, включаючи 100 % активовану тканину вуглецеву тканину Zorflex® FM10 ACC з дуже великою площею поверхні (наприклад, 1000-2000 м²/г) та/або зі швидкою кінетикою реакції та адсорбції.

Згідно з деякими варіантами здійснення розділювач 222 розміщений між, щонайменше, частиною катодної клітки та вуглецевим матеріалом. І в інших варіантах здійснення розділювач

20 по суті обгорнутий навколо вуглецевого матеріалу так, що розділювач розміщений між вуглецевим матеріалом і по суті всією частиною в вигляді кишені катодної клітки, і розділювач розміщений між, щонайменше, частиною вуглецевого матеріалу і, щонайменше, частиною біполярного пластинчатого електрода. Наприклад, розділювач розміщений між, щонайменше, пониженою областю частини в вигляді кишені катодної клітки, що має систему отворів

25 (наприклад, численні отвори 227), та вуглецевим матеріалом.

2. Вузол виводів

Інший аспект даного винаходу забезпечує вузол виводів для біполярного гальванічного елемента або акумулятора. Посилаючись на фіг. 12-17, вузол 104 виводів даного винаходу містить провідний чашоподібний елемент 310, який містить вивідну стінку 312, бокову стінку 304

30 та кромку 306, яка відділена від вивідної стінки боковою стінкою. Вивід 308 біполярного гальванічного елемента або акумуляторної батареї з'єднаний електричним зв'язком з вивідною стінкою 312 провідного чашоподібного елемента 310. Згідно з деякими варіантами здійснення вивід 308 містить латунь (наприклад, вивід являє собою латунну заглушку, яка знаходиться в електричному зв'язку з вивідною стінкою або контактує з нею). Згідно з деякими варіантами

35 здійснення частина вивідної стінки 312, що знаходиться в контакті з виводом 308, містить мідь. В цих варіантах здійснення вивідна стінка може бути отримана з титану і містити мідну пластину для контакту та електричного зв'язку з виводом, отриманим з міді, з вивідною стінкою провідного чашоподібного елемента.

Вузол виводів також містить вивідну кінцеву пластину 302 з внутрішньою та зовнішньою

40 поверхнями 318, 316, які, щонайменше, по суті знаходяться в одній площині з вивідною стінкою та приєднані до кромки зовнішньої поверхні 316. Вивідна кінцева пластина 302 може бути отримана з включенням будь-якої з ознак, що присутні в біполярному пластинчатому електроді, включаючи, окрім іншого, титановий матеріал, який покритий карбідом титану, наскрізні отвори, шершаву внутрішню поверхню або подібні. Кромка чашоподібного елемента з'єднується з

45 вивідною кінцевою пластиною 302 так, що кромка приблизно відцентрована відносно електрохімічно активної області 322 вивідної кінцевої пластини. Згідно з деякими варіантами здійснення електрохімічно активна область 322 відповідає області, що проходить між внутрішньою та зовнішньою поверхнями вивідної кінцевої пластини, що знаходиться в хімічному або електричному зв'язку з сусіднім біполярним електродом при циклах заряду та розряду

50 гальванічного елемента або акумуляторної батареї. В цих варіантах здійснення електрохімічно активна область для вивідної кінцевої пластини, зв'язана з негативним катодним виводом акумулятора, відповідає або визначена площею, що охоплена катодним вузлом, розташованим на внутрішній поверхні вивідної кінцевої пластини (наприклад, вивідної кінцевої пластини катода). Електрохімічно активна область для вивідної кінцевої пластини, зв'язаної з позитивним

55 анодним виводом акумулятора, може відповідати площі на її внутрішній поверхні, яка знаходиться навпроти катодного вузла, розташованого на передній поверхні сусіднього біполярного пластинчатого електрода та утворює шар металічного цинку при заряді акумулятора (вивідного анодного вузла). Згідно з деякими варіантами здійснення, щонайменше, частина внутрішньої поверхні (наприклад, щонайменше, хімічно активна область) вивідної

60 кінцевої пластини вивідного анодного вузла являє собою шершаву поверхню.

На фіг. 14 забезпечений вид зверху вивідної кінцевої пластини, що показує електрохімічно активну область вивідної кінцевої пластини, що містить першу площу 326 поверхні, обмежену заштрихованим еліпсом 306, який відповідає зовнішньому діаметру кромки, та іншу другу площу 324 поверхні, визначену зовнішнім діаметром кромки 306 та зовнішніми кромками електрохімічно активної області 322. Провідний чашоподібний елемент 310 видалений для ясності на фіг. 14 так, щоб можна було показати першу площу поверхні. Таким чином, перша площа поверхні обмежена кромкою, коли провідний чашоподібний елемент з'єднаний з зовнішньою поверхнею вивідної кінцевої пластини. Перша 326 та друга 324 площі поверхні по суті рівні.

Згідно з деякими варіантами здійснення кромка по суті еліптична та визначена головною віссю A_{MAJ} та малою віссю A_{MIN} , що перпендикулярна головній осі, причому головна ось та мала ось перетинаються в центрі кромки, а також центрі електрохімічно активної області. При використанні в даному документі по суті еліптична кромка відноситься до кромки по суті з прямокутною формою з закругленими або іншим чином вигнутими та округленими кутами. Згідно з деякими варіантами здійснення кромка по суті прямокутна. На фіг. 15 представлений перетин, який взятий по лінії 15—15 фіг. 13, що показує головний радіус R_{MAJ} кромки, який по суті є рівним першій відстані $D1$, що проходить по головній осі від зовнішнього периметра кромки до зовнішньої кромки електрохімічно активної області, яка паралельна малій осі; та фіг. 13 показує малий радіус R_{MIN} кромки, який по суті є рівним другій відстані $D2$, що проходить по малій осі від зовнішнього периметра кромки до зовнішньої кромки електрохімічно активної області, яка паралельна головній осі.

Згідно з деякими варіантами здійснення кромка визначає отвір внутрішньої області 330, яка визначена внутрішніми поверхнями вивідної стінки та бокової стінки та зовнішньою поверхнею вивідної кінцевої пластини, що обмежує отвір внутрішньої області при з'єднанні з кромкою.

Згідно з деякими варіантами здійснення кромка відцентрована в електрохімічно активній області кінцевої пластини. Згідно з деякими варіантами здійснення кромка по суті кругла або по суті еліптична.

Згідно з деякими варіантами здійснення бокова стінка є перпендикулярною або є по суті перпендикулярною вивідній стінці та кромці. В інших варіантах здійснення бокова стінка проходить радіально назовні від вивідної стінки до кромки.

Згідно з деякими варіантами здійснення кромка по суті кругла. Наприклад, фіг. 16 забезпечує вид зверху в перспективі вузла виводів, що містить провідний чашоподібний елемент, який містить вивідну стінку, бокову стінку та по суті круглу кромку 306', яка відділена від вивідної стінки боковою стінкою. В цих варіантах здійснення радіус $R1$ кромки по суті є рівним відстані $D3$ між зовнішніми кромками електрохімічно активної області 322 та зовнішнім периметром кромки.

Посилаючись на фіг. 17, представлений перетин, який взятий по лінії 17—17 фіг. 13, що показує вузол виводів, який містить провідний чашоподібний елемент, вивідну кінцеву пластину, необов'язково рамний елемент 114 та біполярний електрод, який безпосередньо прилягає до вузла виводів, причому біполярний електрод містить катодний вузол 202 та біполярний пластинчатий електрод 208. Посилаючись на фіг. 17 та 23, згідно з деякими варіантами здійснення рамний елемент 114 містить першу сторону 614 та другу сторону 616, причому перша сторона є протилежною та приймає внутрішню поверхню 318 вивідної кінцевої пластини 302 на стороні, протилежній провідному чашоподібному елементу 312. В деяких з цих варіантів здійснення друга сторона рами знаходиться навпроти катодного вузла 202 біполярного електрода, і біполярний електрод містить біполярний пластинчатий електрод 208, який містить передню поверхню 212, прикріплену до другої сторони 616 рами; та катодний вузол 202, розташований на передній поверхні біполярного пластинчатого електрода, причому катодний вузол поміщений між передньою поверхнею біполярного пластинчатого електрода та внутрішньою поверхнею вивідної кінцевої пластини. Згідно з деякими варіантами здійснення електрохімічно активна область 322, розташована на внутрішній поверхні вивідної кінцевої пластини, знаходиться навпроти катодного вузла, розташованого на передній поверхні біполярного пластинчатого електрода, та має розмір та форму, які по суті є аналогічними розміру та формі катодного вузла. Більш детально обговорювалося з посиланням на фіг. 3 та 4В, що катодний вузол 202 містить катодну клітку 216, розділювач 222 та вуглецевий матеріал 224, який знаходиться на передній поверхні 212, 212' біполярного пластинчатого електрода.

Згідно з деякими варіантами здійснення вузол виводів являє собою вивідний катодний вузол, причому вивідний катодний вузол містить вивідну кінцеву пластину 302 з електрохімічно активною областю, провідний чашоподібний елемент, такий як будь-який з чашоподібних елементів, описаних в даному документі, розташований на зовнішній поверхні вивідної кінцевої

пластини та практично відцентрований в електрохімічно активній області, та катодний вузол, такий як будь-який з катодних вузлів, описаних в даному документі, розташований на внутрішній поверхні вивідної кінцевої пластини.

Згідно з деякими варіантами здійснення вузол виводів містить вивідний анодний вузол, причому вивідний анодний вузол містить вивідну кінцеву пластину з електрохімічно активною областю, провідний чашоподібний елемент, такий як будь-який з чашоподібних елементів, описаних в даному документі, розташований на зовнішній поверхні вивідної кінцевої пластини та практично відцентрований в електрохімічно активній області, та причому вивідний анодний вузол не має катодного вузла.

Згідно з деякими варіантами здійснення кромка провідного чашоподібного елемента прикріплена до зовнішньої поверхні вивідної кінцевої пластини зварним швом або клейким матеріалом. В деяких випадках клейкий матеріал є електропровідним. Приклади придатних електропровідних клейких матеріалів включають заповнені графітом клейкі матеріали (наприклад, заповнена графітом епоксидна смола, заповнений графітом силікон, заповнений графітом еластомер або будь-яка їх комбінація), заповнені нікелем клейкі матеріали (наприклад, заповнена нікелем епоксидна смола), заповнені сріблом клейкі матеріали (наприклад, заповнена сріблом епоксидна смола), заповнені міддю клейкі матеріали (наприклад, заповнена міддю епоксидна смола), будь-яка їх комбінація або подібне.

Згідно з деякими варіантами здійснення провідний чашоподібний елемент складається щонайменше з одного зі сплаву міді, міді/титанового покриття, алюмінію та електропровідної кераміки. Наприклад, внутрішні поверхні вивідної стінки та бокової стінки містять мідь. В інших випадках зовнішні поверхні вивідної стінки та бокової стінки містять щонайменше одне з міді, титану та електропровідної кераміки.

Згідно з деякими варіантами здійснення щонайменше одне з провідного чашоподібного елемента або вивідної кінцевої пластини містить титан. Згідно з деякими варіантами здійснення щонайменше одне з провідного чашоподібного елемента або вивідної кінцевої пластини містить титановий матеріал, покритий карбідом титану.

Згідно з деякими варіантами здійснення провідний чашоподібний елемент містить перший метал, а кінцева пластина містить другий метал.

Згідно з деякими варіантами здійснення кромка містить фланець 328 (фіг. 15), що проходить радіально назовні від бокової стінки.

Посилаючись знову на фіг. 15, електричні властивості типового вузла виводів для гальванічного елемента на основі галогеніду цинку або акумуляторної батареї при їх роботі (наприклад, заряді або розряді) узагальнені згідно наступним виразами:

$$V_A \approx V_E \approx V_C \text{ вир. 1}$$

$$V_D \approx V_B \text{ вир. 2}$$

$$V_F \approx V_G \text{ вир. 3}$$

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

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

В та D визначають дві точки електричного контакту між кромкою чашоподібного елемента та першою поверхнею біполярної кінцевої пластини. Н являє собою центр інверсії симетрії для провідного чашоподібного елемента, а С являє собою накладення Н на першу поверхню біполярної кінцевої пластини так, що лінія СН, що проходить вздовж малої осі A_{\min} та яка поєднує С та Н, є перпендикулярною першій поверхні кінцевої пластини. F та G визначають з'єднання, де сходяться вивідна стінка 312 та бокова стінка 304, а А та Е визначають протилежні зовнішні кромки електрохімічно активної області 322.

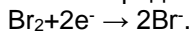
Заряд на А, V_A , практично є рівним зарядам на Е, V_E , та С, V_C . Заряд на D, V_D , практично є рівним заряду на В, V_B . Заряд на F, V_F , практично є рівним заряду на G, V_G . Різниця електричних потенціалів або напруга від G до D, ΔV_{G-D} , практично дорівнює напрузі від F до B, ΔV_{F-B} , напруга від H до G, ΔV_{H-G} практично дорівнює напрузі від F до H, ΔV_{F-H} , а ΔV_{G-D} та ΔV_{F-B} по суті більші, ніж ΔV_{H-G} та ΔV_{F-H} . Та напруги ΔV_{G-D} та ΔV_{F-B} по суті більші, ніж напруги від B до C, ΔV_{B-C} , та від D до C, ΔV_{D-C} .

Оскільки напруги від G до D та від F до B, тобто ΔV_{G-D} та ΔV_{F-B} , по суті більші, ніж напруга від H до G та від F до H, тобто ΔV_{H-G} та ΔV_{F-H} , струм, що віддається виводом вузла виводів даного винаходу, по суті більш рівномірний, ніж струм розряду від звичайного біполярного акумулятора з виводом, безпосередньо прикріпленим до кінцевої пластини.

3. Електроліт на основі галогеніду цинку

В гальванічних елементах та акумуляторних батареях даного винаходу водний електроліт, тобто електроліт на основі галогеніду цинку, знаходиться між внутрішньою поверхнею вивідної кінцевої пластини, катодним вузлом, передньою поверхнею біполярного електрода та, якщо є,

внутрішніми поверхнями рами. В цих варіантах здійснення аніони броміду на поверхні катодної клітки катодного вузла, яка піддається дії електроліту, окиснюється до бром, коли гальванічний елемент або акумуляторна батарея заряджається. Навпаки, при розряді бром відновлюється до аніонів броміду. Перетворення між бромом та аніонами броміду 232 на катодній клітці катодного вузла або поряд з нею можна виразити наступним чином:



Даний винахід забезпечує водний електроліт, який є придатним в проточних або непроточних (тобто статичних) гальванічних елементах на основі галогеніду цинку, що перезаряджаються, або акумуляторних батареях. В цих елементах або акумуляторних батареях бромід цинку, хлорид цинку або будь-яка їх комбінація, що знаходиться в електроліті, виступає в якості електрохімічно активного матеріалу.

Один аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі броміду цинку, що містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl та один або декілька засобів на основі четвертинного амонію, причому електроліт містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % (наприклад, від приблизно 6 мас. % до приблизно 10 мас. %) броміду калію (KBr). Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 8 мас. % до приблизно 12 мас. % броміду калію (KBr).

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % (наприклад, від приблизно 6 мас. % до приблизно 10 мас. %) хлориду калію (KCl). Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 8 мас. % до приблизно 14 мас. % хлориду калію (KCl). Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 11 мас. % до приблизно 14 мас. % хлориду калію (KCl).

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % (наприклад, від приблизно 1 мас. % до приблизно 7,5 мас. %) гліму. В деяких прикладах глім містить моноглім, диглім, триглім, тетраглім, пентаглім, гексаглім або будь-яку їх комбінацію. Наприклад, глім включає тетраглім. В інших прикладах електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % тетрагліму.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % (наприклад, від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 1 мас. %) ефіру. Згідно з деякими варіантами здійснення ефір являє собою краун-ефір, DME-PEG, диметиловий ефір або будь-яку їх комбінацію. В додатковому варіанті здійснення ефір являє собою краун-ефір.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 2,5 мас. % (наприклад, від приблизно 1 мас. % до приблизно 2,25 мас. %) DME-PEG або диметилового ефіру. В деяких прикладах DME-PEG має середньомасову молекулярну масу (наприклад, середньочисельну молекулярну масу M_n) від приблизно 350 а.о.м. до приблизно 3000 а.о.м. В інших прикладах DME-PEG має середньомасову молекулярну масу від приблизно 1200 а.о.м. до приблизно 3000 а.о.м. І в деяких прикладах електроліт також містить від приблизно 5 мас. % до приблизно 10 мас. % DME-PEG, причому DME-PEG має середньомасову молекулярну масу (наприклад, середньочисельну молекулярну масу M_n) від приблизно 1500 а.о.м. до приблизно 2500 а.о.м. (наприклад, приблизно 2000 а.о.м.).

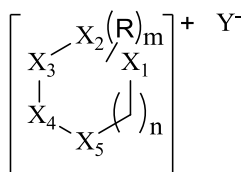
Згідно з деякими варіантами здійснення ефір являє собою краун-ефір. Наприклад, краун-ефір являє собою 18-краун-6. Наприклад, краун-ефір являє собою 15-краун-5. Наприклад, краун-ефір являє собою 12-краун-4.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 1,0 мас. % спирту, причому спирт є по суті таким, що змішується з водою. Наприклад, спирт включає C_{1-4} спирт. В інших прикладах спирт включає метанол, етанол, 1-пропанол (тобто н-пропанол), 2-пропанол (тобто ізопропанол), 1-бутанол (тобто н-бутанол), втор-бутанол, ізобутанол, трет-бутанол, 1-пентанол або будь-яку їх комбінацію. А в деяких прикладах електроліт також містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % трет-бутанолу.

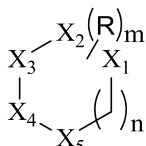
Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 5 мас. % (наприклад, від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 4 мас. %) C_{1-10} гліколю. В деяких прикладах електроліт також містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 5 мас. % (наприклад, від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 4 мас. %) заміщеного етиленгліколю або заміщеного пропіленгліколю. В деяких прикладах гліколь включає

етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,3-бутиленгліколь, 1,4-бутиленгліколь, неопентилгліколь, гексангліколь або будь-яку їх комбінацію. А в деяких прикладах електроліт також містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 2,5 мас. % неопентилгліколю.

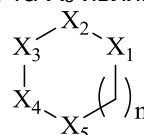
- 5 Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію являють собою сіль формули I



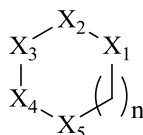
Формула I,
де



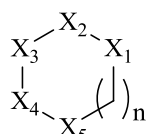
- 10 кожний з X_1 , X_2 , X_3 , X_4 та X_5 незалежно обраний з вуглецю, кисню та азоту за умови, що щонайменше один з X_1 , X_2 , X_3 , X_4 та X_5 являє собою азот;
кожний R незалежно являє собою водень, алкіл, циклоалкіл, арил, арилалкіл, гетероциклоалкіл або гетероарил, причому кожний R незалежно та необов'язково заміщений галогеном, -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, або гетероциклоалкілом, або алкілом, необов'язково заміщеним 1-3 Q₃ замісниками;
15 кожний Q₂ незалежно являє собою водень, алкіл, циклоалкіл, арил, арилалкіл, гетероциклоалкіл або гетероарил, кожний необов'язково заміщений 1-3 Q₃ замісниками;
кожний Q₃ незалежно являє собою галоген, оксо, CN, NO₂, CF₃, OCF₃, OH, -S(O)_z(C₁₋₆алкіл), -N(C₁₋₆алкіл)₂, -COO(C₁₋₆алкіл), -C(O)(C₁₋₆алкіл), -O(C₁₋₆алкіл) або C₁₋₆алкіл, необов'язково заміщений 1-3 замісниками, обраними з галогену, оксо, -CN, -NO₂, -CF₃, -OCF₃, -OH, -SH, -S(O)_zH, -NH₂ або -COOH;
20 m дорівнює 0, 1, 2, 3, 4 або 5;
n дорівнює 0, 1 або 2; та
25 Y являє собою аніон.
В одному варіанті здійснення один або два з X_1 , X_2 , X_3 , X_4 та X_5 являють собою азот, а інші - вуглець. В ще одному варіанті здійснення один з X_1 , X_2 , X_3 , X_4 та X_5 являє собою азот, а інші - вуглець. В ще одному варіанті здійснення два з X_1 , X_2 , X_3 , X_4 та X_5 являють собою азот, а інші -

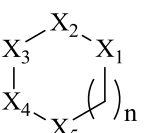


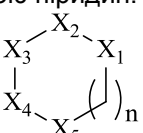
- 30 вуглець. В ще одному додатковому варіанті здійснення обраний з піридину, піримідину, піразину, піперазину, піперидину, морфоліну, 1,3-оксазину, 1,2-оксазину, піролідину, піролу, піразолу, імідазолу, оксазолу, ізоксазолу, 1,2,3-оксадіазолу, 1,3,4-оксадіазолу, 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, 1,2,3,4-оксатриазолу, 1,2,3,5-оксатриазолу, 1,2,4,5-оксатриазолу та тетразолу.

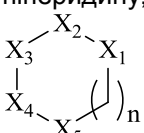


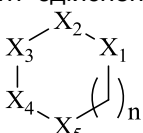
- 35 В одному варіанті здійснення обраний з піридину, піримідину, піразину, піперазину, піперидину, морфоліну, 1,3-оксазину та 1,2-оксазину. В одному варіанті

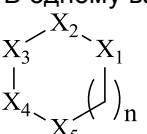
здійснення  обраний з піридину, піримідину та піразину. В ще одному варіанті

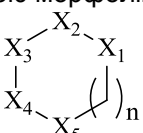
здійснення  являє собою піридин.

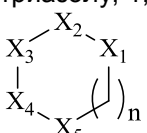
В одному варіанті здійснення  обраний з піперидину, морфоліну, 1,3-оксазину

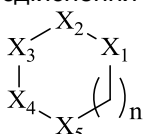
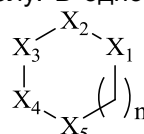
та 1,2-оксазину. В ще одному варіанті здійснення  обраний з піперидину та

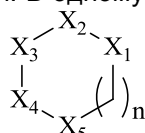
5 морфоліну. В одному варіанті здійснення  являє собою піперидин. В одному варіанті

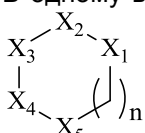
здійснення  являє собою морфолін.

В одному варіанті здійснення  обраний з піролідину, піролу, піразолу, імідазолу, оксазолу, ізоксазолу, 1,2,3-оксадіазолу, 1,3,4-оксадіазолу, 1,2,3-триазолу, 1,2,4-триазолу, 1,2,3,4-оксатриазолу, 1,2,3,5-оксатриазолу, 1,2,4,5-оксатриазолу та тетразолу. В іншому варіанті

10 здійснення  обраний з піролу, піразолу та імідазолу. В одному варіанті здійснення

 являє собою пірол. В одному варіанті здійснення  являє собою піразол.

В одному варіанті здійснення  являє собою імідазол. В одному варіанті здійснення

 являє собою піролідин.

В одному варіанті здійснення n дорівнює 1. В іншому варіанті здійснення n дорівнює 0.

15 В одному варіанті здійснення кожний R незалежно являє собою алкіл або циклоалкіл, причому кожний R незалежно та необов'язково заміщений галогеном, -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, або гетероциклоалкілом, або алкілом, необов'язково заміщеним 1-3 Q₃ замісниками. В іншому варіанті здійснення кожний R незалежно

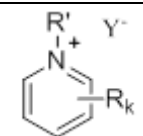
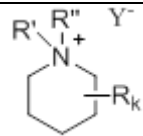
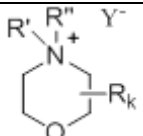
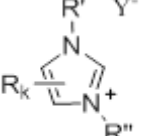
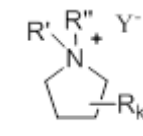
являє собою алкіл або циклоалкіл, причому кожний R незалежно та необов'язково заміщений галогеном, гетероциклоалкілом, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂ або -C(O)N(Q₂)₂. В ще одному варіанті здійснення кожний R являє собою алкіл, який незалежно та необов'язково заміщений галогеном, гетероциклоалкілом, -CN, -NO₂, -OQ₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂ або -C(O)N(Q₂)₂. В ще одному додатковому варіанті здійснення кожний R являє собою алкіл, який незалежно та необов'язково заміщений галогеном, гетероциклоалкілом, -CN, -NO₂, -N(Q₂)₂ або -C(O)N(Q₂)₂. В ще одному додатковому варіанті здійснення кожний R являє собою алкіл, який незалежно та необов'язково заміщений галогеном або гетероциклоалкілом.

В іншому варіанті здійснення кожний R являє собою алкіл, який заміщений гетероциклоалкілом. В ще одному варіанті здійснення R являє собою алкіл, який заміщений піролідином. В ще одному варіанті здійснення R являє собою пропіл, який заміщений гетероциклоалкілом. В ще одному варіанті здійснення R являє собою пропіл, який заміщений піролідином.

В одному варіанті здійснення кожний R являє собою незаміщений алкіл. В іншому варіанті здійснення R обраний з метилу, етилу, пропілу, ізопропілу, бутилу, ізобутилу, втор-бутилу, трет-бутилу, пентилу, гексилу, гептилу, 2-етилгексилу, октилу, нонілу, децилу, додецилу та цетилу. В одному варіанті здійснення R обраний з метилу, етилу, пропілу, бутилу, пентилу, гексилу, гептилу, октилу, нонілу, децилу, додецилу та цетилу. В одному варіанті здійснення R являє собою метил. В одному варіанті здійснення R являє собою етил. В одному варіанті здійснення R являє собою пропіл. В одному варіанті здійснення R являє собою бутіл. В одному варіанті здійснення R являє собою пентил. В одному варіанті здійснення R являє собою гексил. В одному варіанті здійснення R являє собою гептил. В одному варіанті здійснення R являє собою октил. В одному варіанті здійснення R являє собою додецил. В одному варіанті здійснення R являє собою ноніл. В одному варіанті здійснення R являє собою децил. В одному варіанті здійснення R являє собою додецил. В одному варіанті здійснення R являє собою цетил.

В одному варіанті здійснення Y являє собою аніон, обраний з фториду, хлориду, броміду, йодиду, арсенату, фосфату, арсеніту, гідрофосфату, дигідрофосфату, сульфату, нітрату, гідросульфату, нітриту, тіосульфату, сульфіту, перхлорату, йодату, хлорату, бромату, хлориту, гіпохлориту, гіпоброміту, карбонату, хромату, гідрокарбонату (бікарбонату), дихромату, ацетату, форміату, ціаниду, аміду, ціанату, пероксиду, тіоціанату, оксалату, гідроксиду та перманганату. В ще одному варіанті здійснення Y являє собою одновалентний аніон, обраний з фториду, хлориду, броміду, йодиду, дигідрофосфату, нітрату, перхлорату, гіпохлориту, гідрокарбонату (бікарбонату), ацетату, форміату, ціаніду та гідроксиду. В ще одному додатковому варіанті здійснення Y являє собою двовалентний аніон, обраний з гідрофосфату, сульфату та карбонату. В ще одному варіанті здійснення Y обраний з фториду, хлориду, броміду та йодиду. В одному варіанті здійснення Y являє собою хлорид. В одному варіанті здійснення Y являє собою бромід. В одному варіанті здійснення Y являє собою йодид.

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію являють собою сіль формули Ia, формули Ib, формули Ic, формули Id або формули Ie

 <p>Формула Ia</p>	 <p>Формула Ib</p>	 <p>Формула Ic</p>
 <p>Формула Id</p>	 <p>Формула Ie</p>	

де

кожний R, R' та R'' незалежно являє собою водень, алкіл, циклоалкіл, арил, арилалкіл, гетероциклоалкіл або гетероарил, причому кожний R, R' та R'' незалежно та необов'язково заміщений галогеном, -CN, -NO₂, -OQ₂, -S(O)₂Q₂, -S(O)₂N(Q₂)₂, -N(Q₂)₂, -C(O)OQ₂, -C(O)Q₂, -C(O)N(Q₂)₂, -C(O)N(Q₂)(OQ₂), -N(Q₂)C(O)Q₂, -N(Q₂)C(O)N(Q₂)₂, -N(Q₂)C(O)OQ₂, -N(Q₂)S(O)₂Q₂, або гетероциклоалкілом, або алкілом, необов'язково заміщеним 1-3 Q₃ замісниками;

кожний Q_2 незалежно являє собою водень, алкіл, циклоалкіл, арил, арилалкіл, гетероциклоалкіл або гетероарил, кожний необов'язково заміщений 1-3 Q_3 замісниками;

кожний Q_3 незалежно являє собою галоген, оксо, CN , NO_2 , CF_3 , OCF_3 , OH , додатково містить $-S(O)_z(C_{1-6}алкіл)$, $-N(C_{1-6}алкіл)_2$, $-COO(C_{1-6}алкіл)$, $-C(O)(C_{1-6}алкіл)$, додатково містить $-O(C_{1-6}алкіл)$ або $C_{1-6}алкіл$, необов'язково заміщений 1-3 замісниками, обраними з галогену, оксо, $-CN$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-OCF_3$, $-OH$, $-SH$, $-S(O)_zH$, $-NH_2$ або $-COOH$;

k дорівнює 0, 1 або 2; та

Y являє собою аніон.

Згідно з деякими варіантами здійснення формул Ia-Ie кожний R , R'' та R''' незалежно являє собою алкіл або циклоалкіл, причому кожний R , R'' та R''' незалежно та необов'язково заміщений галогеном, $-CN$, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-S(O)_zQ_2$, $-S(O)_zN(Q_2)_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$, $-C(O)N(Q_2)_2$, $-C(O)N(Q_2)(OQ_2)$, $-N(Q_2)C(O)Q_2$, $-N(Q_2)C(O)N(Q_2)_2$, $-N(Q_2)C(O)OQ_2$, $-N(Q_2)S(O)_zQ_2$, або гетероциклоалкілом, або алкілом, необов'язково заміщений 1-3 Q_3 замісниками. В іншому варіанті здійснення кожний R , R'' та R''' незалежно являє собою алкіл або циклоалкіл, причому кожний R , R'' та R''' незалежно та необов'язково заміщений галогеном, гетероциклоалкілом, $-CN$, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$ або $-C(O)N(Q_2)_2$. В ще одному варіанті здійснення кожний R , R'' та R''' незалежно являє собою алкіл, який незалежно та необов'язково заміщений галогеном, гетероциклоалкілом, $-CN$, $-NO_2$, $-OQ_2$, $-N(Q_2)_2$, $-C(O)OQ_2$, $-C(O)Q_2$ або $-C(O)N(Q_2)_2$. В ще одному додатковому варіанті здійснення кожний R , R'' та R''' незалежно являє собою алкіл, який незалежно та необов'язково заміщений галогеном, гетероциклоалкілом, $-CN$, $-NO_2$, $-N(Q_2)_2$ або $-C(O)N(Q_2)_2$.

В одному варіанті здійснення кожний R , R'' та R''' являє собою незаміщений алкіл. В іншому варіанті здійснення кожний R , R'' та R''' незалежно обраний з метилу, етилу, пропілу, ізопропілу, бутилу, ізобутилу, втор-бутилу, трет-бутилу, пентилу, гексилу, гептилу, 2-етилгексилу, октилу, нонілу, децилу, додецилу та цетилу. В одному варіанті здійснення кожний R , R'' та R''' незалежно обраний з метилу, етилу, пропілу, бутилу, пентилу, гексилу, гептилу, октилу, нонілу, децилу, додецилу та цетилу.

В деяких варіантах здійснення формул Ia-Ie Y обраний з фториду, хлориду, броміду, йодиду, арсенату, фосфату, арсеніту, гідрофосфату, дигідрофосфату, сульфату, нітрату, гідросульфату, нітриту, тіосульфату, сульфіту, перхлорату, йодату, хлорату, бромату, хлориту, гіпохлориту, гіпоброміту, карбонату, хромату, гідрокарбонату (бікарбонату), дихромату, ацетату, форміату, ціаниду, аміді, ціанату, пероксиду, тіоціанату, оксалату, гідроксиду та перманганату. В ще одному варіанті здійснення Y являє собою одновалентний аніон, обраний з фториду, хлориду, броміду, йодиду, дигідрофосфату, нітрату, перхлорату, гіпохлориту, гідрокарбонату (бікарбонату), ацетату, форміату, ціаниду та гідроксиду. В ще одному додатковому варіанті здійснення Y обраний з двовалентного аніона, обраного з гідрофосфату, сульфату та карбонату. В ще одному варіанті здійснення Y являє собою хлорид. В одному варіанті здійснення Y являє собою бромід. В одному варіанті здійснення Y являє собою йодид.

Згідно з деякими варіантами здійснення формул Ia-Ie k дорівнює 0 або 1. В ще одному варіанті здійснення k дорівнює 0. В ще одному додатковому варіанті здійснення k дорівнює 1.

Згідно з деякими варіантами здійснення формули Ia кожний R та R'' незалежно обраний з метилу, етилу, бутилу та гексилу. В ще одному варіанті здійснення k дорівнює 1; R''' обраний з етилу, бутилу та гексилу; а R являє собою метил. В іншому додатковому варіанті здійснення k дорівнює 0; а R''' обраний з етилу, бутилу та гексилу.

В одному варіанті здійснення сіль формули Ia обрана з броміду 1-етил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, броміду 1-бутил-4-метилпіридинію та броміду 1-гексилпіридинію.

Згідно з деякими варіантами здійснення формули Ib кожний R , R'' та R''' незалежно обраний з метилу та пропілу.

В одному варіанті здійснення сіль формули Ib являє собою бромід 1-метил-1-пропілпіперидинію.

Згідно з деякими варіантами здійснення формули Ic кожний R , R'' та R''' незалежно обраний з метилу, етилу та бутилу. В ще одному варіанті здійснення k дорівнює 0.

В одному варіанті здійснення сіль формули Ic обрана з броміду N-метил-N-етилморфолінію та броміду N-метил-N-бутилморфолінію.

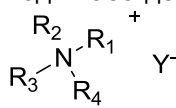
Згідно з деякими варіантами здійснення формули Id кожний R , R'' та R''' незалежно обраний з метилу, етилу, бутилу, гексилу, октилу та децилу. В ще одному варіанті здійснення k дорівнює 1, а R являє собою метил.

В одному варіанті здійснення сіль формули Id обрана з броміду 1-етил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-3-метилімідазолію, броміду 1-етил-2,3-диметилімідазолію, броміду 1-децил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-2,3-диметилімідазолію, броміду 1-метил-3-октилімідазолію та броміду 1-метил-3-гексилімідазолію.

Згідно з деякими варіантами здійснення формули Ie кожний R, R' та R'' незалежно обраний з метилу, етилу, пропілу, бутилу, пентилу та гексилу. В іншому варіанті здійснення k дорівнює 0, а кожний R' та R'' незалежно являє собою алкіл, який необов'язково заміщений гетероциклоалкілом або галогеном. В ще одному варіанті здійснення k дорівнює 0, а кожний R' та R'' незалежно обраний з метилу, етилу, пропілу, бутилу, пентилу, гексилу, 2-хлоретилу або 3-(N-метилпіролідинію)пропілу.

В одному варіанті здійснення сіль формули Ie обрана з броміду N-метил-N-етилпіролідинію, броміду N-етил-N-пропілпіролідинію, броміду N-пропіл-N-бутилпіролідинію, броміду N-метил-N-бутилпіролідинію, броміду N-етил-N-(2-хлоретил)піролідинію, броміду N-метил-N-гексилпіролідинію, броміду N-метил-N-пентилпіролідинію, броміду N-етил-N-пентилпіролідинію, броміду N-етил-N-бутилпіролідинію, броміду N-бутил-N-пентилпіролідинію, броміду N-метил-N-пропілпіролідинію, диброміду триметиленбіс(N-метилпіролідинію) та броміду N-пропіл-N-пентилпіролідинію.

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного



амонію містять засіб з хімічною формулою $\begin{array}{c} R_2 \quad R_1^+ \\ | \quad | \\ R_3 - N - R_4 \\ | \\ Y^- \end{array}$, де кожний R₁, R₂, R₃ та R₄ незалежно являє собою водень або алکیلну групу, а Y являє собою аніон, як визначено в даному документі. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять галогеніди амонію (наприклад, NH₄Br, NH₄Cl або будь-яку їх комбінацію); галогеніди тетраалкіламонію (наприклад, бромід тетраметиламонію, хлорид тетраметиламонію, бромід тетраетиламонію, хлорид тетраетиламонію, їх комбінації або подібне), гетероциклічні галогеніди амонію (наприклад, галогенід N-метил-N-етилпіролідинію, галогенід N-етил-N-метилпіролідинію, їх комбінації або подібне), або будь-яку їх комбінацію. Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з хлориду амонію, броміду амонію, броміду тетраетиламонію, броміду триметилпропіламонію, броміду N-метил-N-етилморфолінію, броміду N-етил-N-метилморфолінію, броміду N-метил-N-бутилморфолінію, броміду N-метил-N-етилпіролідинію, броміду N, N, N-триетил-N-пропіламонію, броміду N-етил-N-пропілпіролідинію, броміду N-пропіл-N-бутилпіролідинію, броміду N-метил-N-бутилпіролідинію, броміду N-етил-N-(2-хлоретил)піролідинію, броміду N-метил-N-гексилпіролідинію, броміду N-метил-N-пентилпіролідинію, броміду N-етил-N-пентилпіролідинію, броміду N-етил-N-бутилпіролідинію, диброміду триметиленбіс(N-метилпіролідинію), броміду N-бутил-N-пентилпіролідинію, броміду N-метил-N-пропілпіролідинію, броміду N-пропіл-N-пентилпіролідинію та будь-якої їх комбінації. В деяких прикладах електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію. В деяких прикладах електроліт містить від приблизно 3 мас. % до приблизно 7 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію. Та згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід N-метил-N-етилморфолінію. В інших прикладах електроліт містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 1,25 мас. % броміду N-метил-N-етилморфолінію. І в деяких прикладах один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід тетраетиламонію, бромід триметилпропіламонію або будь-яку їх комбінацію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % броміду тетраетиламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з комплексоутворюючого засобу на основі броміду амонію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду імідазолію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду піролідинію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду піридинію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду фосфонію та комплексоутворюючого засобу на основі броміду морфолінію.

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з броміду (TEA) тетраетиламонію, броміду (MEM) N-етил-N-метилморфолінію, броміду триметилпропіламонію, броміду 1-етил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-1-метилпіролідинію, броміду 1-етил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-метил-1-пропілпіридинію,

броміду додецилтриметиламонію, броміду 1-етил-2,3-диметилімідазолію, броміду 1-децил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-2,3-диметилімідазолію, броміду 1-метил-3-октилімідазолію, броміду 1-метил-3-гексилімідазолію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, броміду 1-бутил-4-метилпіридинію, броміду 1-гексилпіридинію, броміду тетраетилфосфонію, броміду 1-метил-1-пропілпіролідінію, броміду гексилтриметиламонію та броміду цетилтриетиламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід 1-етил-3-метилпіридинію, бромід 1-етил-2-метилпіридинію, бромід 1-бутил-3-метилпіридинію або бромід 1-бутил-1-метилпіролідінію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % (наприклад, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 4 мас. %) броміду 1-етил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-1-метилморфолінію або броміду 1-бутил-1-метилпіролідінію.

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід цетилтриетиламонію (CTAB). Наприклад, електроліт містить від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 1 мас. % (наприклад, від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,5 мас. %) броміду цетилтриетиламонію (CTAB).

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід тетраетиламонію, бромід триметилпропіламонію або будь-яку їх комбінацію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 6 мас. % (наприклад, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 5 мас. %) броміду тетраетиламонію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % (наприклад, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 3,5 мас. %) броміду триметилпропіламонію.

Без обмеження будь-якою теорією вважається, що засоби на основі четвертинного амонію підвищують електрохімію шляхом створення ефекту плавучості з комплексами броміду, утвореними з засобами на основі четвертинного амонію. Оскільки іони броміду в електроліті псевдополімеризуються, вони стають тяжчими та тонуть на дно об'єму електроліту, знижуючи кінетику в елементі. Засоби на основі четвертинного амонію, які створюють ефект плавучості, допомагають зменшувати цю проблему, підіймаючи псевдополімеризовані іони броміду з дна в об'єм електроліту, та підвищуючи кінетику в елементі.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить менше 1 мас. % однієї або декількох добавок, обраних з Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, Fe або будь-якої їх комбінації. Наприклад, електроліт містить менше 1 мас. % Sn та In.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 50 мас. % води. Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 35 мас. % до приблизно 45 мас. % води. В деяких прикладах воду демінералізують, поки її спротив не стане більшим ніж приблизно 8 МОм·см (наприклад, приблизно 10 МОм·см або більше або більше ніж приблизно 10 МОм·см).

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить достатньо HBr для надання електроліту pH від приблизно 2 до приблизно 4 (від приблизно 2,5 до приблизно 3,5).

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % (наприклад, від приблизно 0,3 мас. % до приблизно 1 мас. %) оцтової кислоти. В альтернативних варіантах здійснення електроліт містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти, ацетату натрію, ацетату калію або будь-якої їх комбінації.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % (наприклад, від приблизно 3 мас. % до приблизно 5 мас. %) моногідрату лимонної кислоти. Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % (наприклад, від приблизно 3 мас. % до приблизно 5 мас. %) моногідрату дигідроцитрату калію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % (наприклад, від приблизно 3 мас. % до приблизно 5 мас. %) щавлевої кислоти. Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % (наприклад, від приблизно 3 мас. % до приблизно 5 мас. %) щавлевої кислоти.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт також містить добавку для стабільності. Наприклад, добавка для стабільності являє собою оцтову кислоту, ацетат натрію, щавлеву кислоту, оксалат натрію, лимонну кислоту, цитрат калію, 18-краун-6, диціандіамід, бурштинову кислоту, метансульфонат натрію, пропіонат натрію, малонат натрію, гексаноат натрію, гексафторалюмінат натрію, себацінову кислоту, трифторметансульфонат калію, ацетонітріл, пропіонітріл, іономер асқівіон, бутират натрію, меламин, себацінову кислоту, 2,2-бипіридин, додекандіову кислоту, трихлорацетат натрію, додеканову кислоту, додеканоат натрію, 15-краун-

5 або трихлороцтову кислоту. Згідно з деякими варіантами здійснення добавки підвищують електрохімічні властивості. В інших варіантах здійснення добавки не змінюють електрохімічні властивості.

Інший аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ або будь-якої їх комбінації; від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % KBr ; від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % гліму та від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію.

10 Інший аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному
гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що містить від приблизно 30 мас. % до
приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$; від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % KBr ; від приблизно
4 мас. % до приблизно 12 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % гліму та
15 від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % одного або декількох засобів на основі
четвертинного амонію.

Інший аспект даного винаходу забезпечує електроліт для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$ та від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 0,9 мас. % однієї або декількох добавок, обраних з Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn, Fe або будь-якої їх комбінації.

20 Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти та від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру.

25 Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до
приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно
5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного
або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2
мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та
30 причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід
тетраетиламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід триметилпропіламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід тетраетиламонію, бромід метилетилпіридинію та бромід цетилтриетиламонію. В ще одному варіанті здійснення бромід метилетилпіридинію являє собою бромід 1-етил-2-метилпіридинію. В ще одному варіанті здійснення бромід метилетилпіридинію являє собою бромід 1-етил-3-метилпіридинію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до 50 приблизно 40 мас. % $ZnBr_2$; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід 55 триетилпропіламонію, бромід метилетилпіридинію та бромід цетилтриетиламонію. В ще одному варіанті здійснення бромід метилетилпіридинію являє собою бромід 1-етил-2-метилпіридинію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2

мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід триетилпропіламонію, бромід 1-бутил-3-метилпіридинію та бромід цетилтриетиламонію.

5 Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід
10 тетраетиламонію, бромід 1-бутил-3-метилпіридинію та бромід цетилтриетиламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та
15 причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід тетраетиламонію, бромід 1-етил-1-метилморфолінію та бромід цетилтриетиламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % оцтової кислоти; від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру; та причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід
20 триметилпропіламонію, бромід 1-бутил-1-метилпіролідинію та бромід цетилтриетиламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід тетраетиламонію, бромід метилетилпіридинію та
25 бромід цетилтриетиламонію.

Згідно з деякими варіантами здійснення електроліт містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ; від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію; причому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід триметилпропіламонію, бромід 1-бутил-1-метилпіролідинію та бромід цетилтриетиламонію.
30

Способи отримання електроліту

Інший аспект даного винаходу забезпечує спосіб отримання електроліту для використання у вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, що передбачає змішування
40 ZnBr_2 , KBr , KCl ; води та одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % KBr ; від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію та від приблизно 25 мас. % до приблизно 45
45 мас. % води.

Альтернативно, суміш містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 ; від приблизно 8 мас. % до приблизно 12 мас. % KBr ; від приблизно 8 мас. % до приблизно 14 мас. % KCl ; від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію та від приблизно 25 мас. % до приблизно 45 мас. % води.

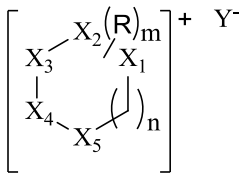
В деяких варіантах реалізації суміш містить від приблизно 32 мас. % до приблизно 36 мас. % ZnBr_2 .

В деяких варіантах реалізації суміш містить від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % (наприклад, від приблизно 6 мас. % до приблизно 10 мас. %) броміду калію (KBr). В деяких варіантах реалізації суміш містить від приблизно 8 мас. % до приблизно 12 мас. % броміду
55 калію (KBr).

В деяких варіантах реалізації суміш містить від приблизно 4 мас. % до приблизно 12 мас. % (наприклад, від приблизно 6 мас. % до приблизно 10 мас. %) хлориду калію (KCl). В деяких варіантах реалізації суміш містить від приблизно 8 мас. % до приблизно 14 мас. % хлориду калію (KCl). В деяких варіантах реалізації суміш містить від приблизно 11 мас. % до приблизно
60 14 мас. % хлориду калію (KCl).

В деяких варіантах реалізації суміш містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 43 мас. % (наприклад, від приблизно 30 мас. % до приблизно 40 мас. % або від приблизно 35 мас. % до приблизно 41 мас. %) води.

В деяких варіантах реалізації один або декілька засобів на основі четвертинного амонію являють собою сіль формули I



Формула I,

як описано в даному документі.

В деяких варіантах реалізації один або декілька четвертинних амоніїв містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з галогеніду амонію (наприклад, NH_4Br , NH_4Cl або будь-якої їх комбінації); галогеніду тетраалкіламонію (наприклад, броміду тетраметиламонію, хлориду тетраметиламонію, броміду тетраетиламонію, хлориду тетраетиламонію, їх комбінацій або подібного); гетероциклічних галогенідів амонію (наприклад, галогеніду N-метил-N-етилпіролідінію, галогеніду N-етил-N-метилпіролідінію, їх комбінації або подібного); або будь-якої їх комбінації. В інших варіантах реалізації один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з хлориду амонію, броміду тетраетиламонію, броміду триметилпропіламонію, броміду N-метил-N-етилморфолінію, броміду N-етил-N-метилморфолінію, броміду N-метил-N-бутилморфолінію, броміду N-метил-N-етилпіролідінію, броміду N, N, N-триетил-N-пропіламонію, броміду N-етил-N-пропілпіролідінію, броміду N-пропіл-N-бутилпіролідінію, броміду N-метил-N-бутилпіролідінію, броміду N-етил-N-(2-хлоретил)піролідінію, броміду N-метил-N-гексилпіролідінію, броміду N-метил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-бутилпіролідінію, диброміду триметиленбіс(N-метилпіролідінію), броміду N-бутил-N-пентилпіролідінію, броміду N-метил-N-пропілпіролідінію, броміду N-пропіл-N-пентилпіролідінію та будь-якої їх комбінації. В деяких прикладах суміш містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію. І в деяких варіантах реалізації один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід N-метил-N-етилморфолінію. В інших прикладах електроліт містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 1,25 мас. % броміду N-метил-N-етилморфолінію. І в деяких прикладах один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід тетраетиламонію, бромід триметилпропіламонію або будь-яку їх комбінацію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % броміду тетраетиламонію.

Згідно з деякими варіантами реалізації один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з комплексоутворюючого засобу на основі броміду амонію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду імідазолію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду піролідінію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду піридинію, комплексоутворюючого засобу на основі броміду фосфонію та комплексоутворюючого засобу на основі броміду морфолінію.

Згідно з деякими варіантами реалізації один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять засіб на основі четвертинного амонію, обраний з групи, що складається з броміду (TEA) тетраетиламонію, броміду (MEM) N-етил-N-метилморфолінію, броміду триметилпропіламонію, броміду 1-етил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-1-метилпіролідінію, броміду 1-етил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-метил-1-пропілпіридинію, броміду додецилтриметиламонію, броміду 1-етил-2,3-диметилімідазолію, броміду 1-децил-3-метилімідазолію, броміду 1-бутил-2,3-диметилімідазолію, броміду 1-метил-3-октилімідазолію, броміду 1-метил-3-гексилімідазолію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, броміду 1-бутил-4-метилпіридинію, броміду 1-гексилпіридинію, броміду тетраетилфосфонію, броміду 1-метил-1-пропілпіролідінію, броміду гексилтриметиламонію та броміду цетилтриетиламонію. Наприклад, один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід 1-етил-3-метилпіридинію, бромід 1-етил-2-метилпіридинію, бромід 1-бутил-3-метилпіридинію або бромід 1-бутил-1-метилпіролідінію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 4 мас. % (наприклад, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 3 мас. %) броміду 1-етил-3-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію або броміду 1-бутил-1-метилпіролідінію.

Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід цетилтриетиламонію (СТАВ). Наприклад, електроліт містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 1 мас. % (наприклад, від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 0,5 мас. %) бромиду цетилтриетиламонію (СТАВ).

5 Згідно з деякими варіантами здійснення один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять бромід тетраетиламонію, бромід триметилпропіламонію або будь-яку їх комбінацію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % (наприклад, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 3,5 мас. %) бромиду тетраетиламонію. Наприклад, електроліт містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % (наприклад, від

10 приблизно 1,5 мас. % до приблизно 3,5 мас. %) бромиду триметилпропіламонію.
Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування гліму з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію та водою), причому суміш містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % (наприклад, від

15 приблизно 1 мас. % до приблизно 7,5 мас. %) гліму. В деяких прикладах глім включає моноглім, ди-глім, триглім, тетраглім або будь-яку їх комбінацію. Наприклад, глім включає тетраглім. В інших прикладах суміш містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. % тетрагліму.

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування DME-PEG з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію, водою та/або глімом) для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно

20 2,5 мас. % (наприклад, від приблизно 1 мас. % до приблизно 2,25 мас. %) mPEG. В деяких прикладах DME-PEG має середньомасову молекулярну масу (наприклад, середньочисельну молекулярну масу M_n) від приблизно 350 а.о.м. до приблизно 3000 а.о.м. В інших прикладах DME-PEG має середньомасову молекулярну масу (наприклад, середньочисельну молекулярну масу M_n) від приблизно 1200 а.о.м. до приблизно 3000 а.о.м. І в деяких прикладах суміш також

25 містить від приблизно 5 мас. % до приблизно 10 мас. % DME-PEG, причому DME-PEG має середньомасову молекулярну масу (наприклад, середньочисельну молекулярну масу M_n) від приблизно 1500 а.о.м. до приблизно 2500 а.о.м. (наприклад, приблизно 2000 а.о.м.).

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування краун-ефіру з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію, водою та

30 ін.) для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 4 мас. % краун-ефіру. В деяких прикладах краун-ефір являє собою 18-краун-6 або 15-краун-5. В деяких прикладах суміш містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 1 мас. % краун-ефіру.

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування спирту, який є по суті таким, що змішується з водою, з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на

35 основі четвертинного амонію, водою, глімом та/або DME-PEG) для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 1,0 мас. % спирту. Наприклад, спирт включає C_{1-4} спирт. В інших прикладах спирт включає метанол, етанол, 1-пропанол, ізопропанол, 1-бутанол, втор-бутанол, ізобутанол, трет-бутанол або будь-яку їх комбінацію. І в деяких прикладах суміш також містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. %

40 трет-бутанолу.

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування C_{1-10} гліколю з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію, водою, глімом, DME-PEG та/або спиртом) для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно

45 0,25 мас. % до приблизно 5 мас. % (наприклад, від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 4 мас. %) C_{1-10} гліколю. В деяких прикладах гліколь включає етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,3-бутиленгліколь, 1,4-бутиленгліколь, неопентилгліколь, гексангліколь або будь-яку їх комбінацію. І в деяких прикладах суміш також містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 2,5 мас. % неопентилгліколю.

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування однієї або декількох добавок, обраних з Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn або Fe, з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію, водою, глімом, DME-PEG, спиртом та/або C_{1-10} гліколем), причому суміш містить менше 1 мас. % однієї або декількох

50 добавок, обраних з Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn або Fe. Наприклад, суміш містить менше 1 мас. % Sn та In.

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають додавання достатньої кількості HBr в суміш для надання суміші pH від приблизно 2 до приблизно 4 (від приблизно 2,5 до приблизно

55 3,5).

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування оцтової кислоти з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію, водою та

ін.) для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. % (наприклад, від приблизно 0,3 мас. % до приблизно 1 мас. %) оцтової кислоти.

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування моногідрату лимонної кислоти з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію, водою та ін.) для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % (наприклад, від приблизно 3 мас. % до приблизно 5 мас. %) моногідрату лимонної кислоти.

Деякі варіанти реалізації додатково передбачають змішування моногідрату дигідроцитрату калію з $ZnBr_2$ та іншими інгредієнтами (наприклад, KBr , KCl , засобом на основі четвертинного амонію, водою та ін.) для отримання суміші, причому суміш містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % (наприклад, від приблизно 3 мас. % до приблизно 5 мас. %) моногідрату дигідроцитрату калію.

В деяких варіантах реалізації $ZnBr_2$, KBr , KCl , воду та один або декілька засобів на основі четвертинного амонію змішують при температурі від приблизно 15 °C до приблизно 30 °C (наприклад, кімнатній температурі).

В деяких варіантах реалізації $ZnBr_2$, KBr , KCl ; воду та один або декілька засобів на основі четвертинного амонію змішують при струшуванні (наприклад, суміш перемішують).

В деяких варіантах реалізації суміші, описані в даному документі, необов'язково відфільтровують. В деяких варіантах реалізації суміші, описані в даному документі, відфільтровують. В деяких варіантах реалізації суміші, описані в даному документі, не відфільтровують.

В. Акумуляторні батареї

Посилаючись на фіг. 18-20, інший аспект даного винаходу забезпечує акумуляторну батарею, що містить численні біполярні електроди, які, щонайменше, частково знаходяться в електроліті на основі галогеніду цинку та поміщені між катодним вузлом виводів та анодним вузлом виводів. Катодний вузол виводів, анодний вузол виводів, електроліт на основі галогеніду цинку та біполярні електроди включають будь-які варіанти здійснення, описані в даному документі.

1. Рамні елементи

Згідно з деякими варіантами здійснення акумуляторна батарея або гальванічний елемент даного винаходу містить рамний елемент 114, який поміщений між двома сусідніми біполярними електродами або поміщений між біполярним електродом та вузлом виводів (наприклад, вивідним анодним вузлом або вивідним катодним вузлом).

В одному варіанті здійснення, показаному на фіг. 23, рамний елемент має кромку 604 зовнішнього периметра та кромку 608 внутрішнього периметра, які визначають відкриту внутрішню область 606. Кромка 608 внутрішнього периметра визначає відкриту внутрішню область так, що катодний вузол біполярного електрода безпосередньо прилягає до внутрішньої поверхні вивідної кінцевої пластини або задньої поверхні сусіднього біполярного пластинчатого електрода без перекриття або перешкод від рамного елемента. Таким чином, відкрита внутрішня область, щонайменше, настільки ж велика, як електрохімічно активна область вивідної кінцевої пластини, та, щонайменше, настільки ж велика, як понижена область поверхні частини в вигляді кишені катодної клітки катодного вузла. Згідно з деякими варіантами здійснення рамний елемент сконструйований так, що відкрита внутрішня область практично відцентрована відносно центра електрохімічно активної області вивідної кінцевої пластини, яку приймає рамний елемент, та/або центра катодного вузла, розташованого на біполярному пластинчатому електроді біполярного електрода. Згідно з деякими варіантами здійснення зовнішній периметр рамного елемента визначає зовнішню поверхню акумуляторної батареї або гальванічного елемента.

Згідно з деякими варіантами здійснення рамний елемент містить першу сторону 614, яка знаходиться навпроти першого біполярного пластинчатого електрода або вивідної кінцевої пластини та утримує їх, та другу сторону 616, розташовану на протилежній стороні рамного елемента відносно першої сторони, яка знаходиться навпроти другого біполярного пластинчатого електрода та утримує його. Перший та другий пластинчаті електроди та вивідна кінцева пластина(и) можуть бути сконструйовані як такі, що мають по суті однаковий розмір та форму.

Згідно з деякими варіантами здійснення кожна сторона рамного елемента містить канавку 612 для ущільнення, яка проходить навколо кромки внутрішнього периметра. В деяких прикладах кожна канавка для ущільнення має розмір та форму, які відповідають периметру зовнішньої кромки відповідного біполярного пластинчатого електрода або вивідної кінцевої пластини, яка утримується рамним елементом. І згідно з деякими варіантами здійснення кожна

канавка для ущільнення сконструйована для прийому ущільнення 116 (фіг. 21) (наприклад, кільцевого ущільнення або прокладки), вставленого в неї, яке утворює по суті ущільнення без протікання, коли ущільнення стискається між відповідними пластинчастим електродом або кінцевою пластиною та рамним елементом, коли гальванічний елемент або акумуляторна батарея зібрані, для забезпечення ущільненої границі між пластинчастим електродом або кінцевою пластиною та рамним елементом. Ущільнення сприяють утриманню електроліту між протилежними пластинчастими електродами та рамним елементом або між пластинчастим електродом, кінцевою пластиною та рамним елементом.

Згідно з деякими варіантами здійснення рамний елемент має одну або декілька утримуючих решіток 610, які виступають в відкриту внутрішню область та попереджають переміщення затискної пластини 105 або пластинчатого електрода, коли акумулятор зібраний. В інших варіантах здійснення одна або декілька утримуючих решіток можуть виступати у внутрішню область від кромки внутрішнього периметра. В деяких прикладах утримуючі решітки знаходяться в контакт з по суті плоскою поверхнею катодної клітки (наприклад, частиною в вигляді кішені катодної клітки), яка виступає з передньої поверхні пластинчатого електрода в напрямку рамного елемента. Утримуюча решітка може знижувати або попереджувати вигин та деформацію катодної клітки відносно площини при заряді акумуляторного модуля. Утримуючі решітки можуть містити отвори або вирізи для зниження загальної маси рамного елемента.

Кожний рамний елемент може бути отриманий з вогнестійких поліпропіленових волокон. Кожний рамний елемент може приймати два сусідніх пластинчатих електроди або пластинчастий електрод та вивідну кінцеву пластину. І один з пластинчатих електродів може містити поверхню, з'єднану з катодним вузлом, який має вуглецевий матеріал та розділювач, розташовані шарами, та катодну клітку, що охоплює вуглецевий матеріал та розділювач. Кожна рама може також вміщати водний розчин електроліту (наприклад, електроліту на основі галогеніду цинку або електроліту на основі броміду цинку). Як показано на фіг. 19, рамний елемент, розташований поряд з затискною плитою, може необов'язково включати один або декілька клапанів скидання тиску для скидання надлишкового тиску з гальванічного елемента або акумуляторної батареї. Згідно з деякими варіантами здійснення клапан скидання тиску містить формований носій, сконструйований для проходження через раму, та "парасоль" скидання тиску.

2. Затискні пластини

Згідно з деякими варіантами здійснення гальванічний елемент або акумуляторна батарея містить пару затискних пластин 105, 105a, 105b, розташованих на кінцях гальванічного елемента або акумуляторної батареї. Згідно з деякими варіантами здійснення кожна затискна пластина містить зовнішню поверхню 512 та внутрішню поверхню 504, розташовану на протилежній стороні затискної пластини відносно зовнішньої поверхні та навпроти сусіднього рамного елемента. На фіг. 22 показана зовнішня поверхня затискної пластини, з'єднана з позитивним (+) анодним виводом гальванічного елемента або акумуляторної батареї, та внутрішня поверхня затискної пластини, з'єднана з негативним (-) катодом гальванічного елемента або акумуляторної батареї. Згідно з деякими варіантами здійснення затискні пластини отримані з алюмінію 6061-T6 і можуть бути виготовлені штампуванням. В інших варіантах здійснення затискні пластини отримані з нержавіючої сталі і можуть бути виготовлені механообробкою.

Згідно з деякими варіантами здійснення отвір 502a, 502b для виводу проходить через кожну затискну пластину для відкриття відповідного виводу для електричного з'єднання зі з'єднувальним кабелем/кабелем живлення. Згідно з деякими варіантами здійснення затискні пластини мають наскрізні отвори, сформовані в затискних пластинах, які приймають один або декілька болтів рами або стяжок 120. Наприклад, перший ряд з чотирьох (4) наскрізних отворів, розташованих на відстані один від одного (наприклад, рівномірно на відстані один від одного), може знаходитись вздовж верхньої кромки кожної затискної пластини, а другий ряд з чотирьох (4) наскрізних отворів, розташованих на відстані один від одного (наприклад, рівномірно на відстані один від одного), може знаходитись вздовж нижньої кромки кожної затискної пластини.

Зовнішня поверхня кожної затискної пластини може містити вирізи 508 для зниження маси затискних пластин та для визначення армуючих елементів, які знижують концентрацію напруг, коли затискна пластина контактує з сусідніми вивідними рамними елементами. Крім того, вирізи можуть розсіювати тепло, яке створює гальванічний елемент або акумуляторна батарея. Зовнішня поверхня та вирізи можуть визначати один або декілька каналів 510, які приймають та направляють з'єднувальні кабелі/кабелі живлення, які електрично з'єднані з відкритими виводами та/або джгут проводки для зібраного акумуляторного модуля. І згідно з деякими варіантами здійснення кожна внутрішня поверхня затискної пластини має один або декілька вирізів.

Згідно з деякими варіантами здійснення внутрішня поверхня кожної затискної пластини може мати по суті пласку поверхню, яка зачіплює зовнішню поверхню сусіднього рамного елемента. Згідно з деякими варіантами здійснення внутрішня поверхня кожної затискної пластини також визначає заглиблену область, яка має розмір та форму, сконструйовану для прийому, щонайменше, частини провідного чашоподібного елемента, приєднаного до та виступаючого з вивідної кінцевої пластини, з'єднаної з відповідною сусідньою затискною пластиною. Згідно з деякими варіантами здійснення отвір може проходити через внутрішню та зовнішню поверхні кінцевої затискної пластини в місці заглибленої області для відкриття, щонайменше, частини провідного чашоподібного елемента та виводу.

Згідно з деякими варіантами здійснення гальванічних елементів або акумуляторних батарей даного винаходу кожний рамний елемент та кожна пара затискних пластин мають відповідні наскрізні отвори, які сконструйовані для прийому болтів або стяжок через них та стискання цих компонентів за допомогою затисків (наприклад, гайок 108 та/або кілець 106, 110) для збірки по суті герметичного гальванічного елемента або акумуляторної батареї.

Згідно з деякими варіантами здійснення кожний рамний елемент, кожна затискна пластина, кожна вивідна кінцева пластина та кожний біполярний пластинчатий електрод має один або декілька відповідних наскрізних отворів, які вирівнюють компоненти так, що вивід, провідний чашоподібний елемент, катодний вузол та електрохімічно активна область мають практично один і той же центр, коли штифти 112 поміщені в них.

Згідно з деякими варіантами здійснення акумуляторна батарея містить перший біполярний електрод, другий біполярний електрод та рамний елемент 114, причому рамний елемент поміщений між першим біполярним електродом, рамний елемент має першу сторону та другу сторону, перший біполярний електрод містить перший пластинчатий електрод, а другий біполярний електрод містить другий пластинчатий електрод; та причому перша сторона рамного елемента сконструйована для прийому, щонайменше, частини передньої сторони першого пластинчатого електрода, а друга сторона рамного елемента сконструйована для прийому, щонайменше, частини задньої сторони другого пластинчатого електрода.

Посилаючись на фіг. 19 та 20, інший аспект даного винаходу забезпечує біполярну акумуляторну батарею, яка визначає поздовжню вісь L, причому біполярний акумулятор 1000 містить пару вузлів 104 виводів на відповідних ближніх та дальніх кінцях акумулятора, причому кожний вузол виводів містить провідний чашоподібний елемент 310, який містить вивідну стінку 312, бокову стінку 304 та кромку 306, відокремлену від вивідної стінки боковою стінкою; та вивідну кінцеву пластину 302 з зовнішньою та внутрішньою поверхнями 316, 318, які знаходяться в одній площині з вивідною стінкою та з'єднані з відповідною кромкою на зовнішній поверхні, полегшуючи двостороннє рівномірне проходження струму через чашоподібний елемент між відповідним виводом 308 та кінцевою пластиною, коли відповідна вивідна стінка знаходиться в електричному контакті з відповідним виводом. Згідно з деякими варіантами здійснення вузол виводів відповідає вузлу 104 виводів, описаному вище з посиланням на фіг. 12-17. Згідно з деякими варіантами здійснення акумуляторна батарея 1000 також містить щонайменше одну пару проміжних біполярних електродів 102, 102', розташованих паралельно між парою вузлів виводів. В цих варіантах здійснення проміжні елементи містять біполярні електроди для розподілення струму між вузлами виводів. Кожний проміжний елемент містить рамний елемент 114, який вміщає компоненти елемента.

На фіг. 20 представлено покомпонентне зображення акумуляторної батареї фіг. 19. Згідно з деякими варіантами здійснення кожна акумуляторна батарея або гальванічний елемент також містить відповідні затискні пластини 105a, 105b, які знаходяться навпроти та знімно закріплені в контакті з зовнішніми поверхнями кінцевих пластин 302, причому кожна затискна пластина містить отвір 502a, 502b, сконструйований для прийому відповідного виводу 308. В деяких з цих варіантів здійснення, щонайменше, частина вивідної стінки провідного чашоподібного елемента виходить через отвір затискної пластини. В інших варіантах здійснення вивідна стінка та, щонайменше, частина бокової стінки проходять через отвір затискних пластин. На фіг. 7 показані затискні пластини з їх відповідними отворами, утвореними в них. В інших варіантах здійснення заглиблена область може розташовуватись на внутрішній поверхні кожної затискної пластини, яка сконструйована для прийому відповідного чашоподібного елемента. В цих варіантах здійснення отвір для виводу може бути сформований через заглиблену область кожної затискної пластини для відкриття виводу. Згідно з деякими варіантами здійснення зовнішня поверхня затискних пластин включає вирізи для зниження загальної маси затискних пластин та для забезпечення розсіювання тепла, утвореного акумулятором.

Згідно з деякими варіантами здійснення затискні пластини містять отвори для прийому стяжок та/або болтів, закріплених затисками, для стискання двох затискних пластин та рамних

елементів, що знаходяться між ними, разом вздовж поздовжньої осі L (фіг. 19), коли акумуляторна батарея зібрана.

Згідно з деякими варіантами здійснення електрохімічно активна область кожної відповідної вивідної кінцевої пластини містить першу площу поверхні, обмежену відповідною кромкою, та іншу другу площу поверхні поза зовнішнім периметром відповідної кромки, причому перша та друга площі поверхні по суті рівні.

Згідно з деякими варіантами здійснення кожна вивідна стінка виступає з зовнішньої поверхні відповідної кінцевої пластини.

Згідно з деякими варіантами здійснення одна з вивідних стінок виступає з зовнішньої поверхні відповідної кінцевої пластини в ближньому напрямку вздовж поздовжньої осі, а інша вивідна стінка виступає з зовнішньої поверхні відповідної кінцевої пластини в протилежному, дальньому напрямку вздовж поздовжньої осі.

Згідно з деякими варіантами здійснення вивідні стінки провідних чашоподібних елементів відкриті на відповідних ближніх та дальніх кінцях гальванічного елемента в зборі.

Згідно з деякими варіантами здійснення один з вузлів виводів в акумуляторній батареї або гальванічних елементах також містить катодний вузол 202, розташований на внутрішній поверхні відповідної вивідної кінцевої пластини на стороні, протилежній відповідному провідному чашоподібному елементу, причому катодний вузол поміщений між внутрішньою поверхнею кінцевої пластини та задньою поверхнею сусіднього біполярного пластинчатого електрода.

Згідно з деякими варіантами здійснення кожна кромка відцентрована в електрохімічно активній області відповідної кінцевої пластини.

Згідно з деякими варіантами здійснення кожна кромка провідних чашоподібних елементів прикріплена до зовнішньої поверхні відповідної кінцевої пластини зварним швом або клейким матеріалом. В деяких випадках клейкий матеріал є електропровідним.

Згідно з деякими варіантами здійснення щонайменше один з провідних чашоподібних елементів містить мідь/титанове покриття.

Згідно з деякими варіантами здійснення внутрішні поверхні щонайменше одного з провідних чашоподібних елементів містять мідь. В других варіантах здійснення зовнішні поверхні щонайменше одного з провідних чашоподібних елементів містять титан.

Згідно з деякими варіантами здійснення кожний відповідний вивід контактує з центральним положенням відповідної вивідної стінки.

Згідно з деякими варіантами здійснення кромка містить фланець, який проходить радіально назовні з бокової стінки.

IV. Приклади

Приклад 1А - Склади електролітів

Інгредієнти, що використовуються в складах електролітів, описаних нижче, були хімічно чистими.

Таблиця 1

Інгредієнти, що використовуються в якості інгредієнтів електролітів

Інгредієнт	Джерело
ZnBr ₂ (73-79 % розчин ZnBr ₂ в воді)	ICL IP America, Inc., Картерет, Нью-Джерсі
KBr	Alfa Aesar, Уорд Хіл, Массачусетс
KCl	Alfa Aesar, Уорд Хіл, Массачусетс
тетраглім	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
DME-PEG 2000	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
DME-PEG 1000	Alfa Aesar, Уорд Хіл, Массачусетс
бромід N-метил-N-етилморфолінію	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Беер-Шева, Ізраїль
неопентилгліколь	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
трет-бутиловий спирт	Alfa Aesar, Уорд Хіл, Массачусетс
Sn (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	Alfa Aesar, Уорд Хіл, Массачусетс
In (5 % об./об. в розбавленій азотній кислоті – 10,050 мкг/мл)	Inorganic Ventures, Крістіансбург, Вірджинія
оцтова кислота (крижана)	Alfa Aesar, Уорд Хіл, Массачусетс
18-краун-6-ефір	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі

Інгредієнт	Джерело
15-краун-5-ефір	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
бромід тетраетиламонію	Alfa Aesar, Уорд Хіл, Массачусетс
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Беер-Шева, Ізраїль
бромід 1-етил-1-метилморфолінію	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Беер-Шева, Ізраїль
бромід цетилтриметиламонію	Amresco, Солон, Огайо
бромід 1-бутил-1-метилпіролідінію	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Беер-Шева, Ізраїль
бромід 1-бутил-3-метилпіридинію	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Беер-Шева, Ізраїль
бромід триметилпропіламонію	ICL-IP Bromine Compounds, Ltd., Беер-Шева, Ізраїль
моногідрат дигідроцитрата калію	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
моногідрат лимонної кислоти	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
HBr (48 мас. % в H ₂ O)	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
пропіонова кислота (99,5 %≤)	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі
бромід тетраетилфосфонію (99 %≤)	Sigma Aldrich Corp., Сент-Луїс, Міссурі

Електроліти даного винаходу складали наступним чином.

Таблиця 2

Склад електроліту №1-1 (базовий склад)

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	36,31
вода	95	40,58
KBr	21	8,97
KCl	20	8,54
оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	2,12
бромід тетраетиламонію	6,1	2,61
18-краун-6	0,55	0,23
бромід цетилтриметиламонію	0,4	0,17
Всього:	234,12	100,00

5 Електроліт №1-1 утворював каламутну суміш, яку не відфільтровували.

Електроліт №1-2 складали з таких же інгредієнтів в таких же кількостях, але цей електроліт відфільтровували перед тестуванням.

Таблиця 3

Склад електроліту №1-3

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,82
вода	95	38,92
KBr	21	8,60
KCl	20	8,19
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	2,03
бромід тетраетиламонію	6,1	2,50
18-краун-6	0,55	0,23
бромід цетилтриметиламонію	0,4	0,16
лимонна кислота	10	4,10
Всього:	244,12	100,00

Таблица 4

Склад електроліту №1-4

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	35,63
вода	95	39,82
KBr	21	8,80
KCl	20	8,38
оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	2,08
бромід тетраетиламонію	6,1	2,56
DME-PEG 2000	4	1,68
DME-PEG 2000	1	0,42
бромід цетилтриметиламонію	0,4	0,17
Всього:	238,57	100,00

Склад тестового електроліту №3 отримували в вигляді відфільтрованої та невідфільтрованої суміші.

Таблица 5

Склад електроліту №1-5

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	101,3	36,78
вода	100	36,31
KBr	23,8	8,64
KCl	37,2	13,51
оцтова кислота	1,11	0,40
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	1,80
бромід тетраетиламонію	6,1	2,21
18-краун-6	0,55	0,20
бромід цетилтриметиламонію	0,4	0,15
Всього:	275,42	100

5

Таблица 6

Склад електроліту №1-6

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	36,31
вода	95	40,58
KBr	21	8,97
KCl	20	8,54
Оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-бутил-1-метилпіридинію	4,96	2,12
бромід триметилпропіламонію	6,1	2,61
18-краун-6	0,55	0,23
бромід цетилтриметиламонію	0,4	0,17
Всього:	234,12	100,00

Таблиця 7

Склад електроліту №1-7

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,88
вода	95	38,98
KBr	21	8,62
KCl	20	8,21
Оцтова кислота	1,11	0,46
бромід 1-бутил-1-метилпіридинію	4,96	2,04
бромід триметилпропіламонію	6,1	2,50
18-краун-6	0,55	0,23
дигідроцитрат калію	10	4,10
Всього:	243,72	100,00

Таблиця 8

Склад електроліту №1-8

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	36,37
вода	95	40,65
KBr	21	8,99
KCl	20	8,56
оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	2,12
бромід тетраетиламонію	6,1	2,61
18-краун-6	0,55	0,24
Всього:	234,12	100,00

Таблиця 9

Склад електроліту №1-9

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	36,25
вода	95	40,52
KBr	21	8,96
KCl	20	8,53
оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	2,12
бромід тетраетиламонію	6,1	2,60
18-краун-6	1,1	0,47
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,09
Всього:	234,47	100,00

Таблиця 10

Склад електроліту №1-10

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,70
вода	95	38,78
KBr	21	8,57
KCl	20	8,16
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетиламонію	12,2	4,98
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,08
Всього:	244,98	100,00

Таблиця 11

Склад електроліту №1-11

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,85
вода	95	38,95
KBr	21	8,61
KCl	20	8,20
оцтова кислота	1,11	0,46
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	2,03
бромід тетраетиламонію	6,1	2,50
18-краун-6	0,55	0,23
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,08
дигідроцитрат калію	10	4,10
Всього:	243,92	100,00

Таблиця 12

Склад електроліту №1-12

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	36,34
Вода	95	40,61
KBr	21	8,98
KCl	20	8,55
оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-бутил-3-метилпіридинію	4,96	2,12
бромід тетраетиламонію	6,1	2,61
18-краун-6	0,55	0,24
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,09
Всього:	233,92	100,00

Таблиця 13

Склад електроліту №1-13

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	36,34
Вода	95	40,61
KBr	21	8,98
KCl	20	8,55
оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-1-метилморфолінію	4,96	2,12
бромід тетраетиламонію	6,1	2,61
18-краун-6	0,55	0,24
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,09
Всього:	233,92	100,00

Таблиця 14

Склад електроліту №1-14

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	36,34
Вода	95	40,61
KBr	21	8,98
KCl	20	8,55
оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	4,96	2,12
триметилпропіламонію бромід	6,1	2,61
18-краун-6	0,55	0,24
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,09
Всього:	233,92	100,00

Таблиця 15

Склад електроліту №1-15

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	35,29
Вода	95	39,44
KBr	21	8,72
KCl	20	8,30
оцтова кислота	1,11	0,46
бромід 1-бутил-3-метилпіридинію	4,96	2,06
триметилпропіламонію бромід	6,1	2,53
18-краун-6	1,1	0,46
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,08
бромід тетраетиламонію	6,1	2,53
15-краун-5	0,29	0,12
Всього:	240,86	100,00

Таблиця 16

Склад електроліту №1-16

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,69
Вода	95	38,77
KBr	21	8,57
KCl	20	8,16
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетиламонію	12,2	4,98
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~240,86	~100,00

Таблиця 17

Склад електроліту №1-17

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,07
Вода	95	38,08
KBr	21	8,42
KCl	20	8,02
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	3,98
бромід тетраетиламонію	12,2	4,89
DME-PEG 2000	4	1,60
DME-PEG 1000	1	0,40
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0104
Всього:	~249,46	~100,00

Таблиця 18

Склад електроліту №1-18

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,00
вода	95	38,00
KBr	21	8,40
KCl	20	8,00
оцтова кислота	1,11	0,44
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	3,97
бромід тетраетиламонію	12,2	4,88
18-краун-6	0,55	0,22
DME-PEG 2000	4	1,60
DME-PEG 1000	1	0,40
бромід цетилтриметиламонію	0,2	0,08
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010

Таблиця 18

Склад електроліту №1-18

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0104
Всього:	~250,01	~100,00

Таблиця 19

Склад електроліту №1-19

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,83
вода	95	38,93
KBr	5,3	2,17
KCl	29,8	12,21
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,07
бромід тетраетиламонію	12,2	5,00
18-краун-6	0,55	0,23
DME-PEG 2000	4	1,64
DME-PEG 1000	1	0,41
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0107
Всього:	~244,01	~100,00

Таблиця 20

Склад електроліту №1-20

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	77,3	32,33
Вода	95	39,73
ZnCl ₂	4,68	1,96
KCl	33,2	13,89
оцтова кислота	1,11	0,46
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,15
бромід тетраетиламонію	12,2	5,10
18-краун-6	0,55	0,23
DME-PEG 2000	4	1,67
DME-PEG 1000	1	0,42
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0020
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0109
Всього:	~239,09	~100,00

Таблиця 21

Склад електроліту №1-21

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	67,5	28,70
Вода	95	40,39
ZnCl ₂	10,6	4,51
KCl	33,2	14,12
Оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,22
бромід тетраетиламонію	12,2	5,19
18-краун-6	0,55	0,23
DME-PEG 2000	4	1,70
DME-PEG 1000	1	0,43
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0020
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0011
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0111
Всього:	~235,21	~100,00

Таблиця 22

Склад електроліту №1-22

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	30,83
Вода	95	34,46
KBr	21	7,62
KCl	45,8	16,61
Оцтова кислота	1,11	0,40
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	3,60
бромід тетраетиламонію	12,2	4,42
18-краун-6	0,55	0,20
DME-PEG 2000	4	1,45
DME-PEG 1000	1	0,36
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0017
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0009
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0094
Всього:	~275,71	~100,00

Таблиця 23

Склад електроліту №1-23

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	32,92
Вода	95	36,80
KBr	21	8,13
KCl	20	7,75
Оцтова кислота	1,11	0,43
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	14,88	5,77
бромід тетраетиламонію	18,3	7,09
18-краун-6	2,75	1,07
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0018

Таблиця 23

Склад електроліту №1-23

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0101
Всього:	~258,17	~100,00

Таблиця 24

Склад електроліту №1-24

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,40
Вода	95	38,44
KBr	21	8,50
KCl	20	8,09
Оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	11,92	4,82
бромід тетраетиламонію	10,2	4,13
18-краун-6	2,75	1,11
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0105
Всього:	~247,11	~100,00

Таблиця 25

Склад електроліту №1-25

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,40
Вода	95	38,44
KBr	21	8,50
KCl	20	8,09
Оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	7,92	3,21
бромід тетраетиламонію	14,2	5,75
18-краун-6	2,75	1,11
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0105
Всього:	~247,11	~100,00

Таблиця 26

Склад електроліту №1-26

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,40
Вода	95	38,44
KBr	21	8,50
KCl	20	8,09
Оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,01

Таблиця 26

Склад електроліту №1-26

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
бромід тетраетиламонію	12,2	4,94
18-краун-6	2,75	1,11
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0105
Всього:	~247,11	~100,00

Таблиця 27

Склад електроліту №1-27

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr_2	85	34,71
Вода	95	38,79
KBr	21	8,57
KCl	20	8,17
Оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід триетилметиламонію	12,2	4,98
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,91	~100,00

Таблиця 28

Склад електроліту №1-28

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr_2	85	36,37
Вода	95	40,65
KBr	21	8,99
KCl	20	8,56
Оцтова кислота	1,11	0,47
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,24
тетраетилфосфонію бромід	1	0,43
18-краун-6	0,55	0,24
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~0,0047	~0,0020
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0011
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0111
Всього:	~233,71	~100,00

Таблиця 29

Склад електроліту №1-29

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,79
Вода	95	38,89
KBr	21	8,60
KCl	20	8,19
пропіонова кислота	0,5	0,20
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,06
бромід тетраетилфосфонію	12,2	4,99
18-краун-6	0,55	0,23
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,30	~100,00

Таблиця 30

Склад електроліту №1-30

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,68
Вода	95	38,76
KBr	21	8,57
KCl	20	8,16
ацетат Zn	1,32	0,54
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетилфосфонію	12,2	4,98
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~245,12	~100,00

Таблиця 31

Склад електроліту №1-31

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,71
Вода	95	38,79
KBr	21	8,57
KCl	20	8,17
Оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-4-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетилфосфонію	12,2	4,98
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,91	~100,00

В цьому прикладі 1 електроліти, які містять різні засоби на основі четвертинного амонію даного винаходу тестували для оцінки впливу засобів на основі четвертинного амонію на потужність та стабільність гальванічного елемента на основі бромиду цинку. На фіг. 32 показані типові діапазони для потужності та стабільності, які спостерігали для більшості засобів на основі четвертинного амонію, які тестували та класифікували як комплексоутворюючі засоби на основі амонію, комплексоутворюючі засоби на основі піридинію або піролідінію або комплексоутворюючі засоби на основі імідазолію. Бажані стабільні електроліти, тобто електроліти, які проявляють невелику зміну рН після дії Br_2 при 60°C протягом семи днів. Електроліти з більш швидкою кінетикою відносно Br_2 , тобто які мають більшу максимальну потужність при граничному струмі Тафеля для відновлення Br , будуть давати елементи з більшою потужністю і також бажані.

Експеримент на стабільність рН

В цьому прикладі 1 експерименти на стабільність проводили для кожного з вказаних вище електролітів для визначення того, чи є інгредієнти в складах електролітів стабільними або піддаються значній зміні рН при дії Br_2 при 60°C протягом семи днів.

У вказаних вище складах ZnBr_2 , деіонізована вода (ДІ вода), KBr та KCl додавали в 500 мл колбу та перемішували до розчинення всіх солей (приблизно 30 хв). Оцтову кислоту потім додавали з наступним ~5-хвилинним перемішуванням, а потім додавали краун-ефір (якщо є), DME-PEG (якщо є) та будь-які інші органічні інгредієнти. Засоби на основі четвертинного амонію потім додавали, а потім дигідрат хлориду олова (якщо є) та розчин індію-азотної кислоти (якщо є) примішували в склад. Нарешті конц. HBr кислоту додавали в кожний з вказаних вище складів для доведення рН до приблизно 3.

200 грам електроліту поміщали в бурштинову пляшку. Бурштинові пляшки використовували для витримування чутливого до світла бромиду без дії світла. рН електроліту вимірювали. 3,75 грам бромиду додавали в електроліт та отриману суміш обережно струшували протягом щонайменше двадцяти секунд.

рН електроліту з доданим бромом потім перевіряли після струшування пляшки. Потім шматок парафільму обертали навколо верхньої частини/кришки бурштинової пляшки для її герметизації від повітря та електроліт з добавкою поміщали в піч при 60°C на 7 днів. Через 7 днів рН електроліту з добавкою вимірювали (після охолодження до кімнатної температури) для оцінки впливу бромиду на інгредієнти електроліту. Потім рН розчину, який простояв один тиждень, вимірювали та маркували, його слід було повторно обернути парафільмом та слід було знову помістити в піч. Склад електроліту характеризувався як стабільний, якщо його початковий рН не змінювався більш ніж на ~1,0 після добавки бромиду та дії підвищеної температури протягом 7 днів.

Експеримент на потужність

Кожний з електролітів з добавкою бромиду додавали в 3-горлу круглодонну колбу. Скловуглецевий робочий електрод вводили в перше горло колби, протиелектрод з металічного Zn вводили у друге горло колби, а насичений каломельний контрольний електрод вводили в третє горло колби. Всі електроди занурювали в електроліт з добавкою в колбі. Проводили експеримент з вольтамперометрією з лінійною розгорткою потенціалу (LSV), де розгортка потенціалу була від 1,3В до 0,4В відносно насиченого каломельного електрода. Розгортку потенціалу проводили зі швидкістю 1 мВ/с. Отриманий струм для окиснення Br^- та відновлення Br_2 вимірювали в залежності від потенціалу.

Максимальну потужність, яка досягалась при відновленні Br_2 , розраховували шляхом множення граничного струму для відновлення Br_2 на найвищу напругу, яку досягали при граничному струмі. Максимальна сила для відновлення Br_2 зазвичай досягала приблизно 0,4В відносно насиченого каломельного електрода.

Результати експериментів на стабільність та експерименти на потужність представлені на фіг. 32-34.

Приклад 1В – Гальванічні елементи, які містять склади електролітів прикладу 1А

Посилаючись на фіг. 35-38, обрані електроліти, складені як описано в прикладі 1А вище, додавали в сухі тестові гальванічні елементи, які оцінювали на ємність розряду, кулонівську ефективність, час роботи та енергоефективність в залежності від № циклу заряду. Сухі елементи, які використовували в цьому прикладі, отримували як показано на фіг. 1. Кожний з тестових елементів містив розділювач з вуглецевої тканини Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10, яку нарізали на прямокутники (ширина ~5,31 см, довжина ~12,076 см), використовуючи штамп в формі сталеної лінійки, покритий ZrN такої ж форми. Вуглецевий матеріал складали з 20 кг дисперсії PTFE (60 мас. %) (дисперсія PTFE DuPont DISP30), 10 кг сажі Cabot PBX52, 1 кг вуглецевих волокон (3 мм), 10 кг сажі Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD та 10 кг деіонізованої

води. Сухі інгредієнти попередньо змішували в 55-галонному барабані з антистатичною футером для отримання відносно однорідної суміші, у яку додавали дисперсію PTFE та деіонізовану воду, та отриману суміш перемішували для створення пастоподібного матеріалу. Пастоподібний матеріал формували в блоки (довжина ~5,24 см, ширина ~3,94 см, товщина ~3,7 мм) та сушили в печі для видалення вологи для отримання блоків вуглецевого матеріалу. Три з цих блоків поміщали в катодну клітку в тестовому елементі. Пластинчатий електрод та вивідну пластину отримували з металічного титану, який був покритий TiC (комерційно доступний від Titanium Metals Corporation, Екстон, Пенсільванія) та формували в пластини з кутами, скошеними під 45° (довжина ~13,5 см, ширина ~8,375 см, товщина ~0,005 см). Катодну клітку відштамповували для отримання пониженої області поверхні частини в вигляді кишені (довжина ~5,187 см, ширина ~11,952 см), і ширина катодної клітки від зовнішньої кромки одного фланцю до зовнішньої кромки протилежного фланцю давала загальну довжину ~5,73 см, загальну ширину ~12,495 см та глибину кишені ~0,157 см. Модульовану систему отворів хімічно травили кислотою в пониженій області поверхні частини в вигляді кишені катодної клітки, причому центри сусідніх отворів вздовж ряду знаходились на відстані приблизно 0,065 см в напрямку x, а кожний другий ряд знаходився на відстані приблизно 0,152 см в напрямку y. В катодну клітку поміщали розділювач та 3 блоки вуглецевого матеріалу для отримання катодного вузла, який приварювали лазером на пластинчатий електрод з зсувом ~0,694 см від нижньої кромки пластинчатого електрода та зсувом ~0,502 см від кожної з бокових кромки пластинчатого електрода. Катодний вузол приварювали лазером до пластинчатого електрода вздовж фланцю катодної клітки. На поверхні біполярного пластинчатого електрода, протилежній катодному вузлу, провідний чашоподібний елемент приварювали лазером так, що центр чашоподібного елемента практично вирівнювався або відцентровувався з центром пониженої області поверхні катодної клітки. Таким чином, цей компонент служив в якості вивідного катодного вузла та біполярного електрода для тестового елемента. Вивідний анодний вузол аналогічно формували з вивідної кінцевої пластини по суті з такими ж розмірами, як у біполярного пластинчатого електрода з еліптичним чашоподібним елементом, який приварювали лазером до зовнішньої поверхні вивідних анодних кінцевих пластин так, що центр чашоподібного елемента розташований практично на одній прямій з центром чашоподібного елемента вивідного катодного вузла. Провідні чашоподібні елементи формували з відштампованого карбиду титану. Тестові елементи, нарешті, збирали з розміщенням одного рамного елемента з поліетилену високої щільності з ущільнювальним кільцем, розташованим в ньому, між вивідним анодним вузлом та вивідним катодним вузлом та стисканням компонентів між двома протилежними затискними пластинами з алюмінію 6061-T6. Сухі тестові елементи збирали та повністю заповнювали обраними електролітами, описаними вище. Для цих експериментів контрольний електроліт №1, як описано в прикладі 2, використовували в контрольному гальванічному елементі.

При здійсненні циклічної роботи елемента елементи заряджали до ємності 750 мА·ч та розряджали при 20 мА/см². Результати цього тесту представлені на фіг. 35-38.

Приклад 2 – Електроліт №2-1

Тестування біполярного статичного (непроточного) елемента

Наступні склади електролітів тестували в акумуляторних батареях, показаних на фіг. 18-20.

Кожний з 28 біполярних електродів акумуляторних батарей містив розділювач з вуглецевої тканини Calgon Carbon Zorflex ACC FM-10, яку нарізали на прямокутники (ширина ~5,31 см, довжина ~12,076 см), використовуючи штамп в формі сталеної лінійки, покритий ZrN такої ж форми. Вуглецевий матеріал складали з 20 кг дисперсії PTFE (60 мас. %) (дисперсія PTFE DuPont DISP30), 10 кг сажі Cabot PBX52, 1 кг вуглецевих волокон (3 мм), 10 кг сажі Akzo-Nobel Ketjenblack EC600JD та 10 кг деіонізованої води. Сухі інгредієнти попередньо змішували в 55-галонному барабані з антистатичною футером для отримання відносно однорідної суміші, у яку додавали дисперсію PTFE та деіонізовану воду, та отриману суміш перемішували для створення пастоподібного матеріалу. Пастоподібний матеріал формували в блоки (довжина ~5,24 см, ширина ~3,94 см, товщина ~3,7 мм) та сушили в печі для видалення вологи для отримання блоків вуглецевого матеріалу. Три з цих блоків поміщали в катодну клітку в тестовому елементі. Біполярний пластинчатий електрод отримували з металічного титану, який був покритий TiC (комерційно доступний від Titanium Metals Corporation, Екстон, Пенсільванія) та формували в пластини з кутами, скошеними під 45° (довжина ~13,5 см, ширина ~8,375 см, товщина ~0,005 см). Катодну клітку відштамповували для отримання пониженої області поверхні частини в вигляді кишені (довжина ~5,187 см, ширина ~11,952 см), і ширина катодної клітки від зовнішньої кромки одного фланцю до зовнішньої кромки протилежного фланцю давала загальну довжину ~5,73 см, загальну ширину ~12,495 см та глибину кишені ~0,157 см.

Модульовану систему отворів хімічно травили кислотою в пониженій області поверхні частини в вигляді кишені катодної клітки, причому центри сусідніх отворів вздовж ряду знаходились на відстані приблизно 0,065 см в напрямку x , а кожний другий ряд знаходився на відстані приблизно 0,152 см в напрямку y . В катодну клітку поміщали розділювач та 3 блоки вуглецевого матеріалу для отримання катодного вузла, який приварювали лазером на пластинчатий електрод з зсувом $\sim 0,694$ см від нижньої кромки пластинчатого електрода та зсувом $\sim 0,502$ см від кожної з бокових кромки пластинчатого електрода. Катодний вузол приварювали лазером до пластинчатого електрода вздовж фланцю катодної клітки.

Вивідний катодний вузол отримували лазерним приварюванням провідного чашоподібного елемента на біполярний електрод, як описано вище, на стороні, протилежній катодному вузлу, так, що центр чашоподібного елемента практично співпадав або був відцентрований з центром пониженої області поверхні катодного вузла. Вивідний анодний вузол аналогічно формували з вивідної кінцевої пластини по суті з такими ж розмірами, як у біполярного пластинчатого електрода з еліптичним чашоподібним елементом, який приварювали лазером до зовнішньої поверхні вивідної анодної кінцевої пластини так, що центр чашоподібного елемента розташований практично на одній прямій з центром чашоподібного елемента вивідного катодного вузла. Провідні чашоподібні елементи формували з відштампованого карбиду титану. Частина внутрішньої поверхні вивідної анодної кінцевої пластини, яка відповідає пониженій області поверхні протилежного катодного вузла вивідного катодного вузла, обробляли піскоструминним апаратом для отримання шершавої поверхні. Тестові акумуляторні батареї збирали з розміщенням рамного елемента з поліетилену високої щільності між 1) катодною вивідною кінцевою пластиною та біполярним електродом, 2) кожним з біполярних електродів та 3) вивідною анодною кінцевою пластиною та біполярним електродом, що потребувало всього 30 рамних елементів. Кожний з 30 рамних елементів мав ущільнювальне кільце, розташоване на його першій поверхні, та ущільнювальне кільце, розташоване на його другій поверхні. Дві протилежні затискні пластини з алюмінію 6061-T6 стискали 30 рамних елементів відносно сусідніх компонентів, використовуючи стяжки та затиски, як показано на фіг. 18-20. Сухі акумуляторні батареї збирали та повністю заповнювали електролітами, описаними нижче.

Контрольний електроліт №1

Склад для контрольного електроліту №1 мав в основі формулу, описану в патенті США №4482614. Контрольний електроліт №1 складали наступним чином.

Таблиця 32

Склад для контрольного електроліту №1

Інгредієнт	Кількість	Мас. %
ZnBr ₂	675 г	67,5
NH ₄ Cl	100 г	10
PEG	15 г	1,5
ДІ вода	210 г	21
Всього:	1000 г	100

Контрольний електроліт №2

Склад для контрольного електроліту №2 мав в основі формулу, описану в 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. Контрольний електроліт №2 складали наступним чином.

Таблиця 33

Склад для контрольного електроліту №2

Інгредієнт	Кількість	Мас. %
ZnBr ₂	507 г	50,7
ZnCl ₂	68 г	6,8
бромід N-метил-N-етилпіролідінію	155 г	15,5
ДІ вода	270 г	27
Всього:	1000 г	100

Склад електроліту 2-1

Електроліт даного винаходу складали наступним чином.

Таблиця 34

Склад тестового електроліту №2-1

Інгредієнт	Кількість
ZnBr ₂	345 г
KBr	85,2 г
KCl	81,2 г
тетраглім	32,5 г
DME-PEG 2000	16,2 г
бромід тетраетиламонію	25,5 г
MEMBr	8,5 г
неопентилгліколь	16,2 г
трет-бутиловий спирт	4,1 г
ДІ вода	385 г
SnCl ₂ ·2H ₂ O	10 частин на мільйон
In	10 частин на мільйон

5 рН для цього електроліту доводили до 3 за допомогою конц. HBr.

Для цих тестів кожний електроліт завантажували в два тестові акумулятори для отримання даних повторного випробування (тобто n=2). Кожну з тестових акумуляторних батарей спочатку заряджали постійною напругою 38,0 В, закінчуючи 15 хв або менше при 100 мА. Заряд продовжували при +7,16 А постійного струму, закінчуючи 58,5 В або 30 Ач загального накопиченого заряду. Елементи розряджали при -8,0 А постійного струму, закінчуючи на 33 В.

Результати

Посилаючись на фіг. 28, 29А та 29В, графік енергії акумуляторної батареї (Втч) в залежності від номеру циклу заряду показує, що тестові акумуляторні батареї, у яких використовували тестовий електроліт, зберігали більші енергії заряду та розряду протягом більшого числа циклів заряду, ніж будь-який з контрольних електролітів. І графік ємності акумулятора (Ач) в залежності від номеру циклу заряду показує, що тестові акумулятори, у яких використовували тестовий склад електроліту 2-1, зберігали більші ємності заряду протягом більшого числа циклів заряду, ніж будь-який з контрольних електролітів.

Приклад 3: Система отворів катодної клітки

Негативний контроль – Два сухі тестові елементи отримували, як описано в прикладі 1В, за виключенням того, що катодна клітка в цих двох елементах мала немодульований ряд отворів на частині в вигляді кишені катодної клітки. Сухі тестові елементи повністю заповнювали контрольним електролітом №1 та заряджали.

Тестові елементи – Три сухих тестових елементи отримували, як описано в прикладі 1В, включаючи модульовану систему отворів на пониженої області поверхні частини в вигляді кишені катодної клітки. Сухі тестові елементи повністю заповнювали контрольним електролітом №1 та заряджали.

Посилаючись на фіг. 30А-31С, після заряду тестові елементи розбирали та оцінювали осадження цинку на анодних поверхнях елементів. На фіг. 30А та 30В показано осадження цинку в тестових елементах негативного контролю, тоді як на фіг. 31А-31С показано осадження цинку на тестових елементах. На фіг. 30А-31С показано підвищене осадження цинку, яке спостерігали для тестових елементів, отриманих з катодних кліток з модульованою системою отворів на їх відповідних областях в вигляді кишені. Як показано на фіг. 30А та 30В, осадження металічного цинку має випадковий характер, коли відповідна катодна клітка має немодульовані ряди отворів. Навпаки, і як показано на фіг. 31А, 31В та 31С, осадження металічного цинку носять більш регулярний характер, коли відповідна катодна клітка має модульовані ряди отворів.

Приклад 4: Робочі характеристики акумуляторної батареї

Посилаючись на фіг. 24, 25А, 25В, 26, 27А та 27В, тестові акумуляторні батареї, як описано в прикладі 2, піддавали циклу заряду/розряду для оцінки експлуатаційних властивостей тестових акумуляторних батарей. Дані цього тестування показані на графіку на фігурах з посиланням на цей приклад 3.

Приклад 5: Броміди алкіламонію в електролітах

Наступні електроліти складали наступним чином.

Таблиця 35

Склад електроліту №5-1

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,71
Вода	95	38,79
KBr	21	8,57
KCl	20	8,17
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-2-метилпіридинію	9,92	4,05
хлорид хлоретиламонію	12,2	4,98
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,91	~100,00

Таблиця 36

Склад електроліту №5-2

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,73
вода	95	38,82
KBr	21	8,58
KCl	20	8,17
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-4-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетиламонію	6,0	2,45
бромід триметилпропіламонію	6,0	2,45
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,71	~100,00

Таблиця 37

Склад електроліту №5-3

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,73
вода	95	38,82
KBr	21	8,58
KCl	20	8,17
оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-4-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетиламонію	6,0	2,45
бромід триетилметиламонію	6,0	2,45
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010

Таблиця 37

Склад електроліту №5-3

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,71	~100,00

Таблиця 38

Склад електроліту №5-4

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,73
вода	95	38,82
KBr	21	8,58
KCl	20	8,17
Оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-4-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетиламонію	6,0	2,45
бромід гексилтриметиламонію	6,0	2,45
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,71	~100,00

Таблиця 39

Склад електроліту №5-5

Інгредієнт	Кількість (г)	Мас. %
ZnBr ₂	85	34,73
вода	95	38,82
KBr	21	8,58
KCl	20	8,17
Оцтова кислота	1,11	0,45
бромід 1-етил-4-метилпіридинію	9,92	4,05
бромід тетраетиламонію	6,0	2,45
бромід триетил-N-метоксиметиламонію	6,0	2,45
18-краун-6	0,55	0,22
бромід цетилтриметиламонію	0,1	0,04
SnCl ₂ ·2H ₂ O	~0,0047	~0,0019
In (In в розчині азотної кислоти)	~0,0025	~0,0010
азотна кислота (з розчину)	~0,026	~0,0106
Всього:	~244,71	~100,00

5 Кожний з розчинів в цьому прикладі завантажували в суху акумуляторну батарею, як описано в прикладі 2.

Кожну з тестових акумуляторних батарей спочатку заряджали постійною напругою 38,0 В, закінчуючи 15 хв або менше при 100 мА. Заряд продовжували при +7,16 А постійного струму, закінчуючи 58,5 В або 30 Ач загального накопиченого заряду. Елементи розряджали при -8,0 А постійного струму, закінчуючи на 33 В.

10 Графік циклічної вольтамперометрії для кожної з тестових акумуляторних батарей представлений на фіг. 39.

Інші варіанти здійснення

Буде очевидно, що вищевказане стосується лише переважних варіантів здійснення даного винаходу, і що ряд змін та модифікацій можна зробити в ньому без відхилення від суті та об'єму даного винаходу, визначених наступною формулою винаходу та її еквівалентами.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Електроліт для використання у біполярному, статичному, вторинному гальванічному елементі на основі броміду цинку, який містить:
від приблизно 25 мас. % до приблизно 70 мас. % ZnBr_2 ;
- 10 від приблизно 5 мас. % до приблизно 50 мас. % води та один або декілька засобів на основі четвертинного амонію, причому електроліт містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію.
2. Електроліт за п. 1, який додатково містить:
15 від приблизно 1 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ;
- від приблизно 5 мас. % до приблизно 20 мас. % KCl .
3. Електроліт за п. 1 або п. 2, який містить від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 .
4. Електроліт за будь-яким з пп. 1-3, який містить від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 7,5 мас. % ZnCl_2 .
- 20 5. Електроліт за будь-яким з пп. 1-4, який містить від приблизно 30 мас. % до приблизно 45 мас. % води.
6. Електроліт за будь-яким з пп. 1-5, який містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 10 мас. % KBr .
- 25 7. Електроліт за будь-яким з пп. 1-6, який містить від приблизно 7 мас. % до приблизно 17 мас. % KCl .
8. Електроліт за будь-яким з пп. 1-7, який додатково містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % гліму.
9. Електроліт за п. 8, в якому глім включає моноглім, диглім, триглім, тетраглім, пентаглім, гексаглім або будь-яку їх комбінацію.
- 30 10. Електроліт за п. 8 або п. 9, в якому глім включає тетраглім.
11. Електроліт за будь-яким з пп. 1-10, який містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 2,5 мас. % ефіру, вибраного з DME-PEG, диметилового ефіру або будь-якої їх комбінації.
12. Електроліт за п. 11, причому електроліт містить DME-PEG, і DME-PEG характеризується середньомасовою молекулярною масою від приблизно 350 а.о.м. до приблизно 3000 а.о.м.
- 35 13. Електроліт за п. 11 або п. 12, в якому DME-PEG являє собою DME-PEG 2000, DME-PEG 1000 або їх комбінацію.
14. Електроліт за будь-яким з пп. 11-13, який містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000.
- 40 15. Електроліт за будь-яким з пп. 11-14, який містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % DME-PEG 1000.
16. Електроліт за будь-яким з пп. 11-15, який містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000 та від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % DME-PEG 1000.
17. Електроліт за будь-яким з пп. 1-16, який додатково містить від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 1,0 мас. % спирту, причому спирт є по суті таким, що змішується з водою.
- 45 18. Електроліт за п. 17, в якому спирт включає C_{1-4} спирт, необов'язково вибраний з метанолу, етанолу, 1-пропанолу, ізопропанолу, 1-бутанолу, втор-бутанолу, ізобутанолу, трет-бутанолу або будь-якої їх комбінації.
19. Електроліт за п. 17 або п. 18, який містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % трет-бутанолу.
- 50 20. Електроліт за будь-яким з пп. 1-19, який додатково містить від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 5 мас. % C_{1-10} гліколю.
21. Електроліт за п. 20, в якому гліколь включає етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,3-бутиленгліколь, 1,4-бутиленгліколь, неопентилгліколь, гексангліколь або будь-яку їх комбінацію.
- 55 22. Електроліт за п. 20 або п. 21, який містить від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 2,5 мас. % неопентилгліколю.
23. Електроліт за будь-яким з пп. 1-22, який додатково містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 20 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію.
24. Електроліт за п. 23, в якому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію включають засіб на основі четвертинного амонію, вибраний з групи, що складається з хлориду
- 60

- амонію, броміду тетраетиламонію, броміду триметилпропіламонію, броміду N-метил-N-етилморфолінію, броміду N-метил-N-етилморфолінію (MEMBr), броміду 1-етил-1-метилморфолінію, броміду N-метил-N-бутилморфолінію, броміду N-метил-N-етилпіролідінію, броміду N,N,N-триетил-N-пропіламонію, броміду N-етил-N-пропілпіролідінію, броміду N-пропіл-N-бутилпіролідінію, броміду N-метил-N-бутилпіролідінію, броміду 1-метил-1-бутилпіролідінію, броміду N-етил-N-(2-хлоретил)піролідінію, броміду N-метил-N-гексилпіролідінію, броміду N-метил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-пентилпіролідінію, броміду N-етил-N-бутилпіролідінію, диброміду триметиленбіс(N-метилпіролідінію), броміду N-бутил-N-пентилпіролідінію, броміду N-метил-N-пропілпіролідінію, броміду N-пропіл-N-пентилпіролідінію, броміду 1-етил-4-метилпіридинію, броміду 1-етил-2-метилпіридинію, броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, броміду цетилтриметиламонію та будь-якої їх комбінації.
25. Електроліт за п. 23 або п. 24, в якому один або декілька засобів на основі четвертинного амонію містять від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % броміду 1-етил-4-метилпіридинію, від приблизно 1 мас. % до приблизно 7 мас. % броміду 1-етил-2-метилпіридинію, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 2,5 мас. % броміду 1-метил-1-бутилпіролідінію, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 2,5 мас. % броміду 1-бутил-3-метилпіридинію, від приблизно 1,5 мас. % до приблизно 5 мас. % броміду 1-метил-1-етилморфолінію, від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 1,5 мас. % броміду N-метил-N-етилморфолінію (MEMBr), від приблизно 14,5 мас. % до приблизно 16,5 мас. % броміду N-метил-N-етилпіролідінію, від приблизно 2 мас. % до приблизно 3 мас. % броміду триметилпропіламонію, від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % броміду тетраетиламонію, від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % броміду цетилтриметиламонію або будь-яку їх комбінацію.
26. Електроліт за будь-яким з пп. 1-25, який додатково містить менше 1 мас. % однієї або декількох добавок, вибраних з Sn, In, Ga, Al, Tl, Bi, Pb, Sb, Ag, Mn або Fe.
27. Електроліт за п. 26, в якому одна або декілька добавок вибрані з наступного: від приблизно 0,0008 мас. % до приблизно 0,0012 мас. % $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, від приблизно 0,0008 мас. % до приблизно 0,0012 мас. % In або будь-які їх комбінації.
28. Електроліт за будь-яким з пп. 1-27, який додатково містить кислоту або основу, сполучену з кислотою, вибраною з оцтової кислоти, азотної кислоти та лимонної кислоти.
29. Електроліт за п. 28, який містить від приблизно 0,3 мас. % до приблизно 0,6 мас. % оцтової кислоти, від приблизно 0,12 мас. % до приблизно 0,08 мас. % азотної кислоти, від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % лимонної кислоти або від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % дигідроцитрату калію.
30. Електроліт за будь-яким з пп. 1-29, який містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,75 мас. % краун-ефіру.
31. Електроліт за п. 30, який містить від приблизно 0,15 мас. % до приблизно 0,5 мас. % 18-краун-6 або від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % 15-краун-5.
32. Електроліт для використання у біполярному, статичному, вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, який містить:
- від приблизно 25 мас. % до приблизно 70 мас. % ZnBr_2 ;
- від приблизно 5 мас. % до приблизно 50 мас. % води;
- від приблизно 1 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ;
- від приблизно 5 мас. % до приблизно 20 мас. % KCl ;
- від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 5 мас. % C_{1-10} гліколю; та
- від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % броміду тетраетиламонію.
33. Електроліт за п. 32, який додатково містить від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % броміду цетилтриетиламонію (CTAB).
34. Електроліт за п. 32 або п. 33, який додатково містить від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % моногідрату лимонної кислоти або від приблизно 3,5 мас. % до приблизно 4,5 мас. % моногідрату дигідроцитрату калію.
35. Електроліт для використання у біполярному, статичному, вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, який містить:
- від приблизно 27 мас. % до приблизно 40 мас. % ZnBr_2 в перерахунку на масу електроліту;
- від приблизно 35 мас. % до приблизно 41 мас. % води;
- від приблизно 7,3 мас. % до приблизно 9,2 мас. % KBr ;
- від приблизно 7 мас. % до приблизно 17 мас. % KCl ;
- від приблизно 0,15 мас. % до приблизно 0,5 мас. % 18-краун-6 та
- від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 0,2 мас. % броміду цетилтриметиламонію.

36. Електроліт за п. 35, який додатково містить від приблизно 2 мас. % до приблизно 8 мас. % броміду тетраетиламонію.
37. Електроліт за п. 34 або п. 35, який додатково містить від приблизно 0,3 мас. % до приблизно 0,6 мас. % оцтової кислоти.
- 5 38. Електроліт за будь-яким з пп. 35-37, який містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000 або від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % DME-PEG 1000.
39. Електроліт за будь-яким з пп. 35-37, який містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. % DME-PEG 2000 та від приблизно 0,25 мас. % до приблизно 0,75 мас. % DME-PEG 1000.
- 10 40. Спосіб отримання електроліту для використання у біполярному, статичному, вторинному гальванічному елементі на основі галогеніду цинку, який передбачає:
- змішування ZnBr_2 , KBr , KC_1 та одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію в водних умовах для отримання суміші та перемішування суміші, поки тверді речовини не розчиняться,
- причому суміш містить:
- 15 від приблизно 25 мас. % до приблизно 70 мас. % ZnBr_2 ;
- від приблизно 1 мас. % до приблизно 15 мас. % KBr ;
- від приблизно 5 мас. % до приблизно 20 мас. % KC_1 ;
- від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 20 мас. % одного або декількох засобів на основі четвертинного амонію та
- 20 від приблизно 5 мас. % до приблизно 50 мас. % води.

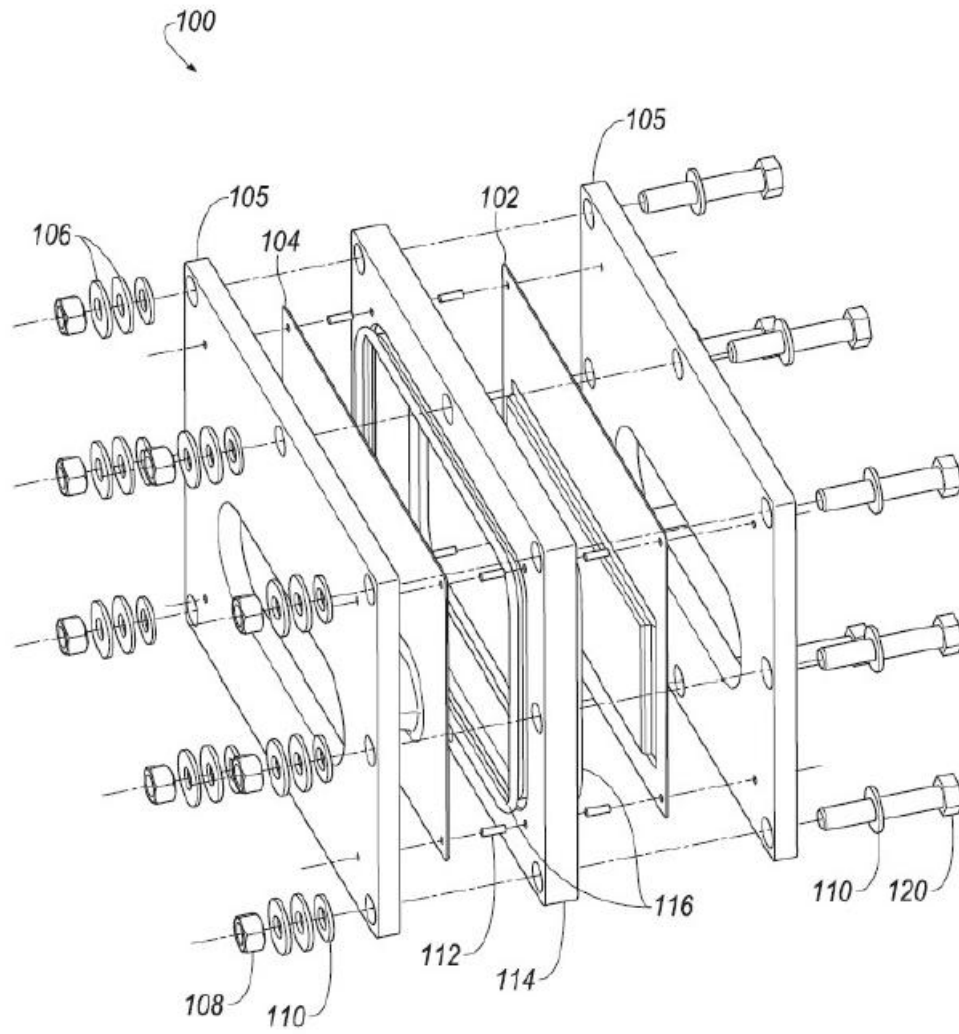


Fig. 1

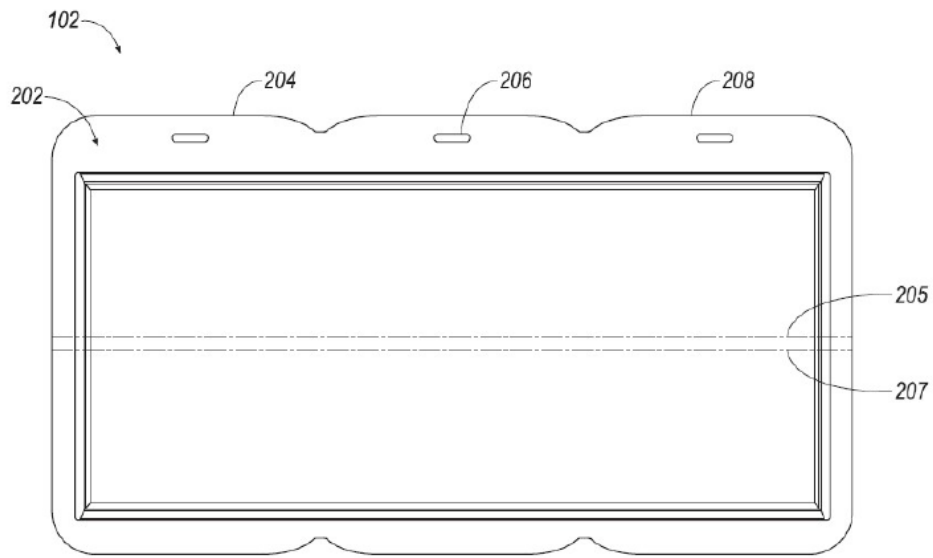


Fig. 2A

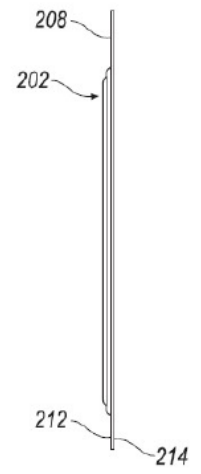


Fig. 2B

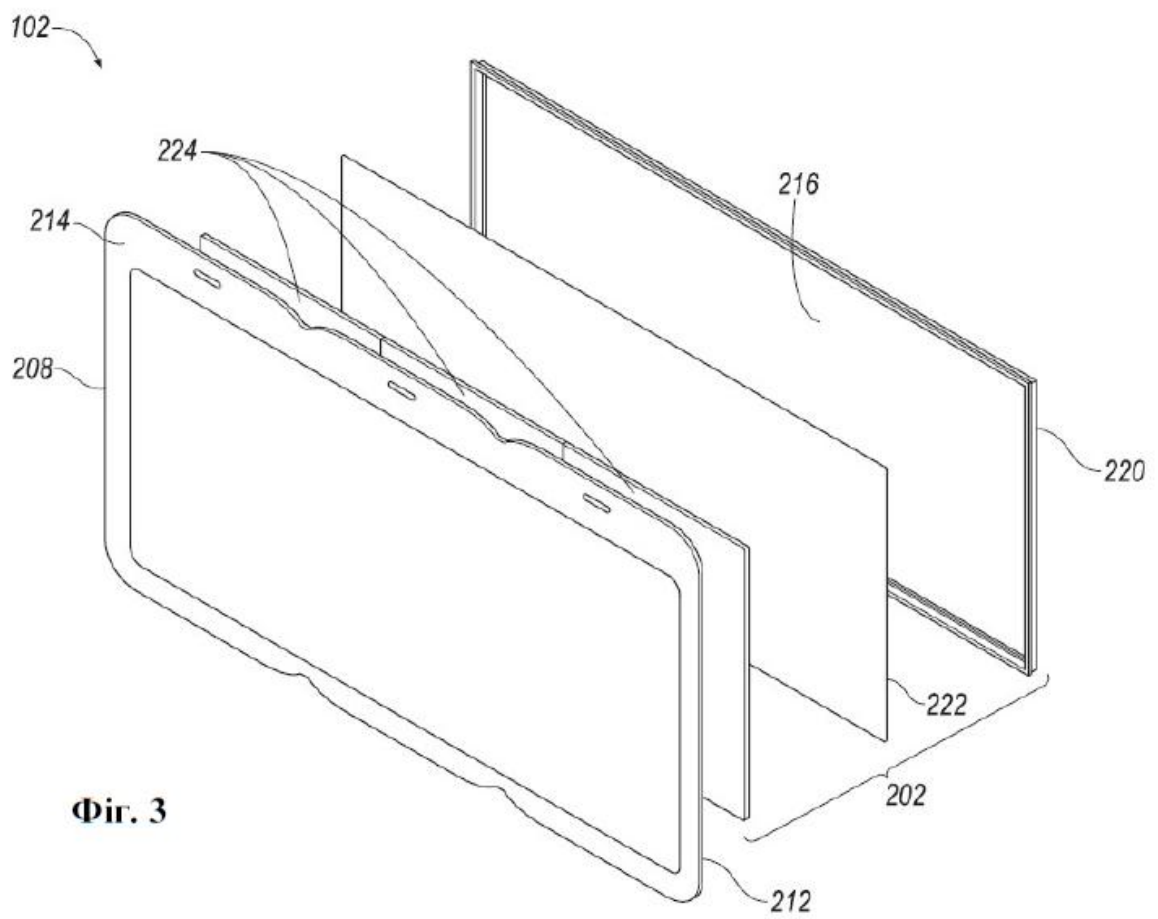


Fig. 3

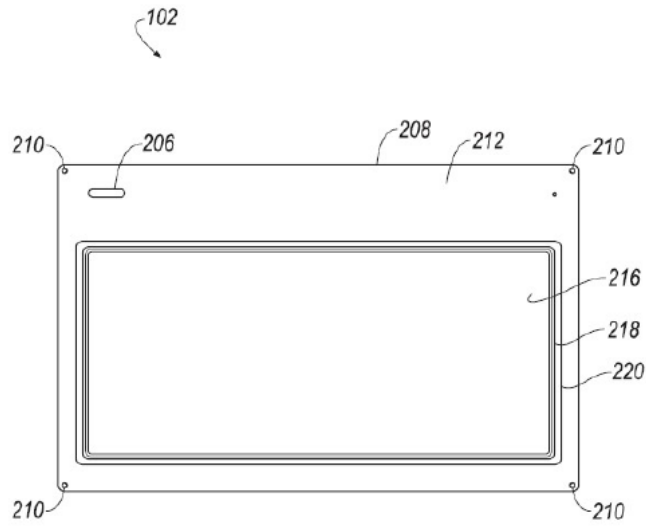


Fig. 4A

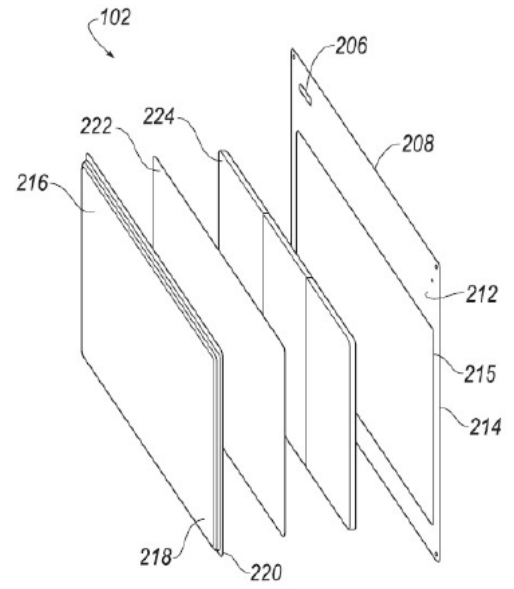


Fig. 4B

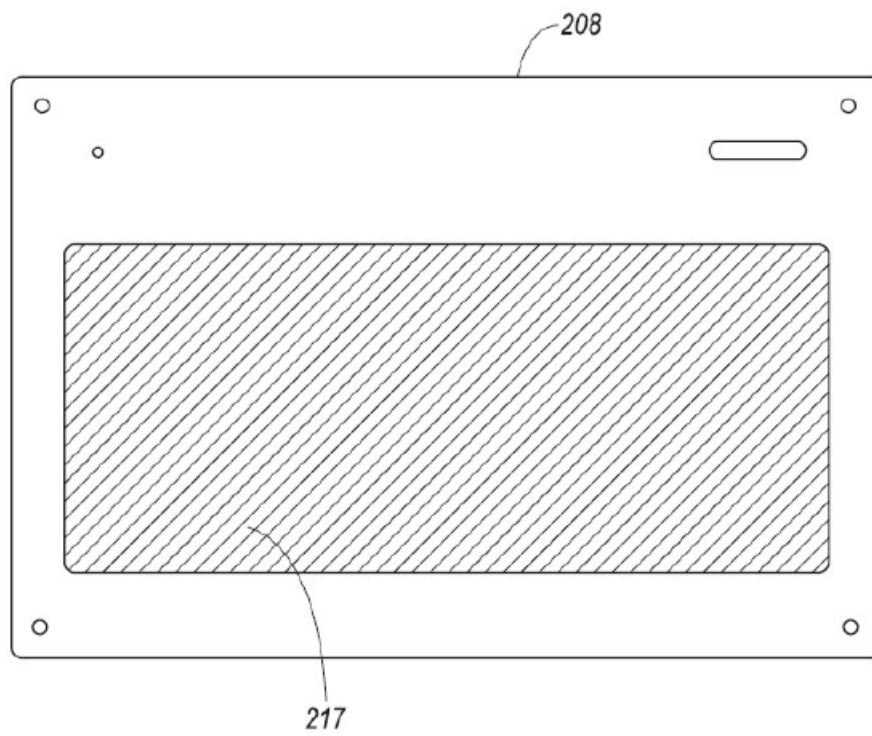


Fig. 5

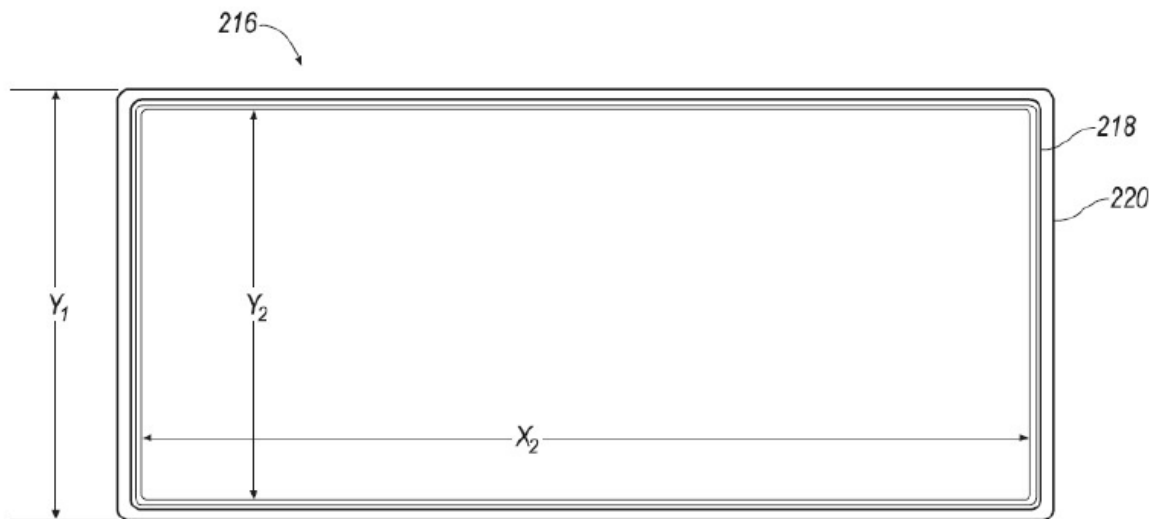


Fig. 6A

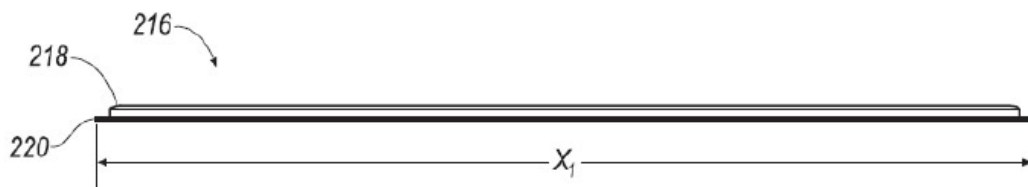
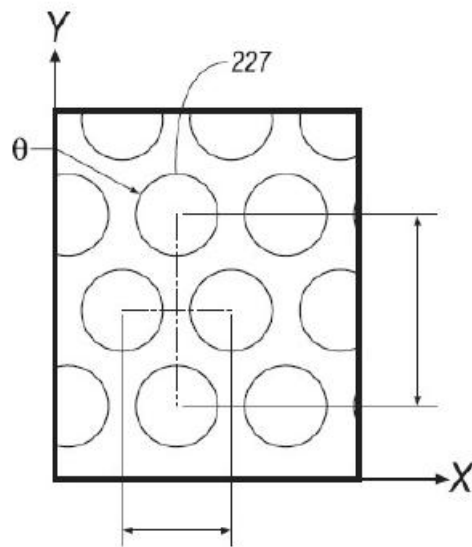
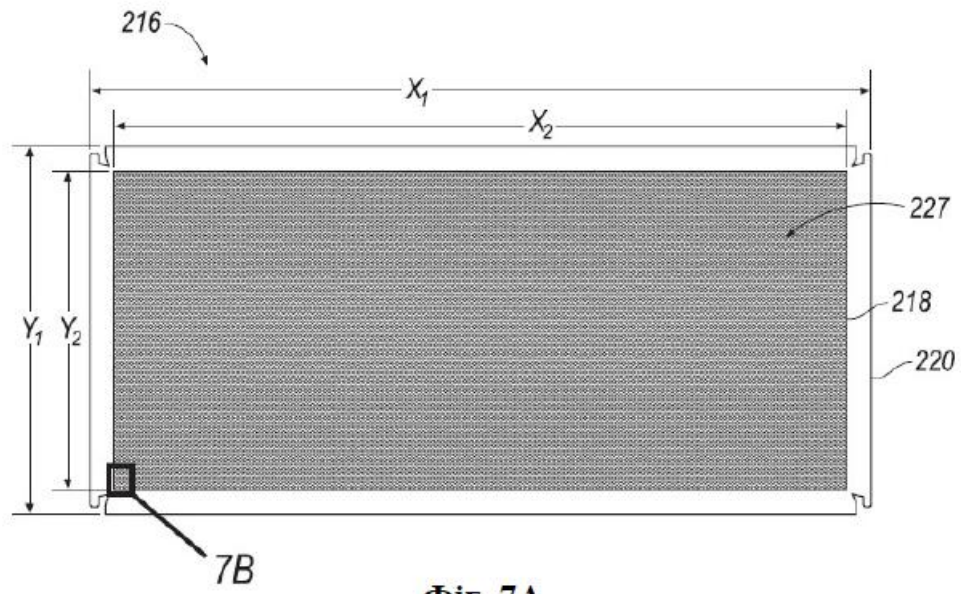


Fig. 6B



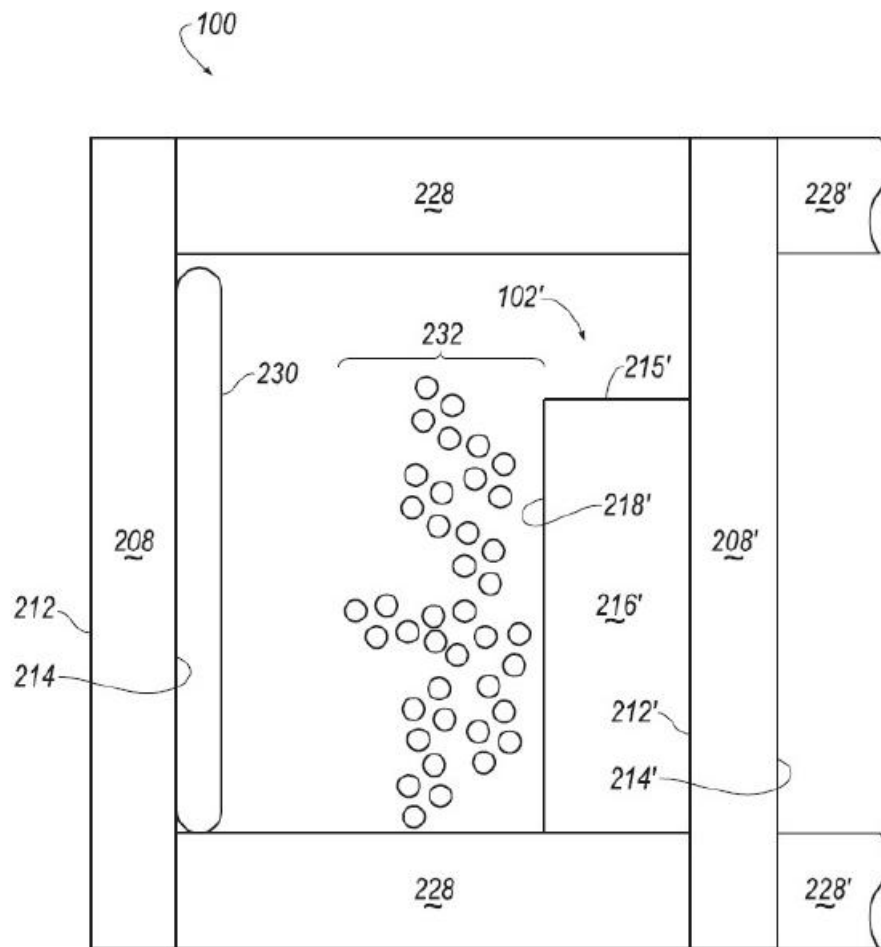


Fig. 8

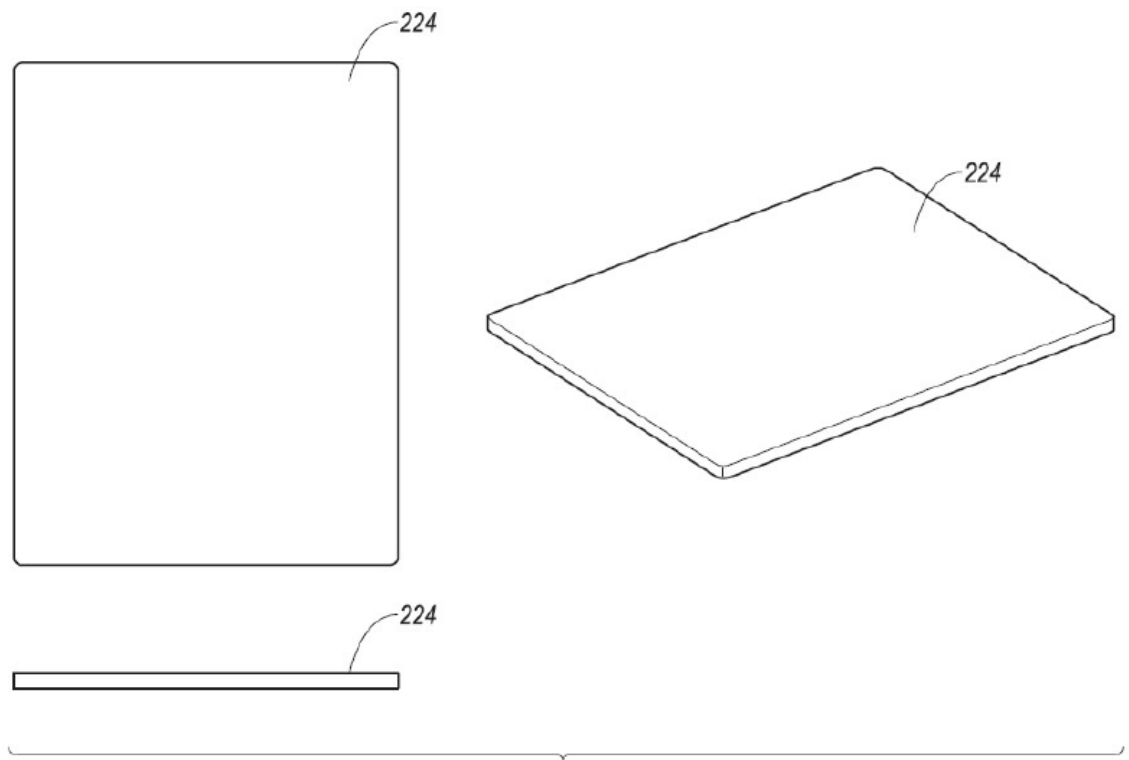
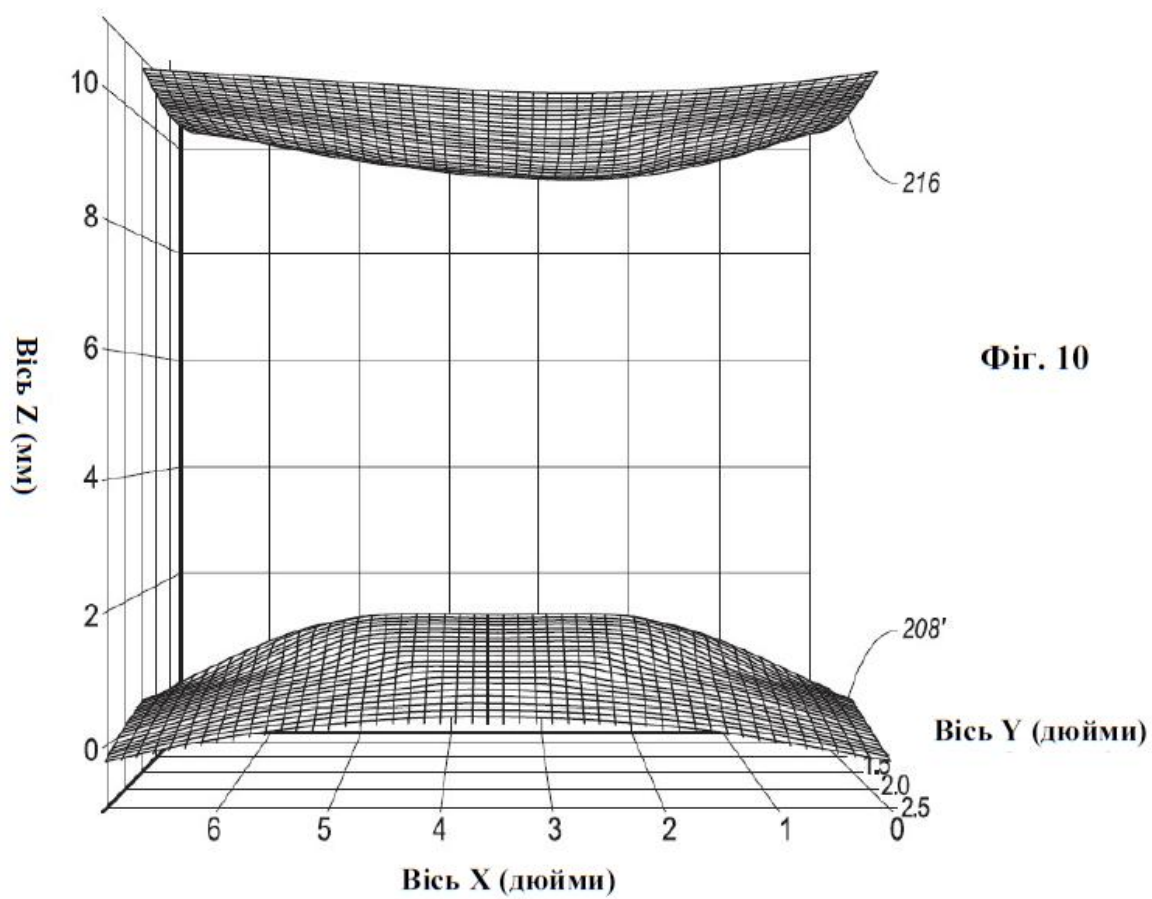


Fig. 9



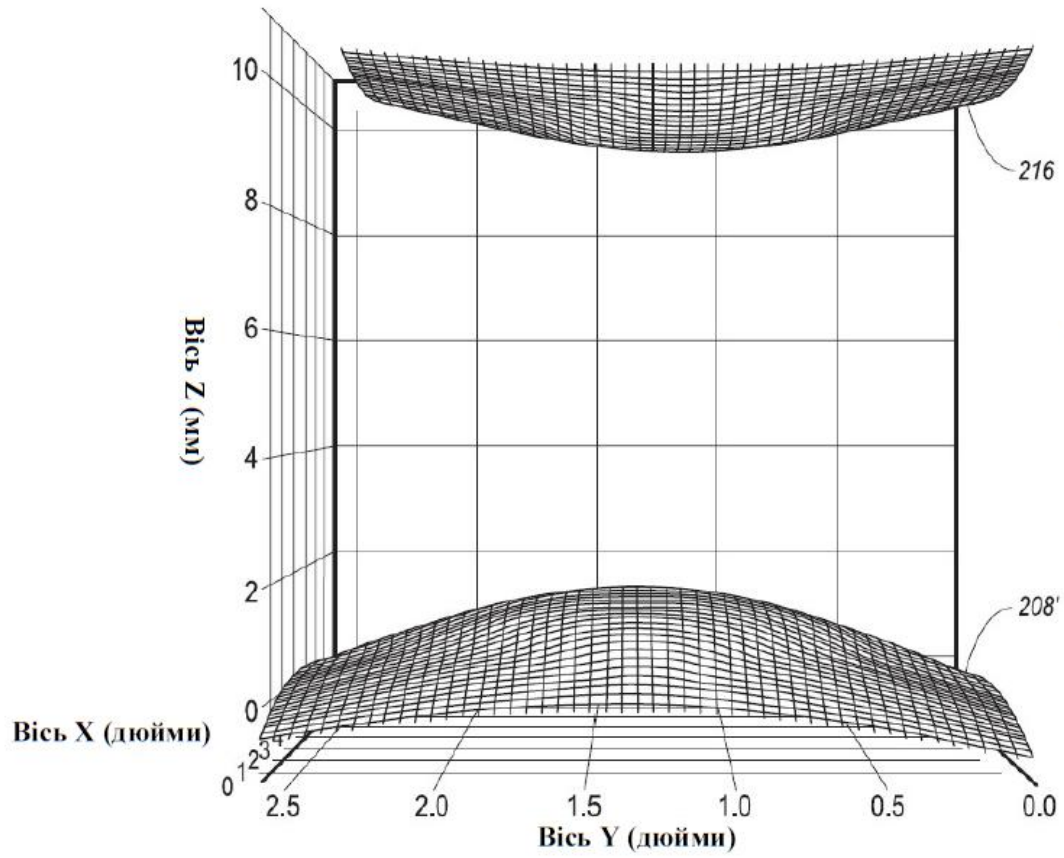


Fig. 11

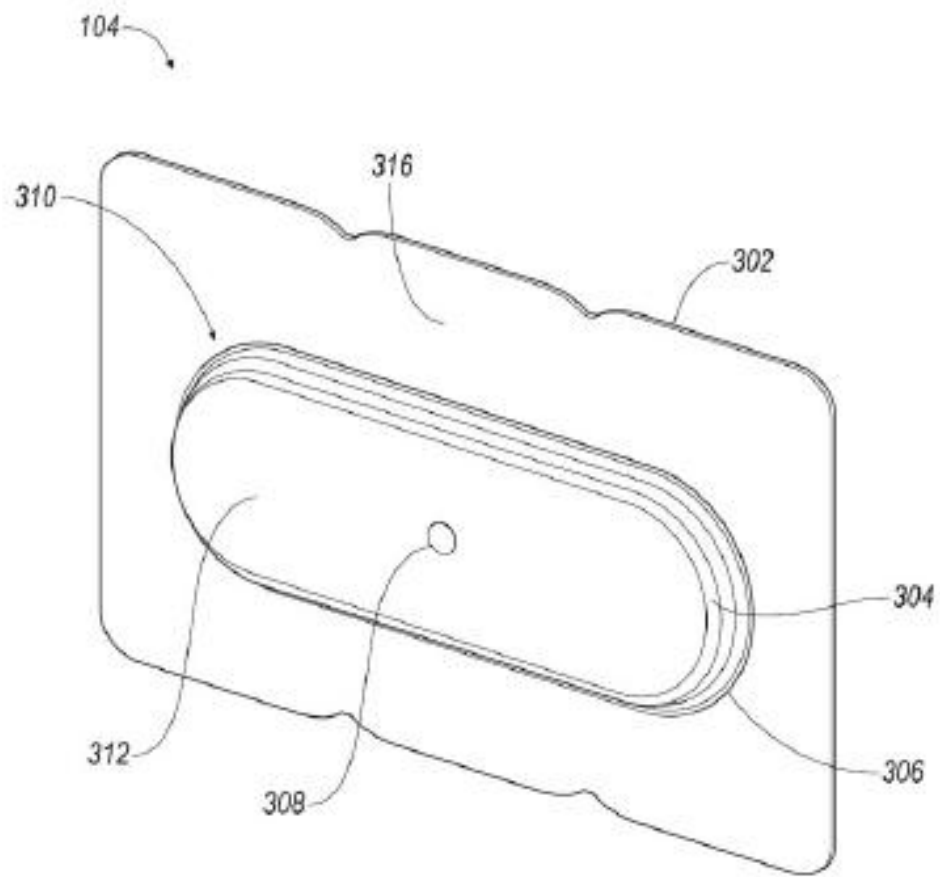
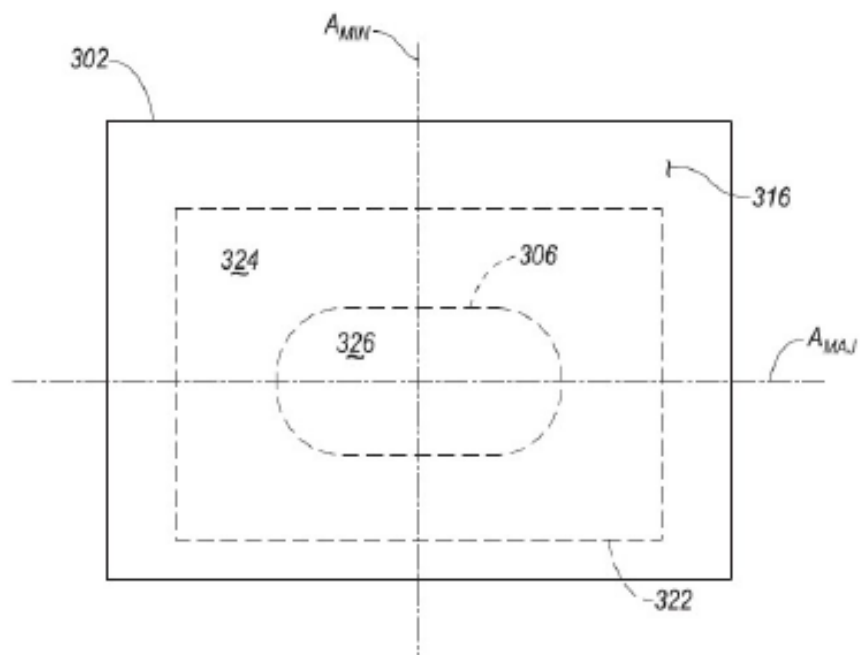
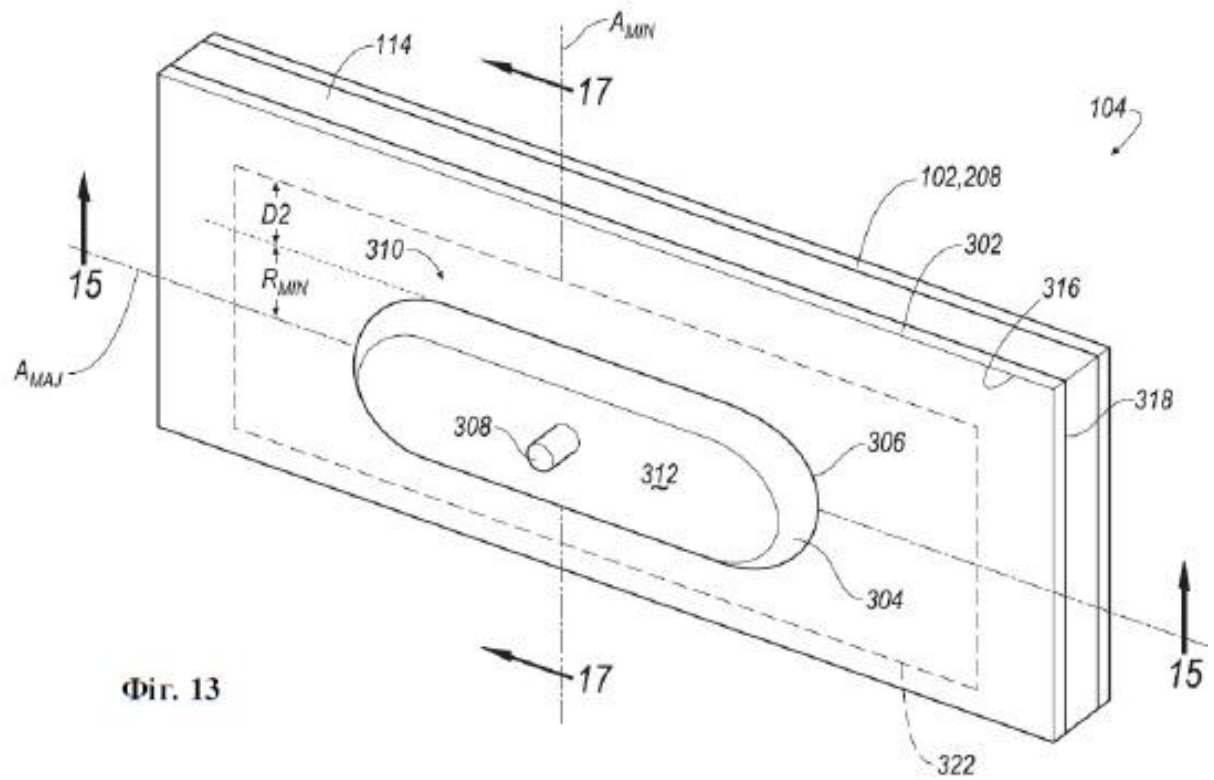


Fig. 12



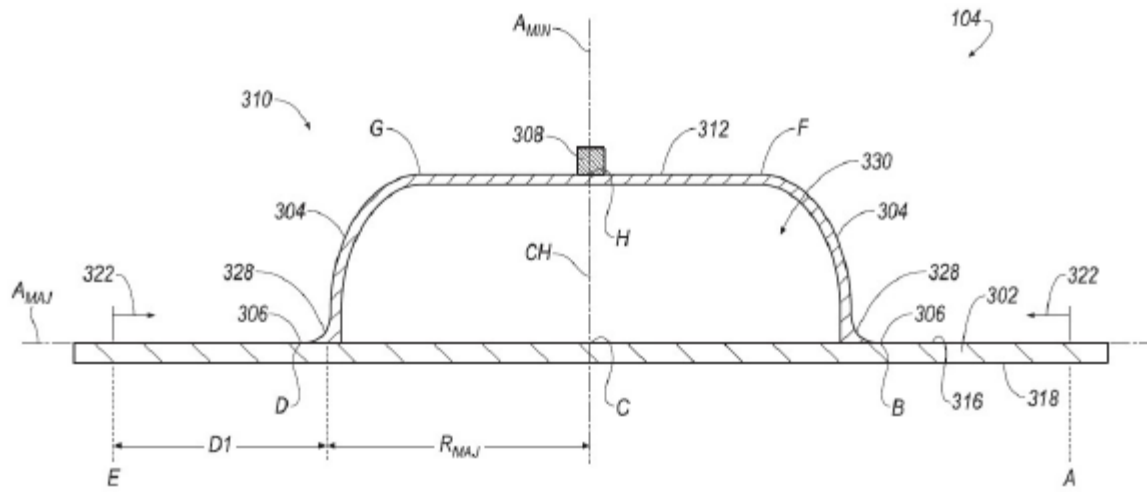


Fig. 15

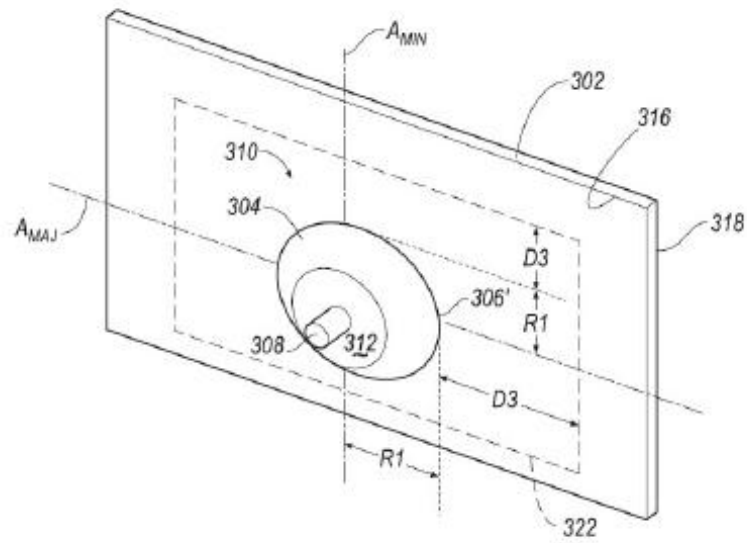


Fig. 16

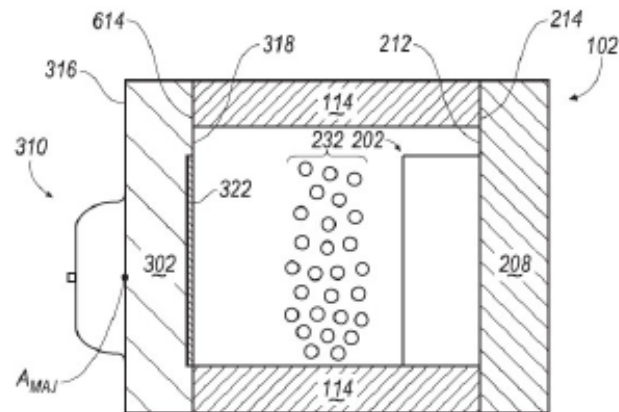


Fig. 17

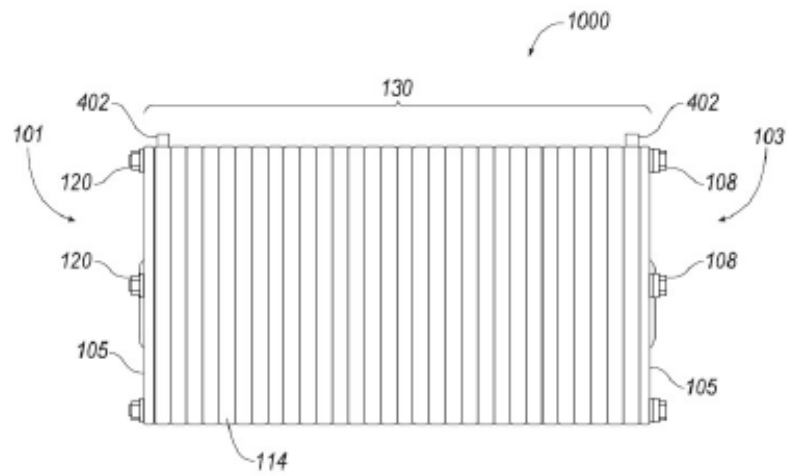


Fig. 18

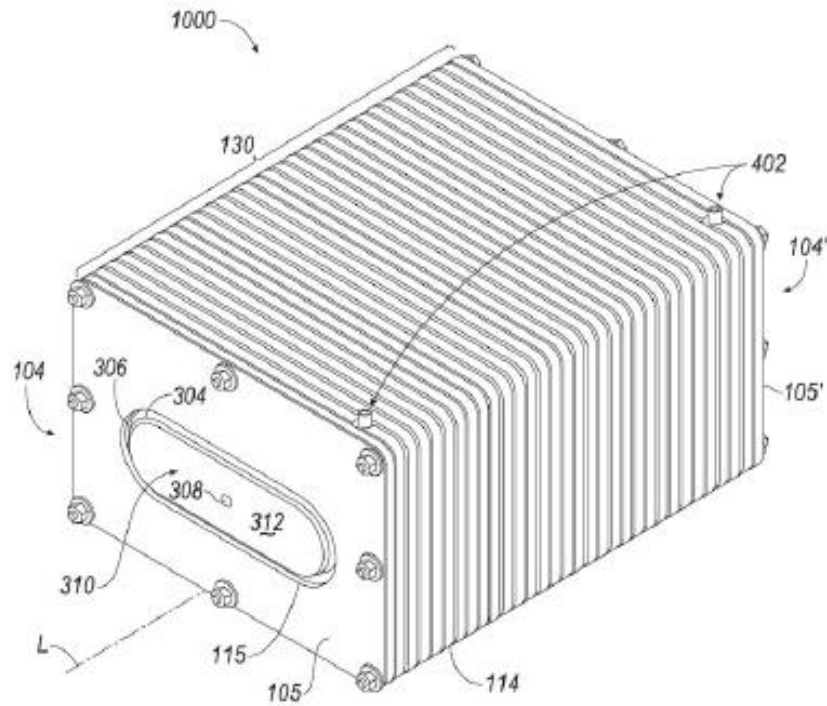


Fig. 19

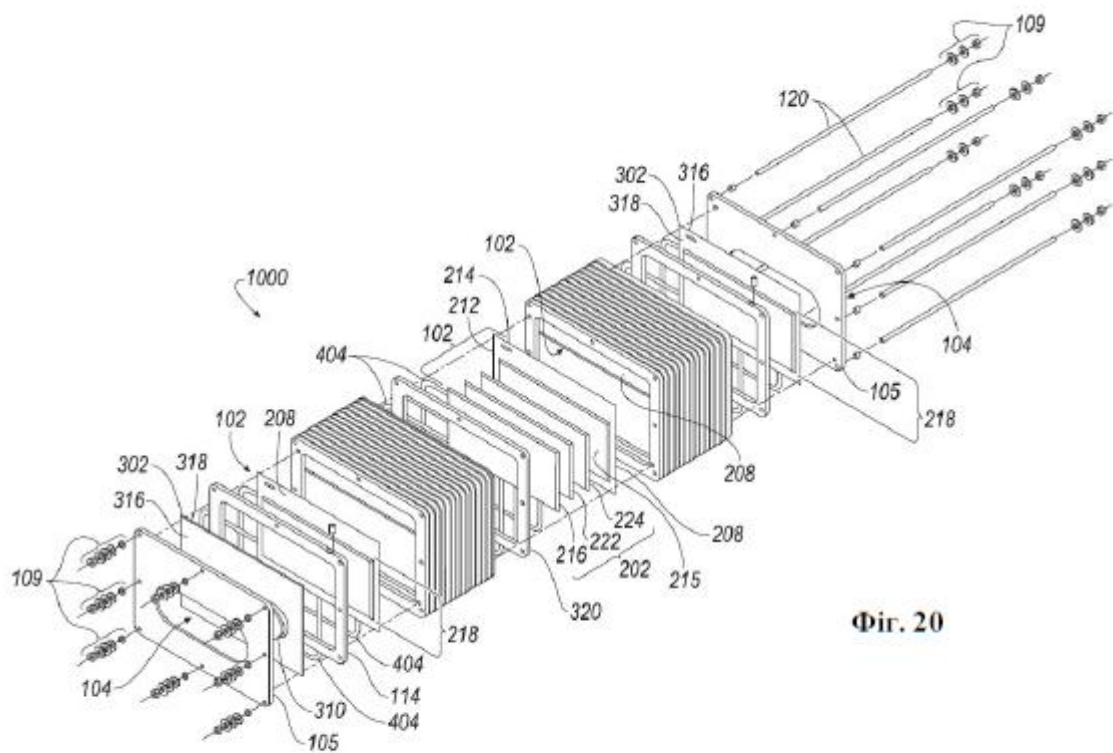


Fig. 20

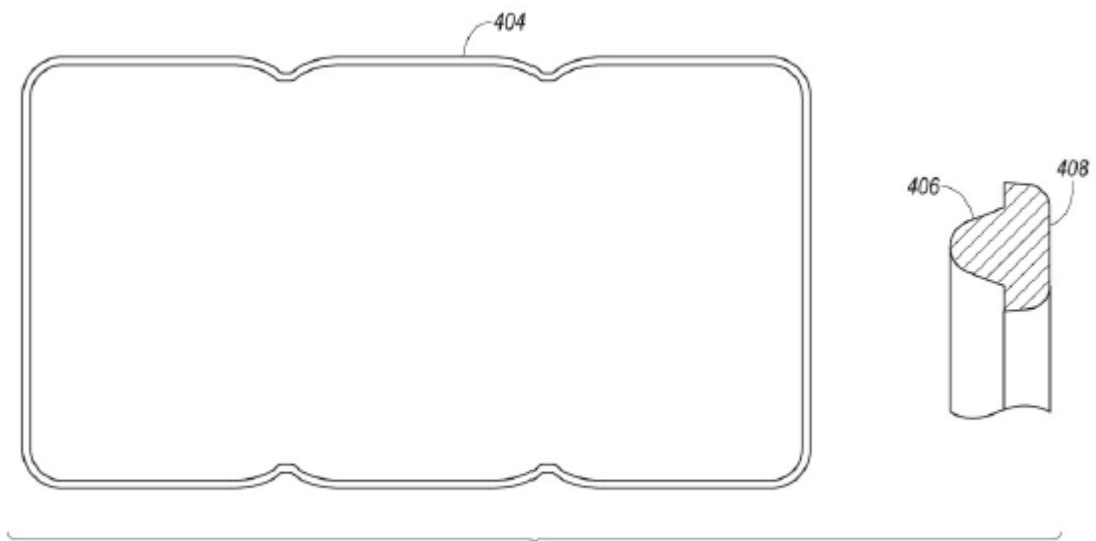


Fig. 21

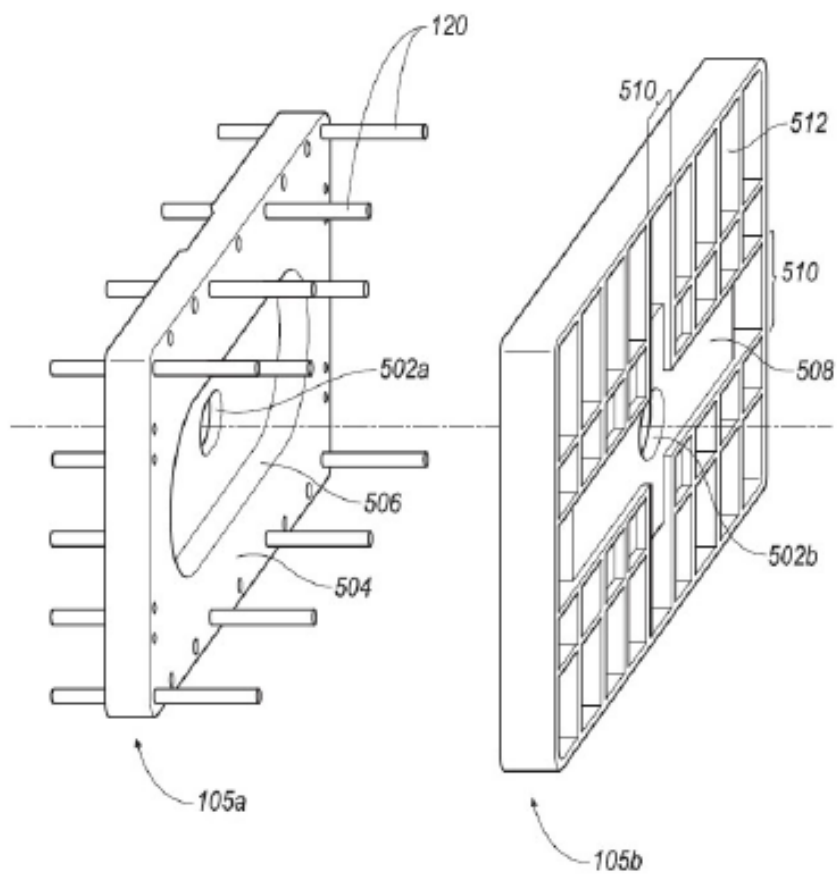
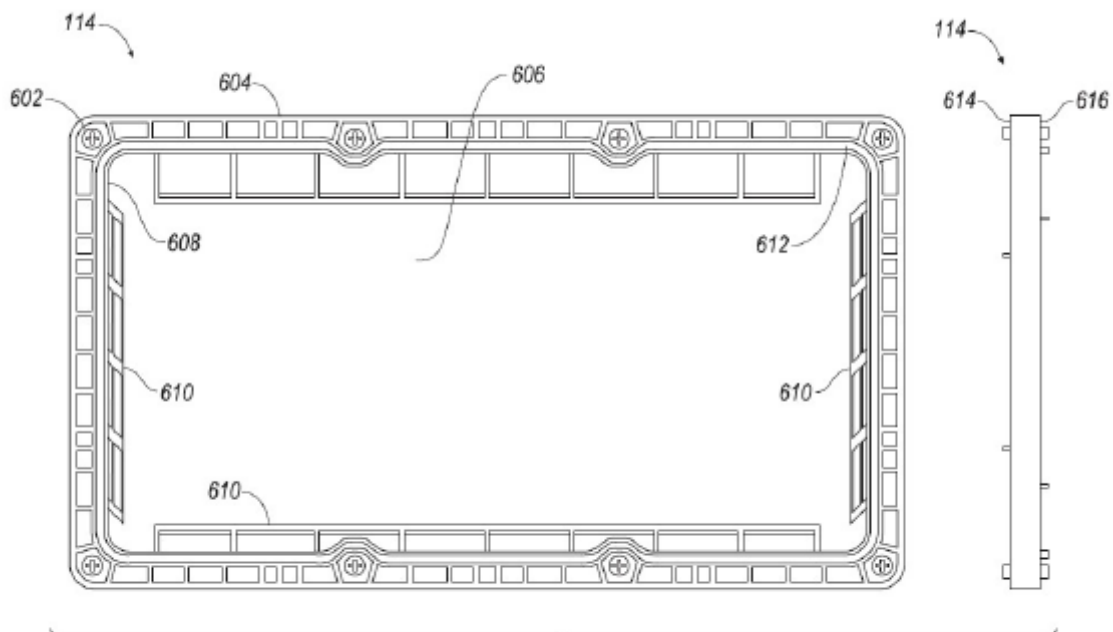
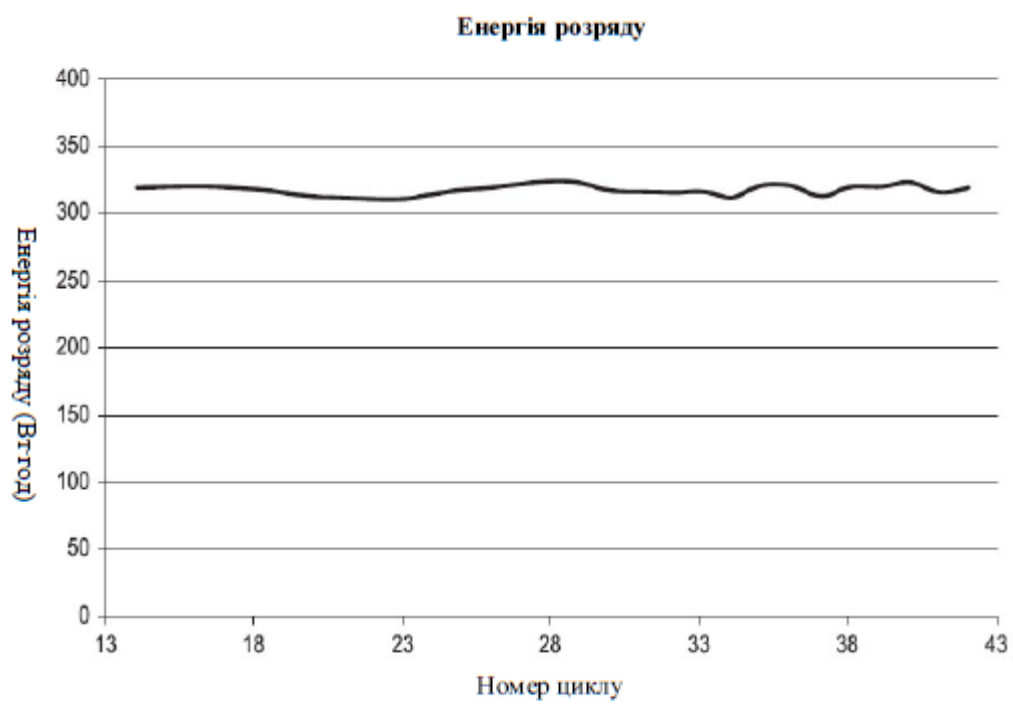


Fig. 22



Фіг. 23



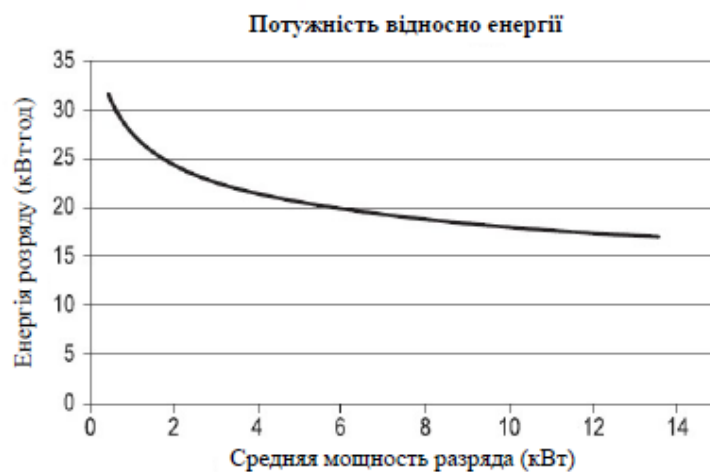
Фіг. 24



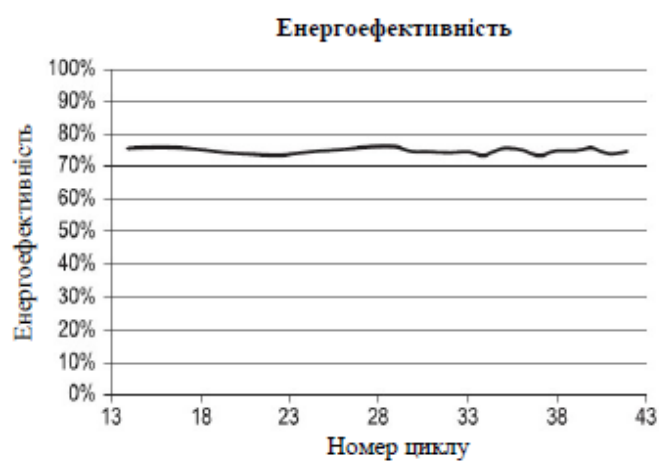
Фіг. 25А



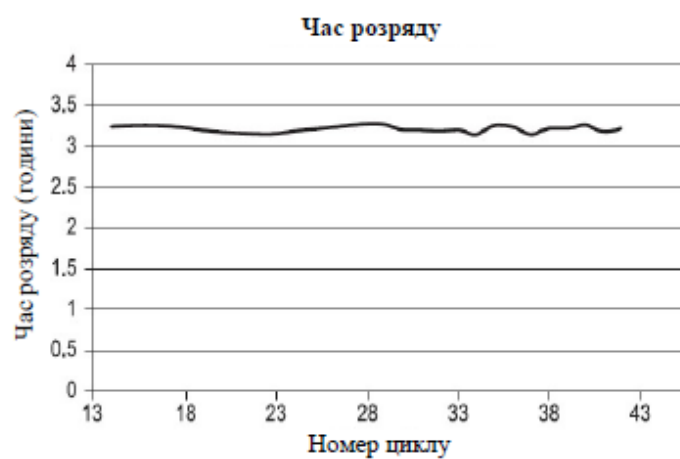
Фіг. 25В



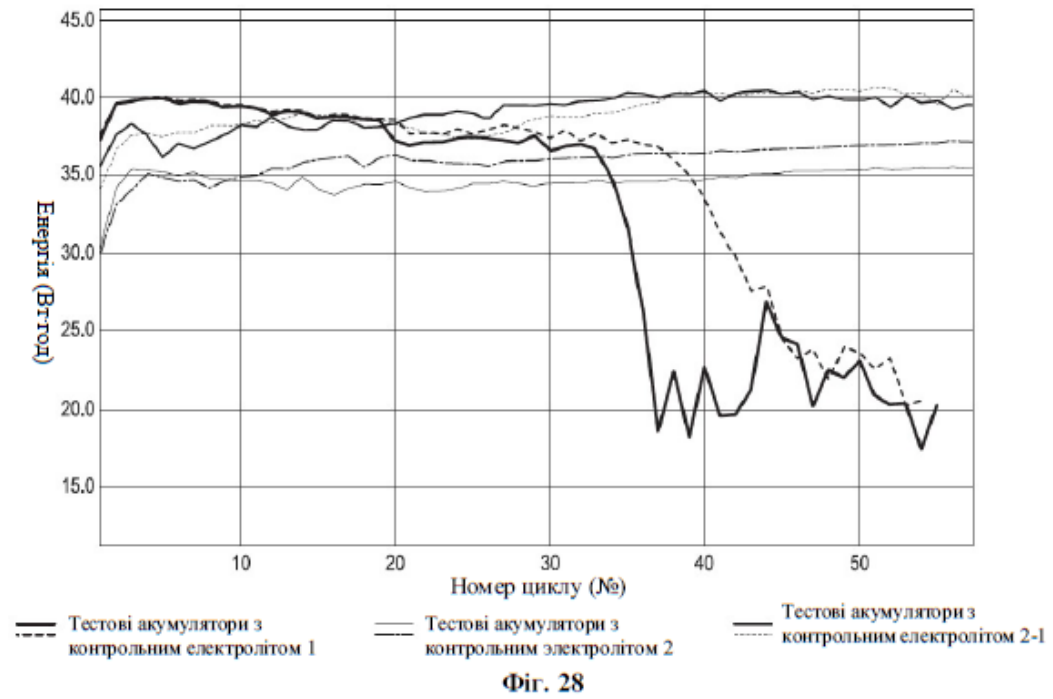
Фіг. 26

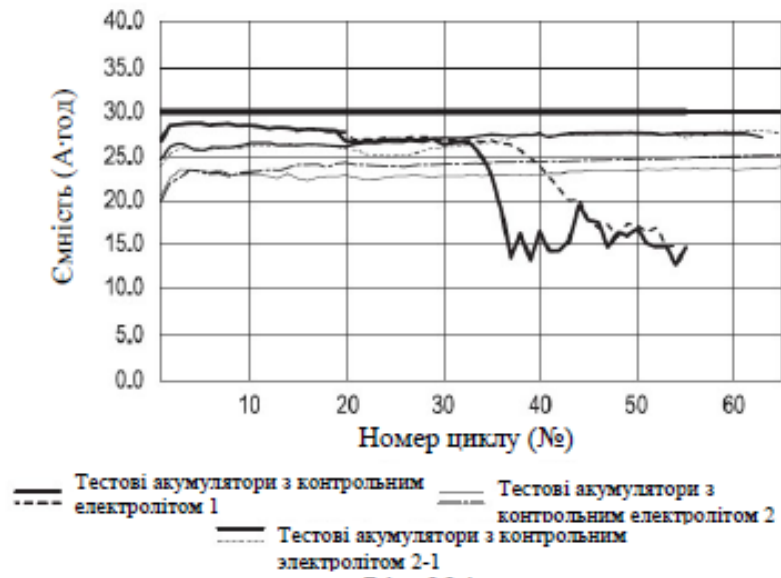


Фіг. 27А

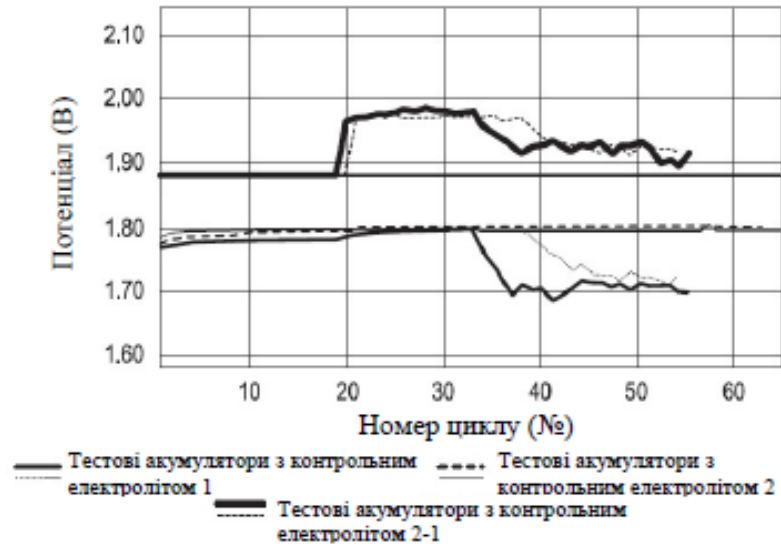


Фіг. 27В





Фіг. 29А



Фіг. 29В

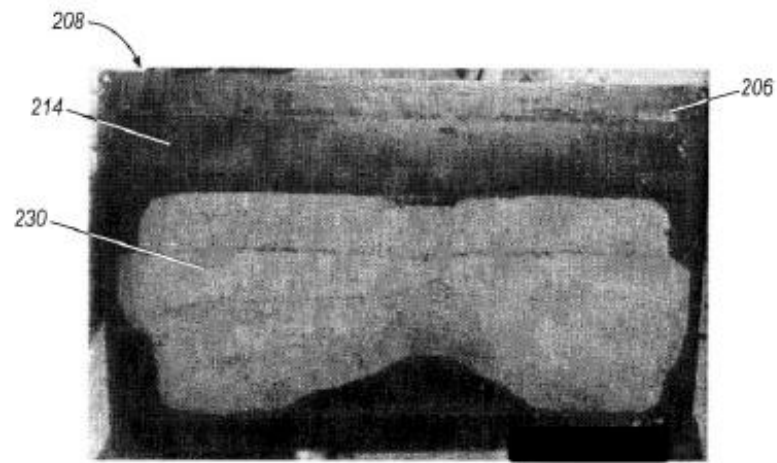


Fig. 30A

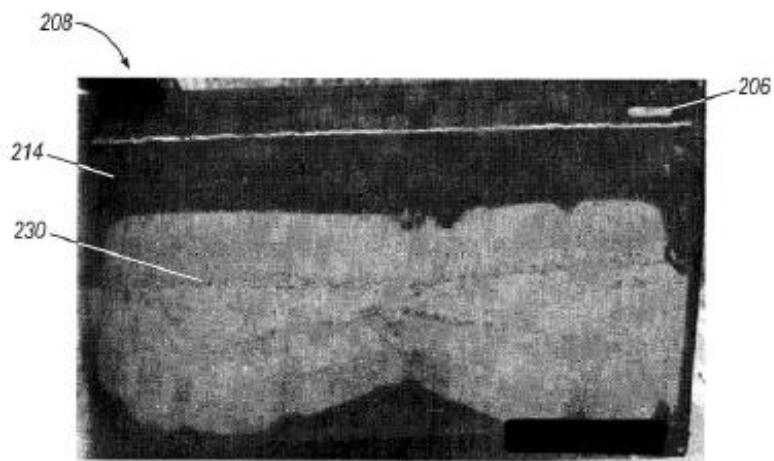


Fig. 30B

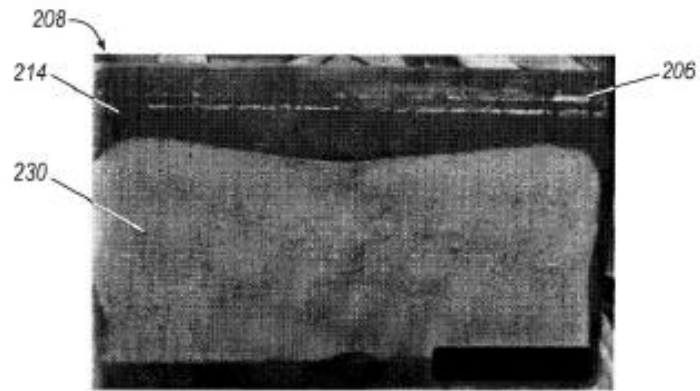


Fig. 31A

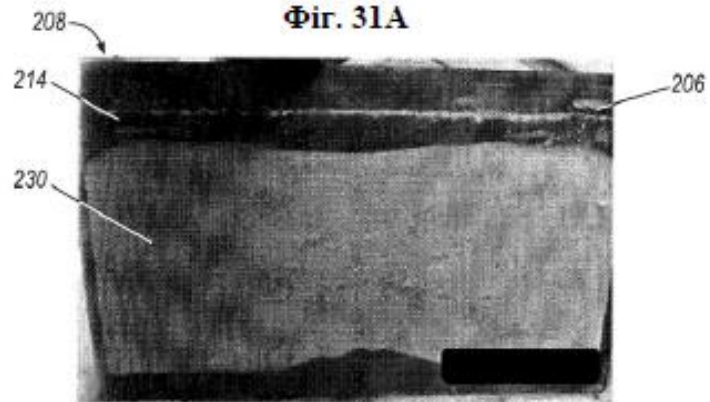


Fig. 31B

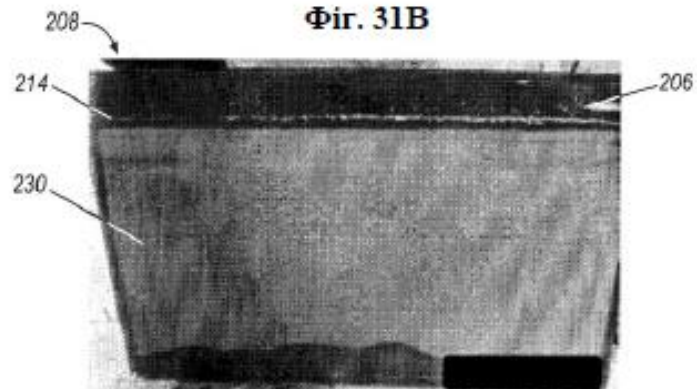
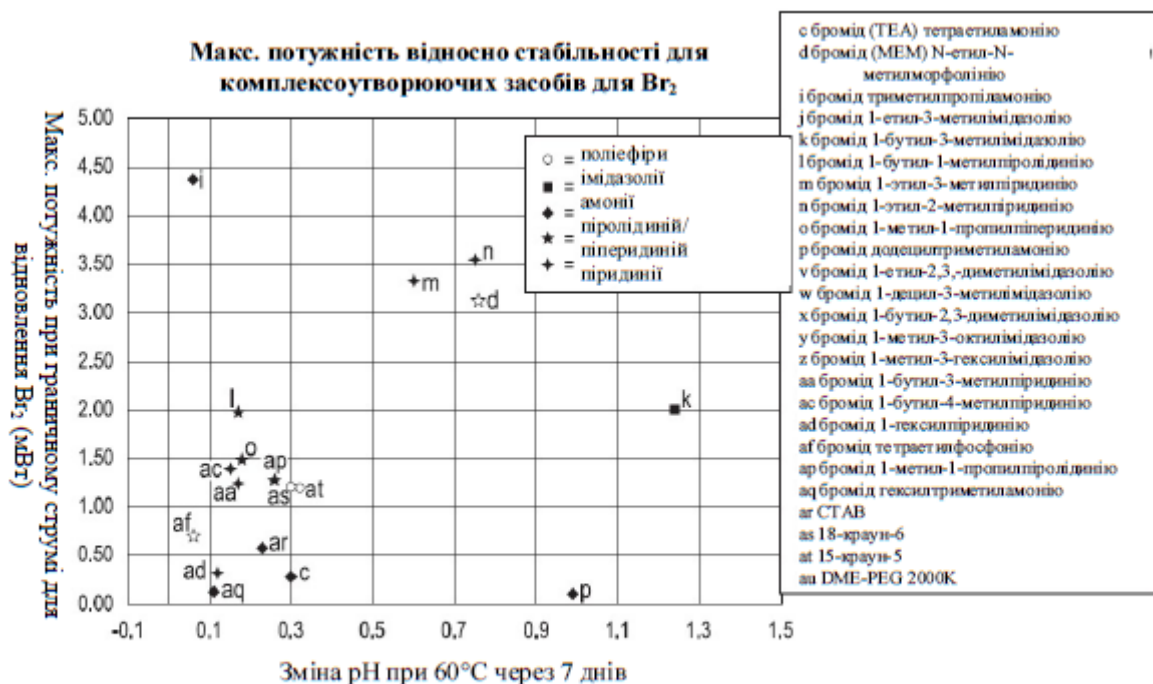


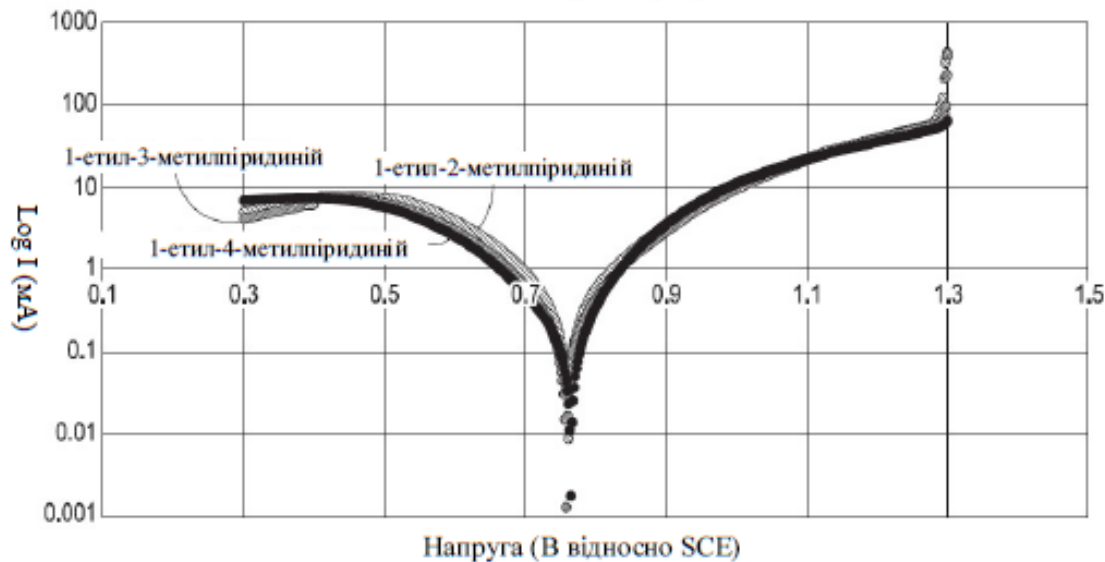
Fig. 31C



Фіг. 32

Порівняння активності Br_2 етилметилпіридиніїв

Графіки Тафеля етилметилпіридиніїв



Макс. потужність при граничному струмі для кожного:

- 1-етил-2-метилпіридинію $B_r = 3,43$ мВт
- 1-етил-3-метилпіридинію $B_r = 3,28$ мВт
- 1-етил-4-метилпіридинію $B_r = 3,03$ мВт

Фіг. 33

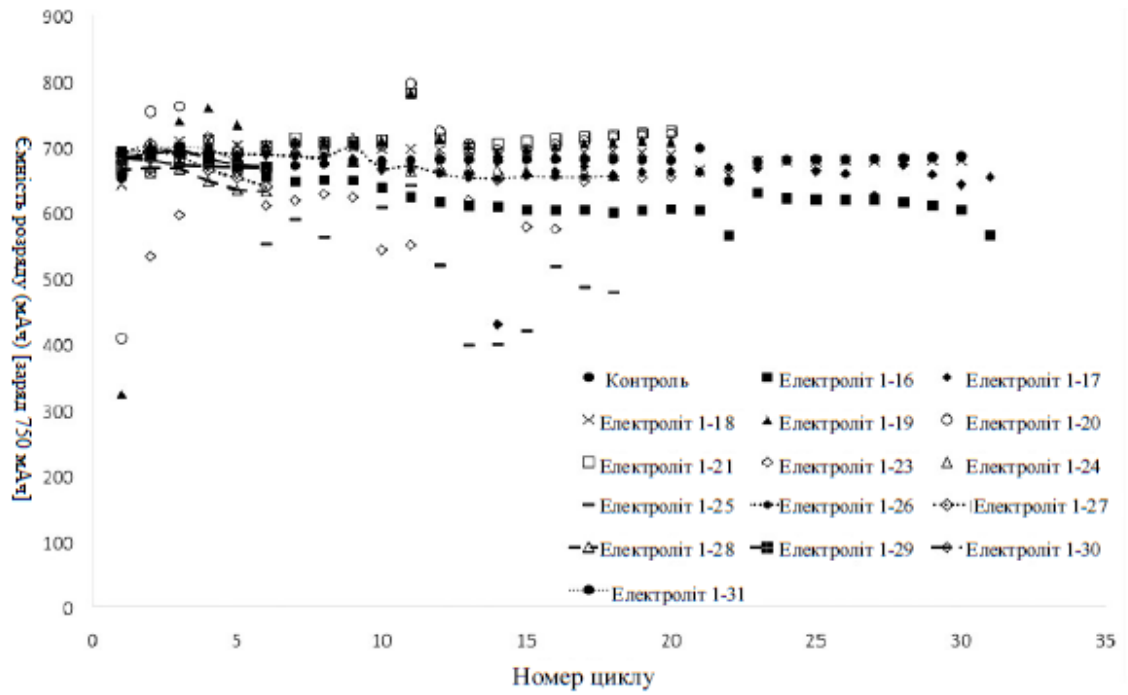


Fig. 35

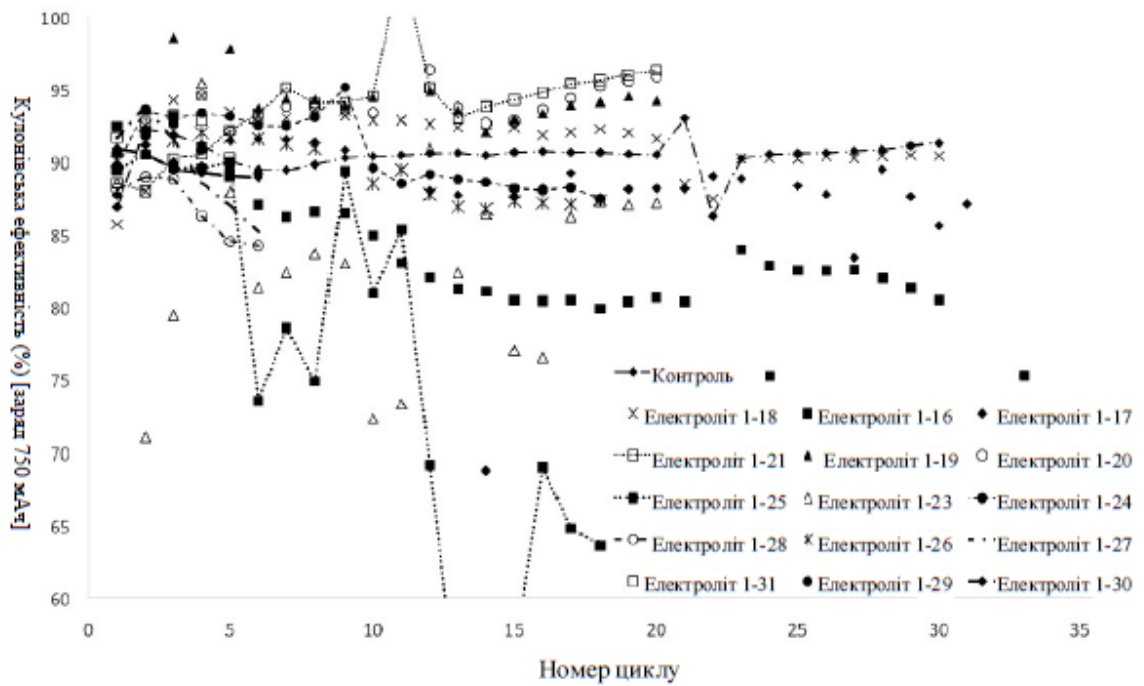
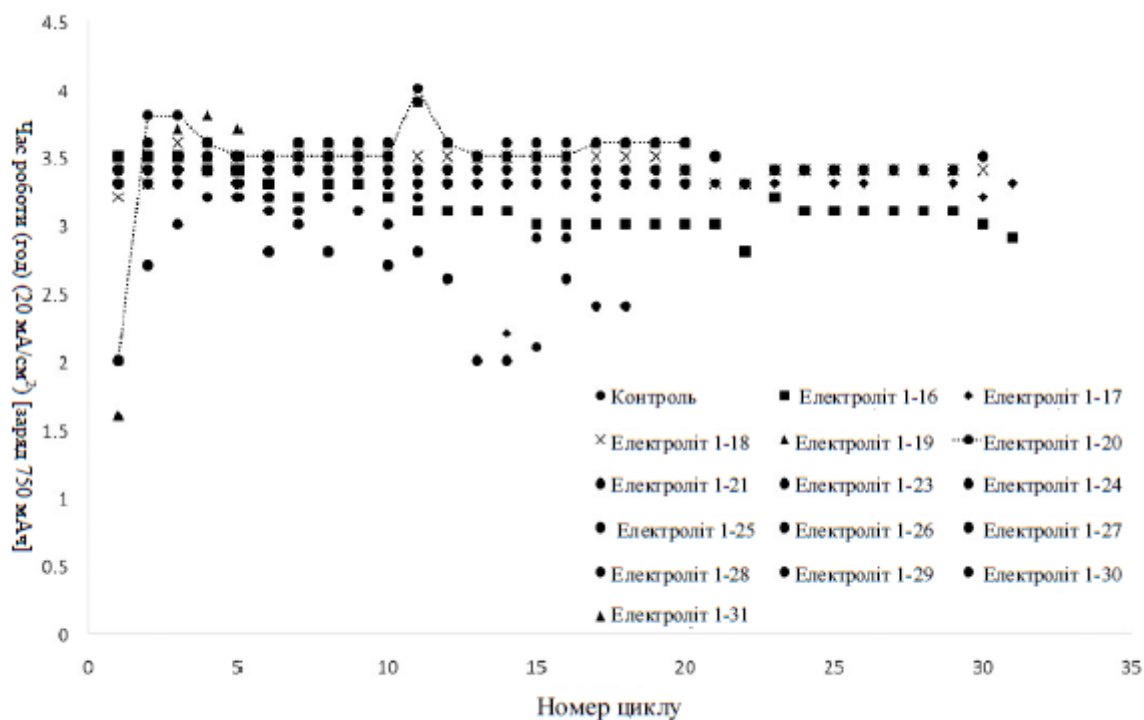
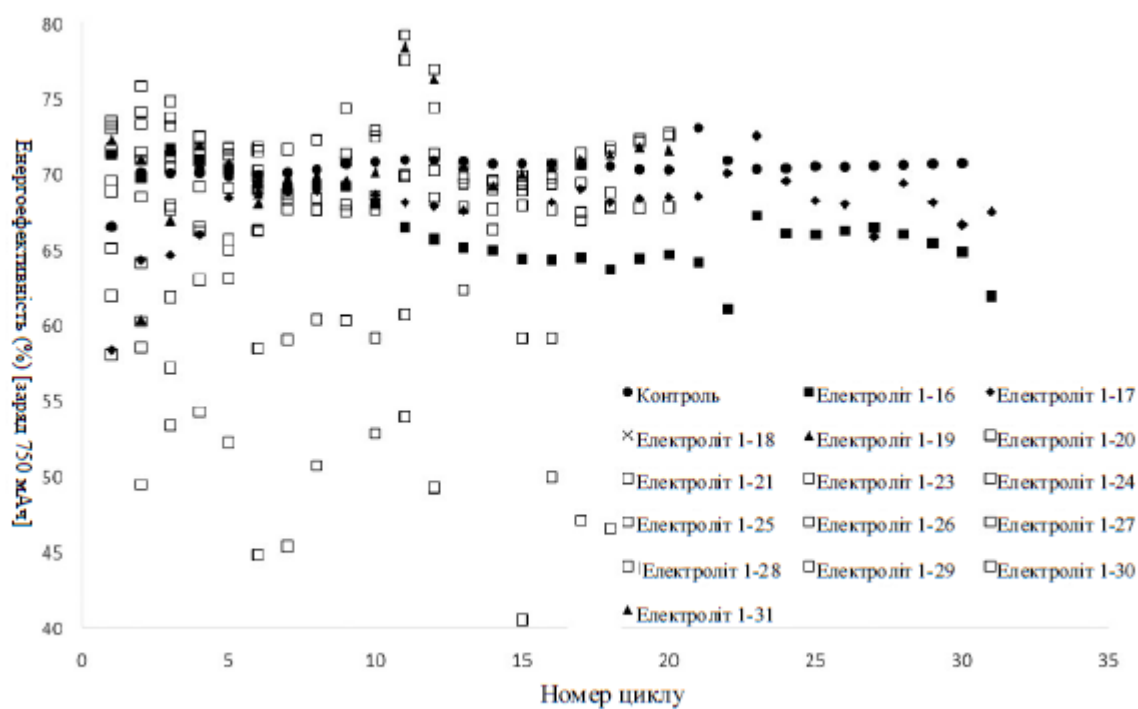


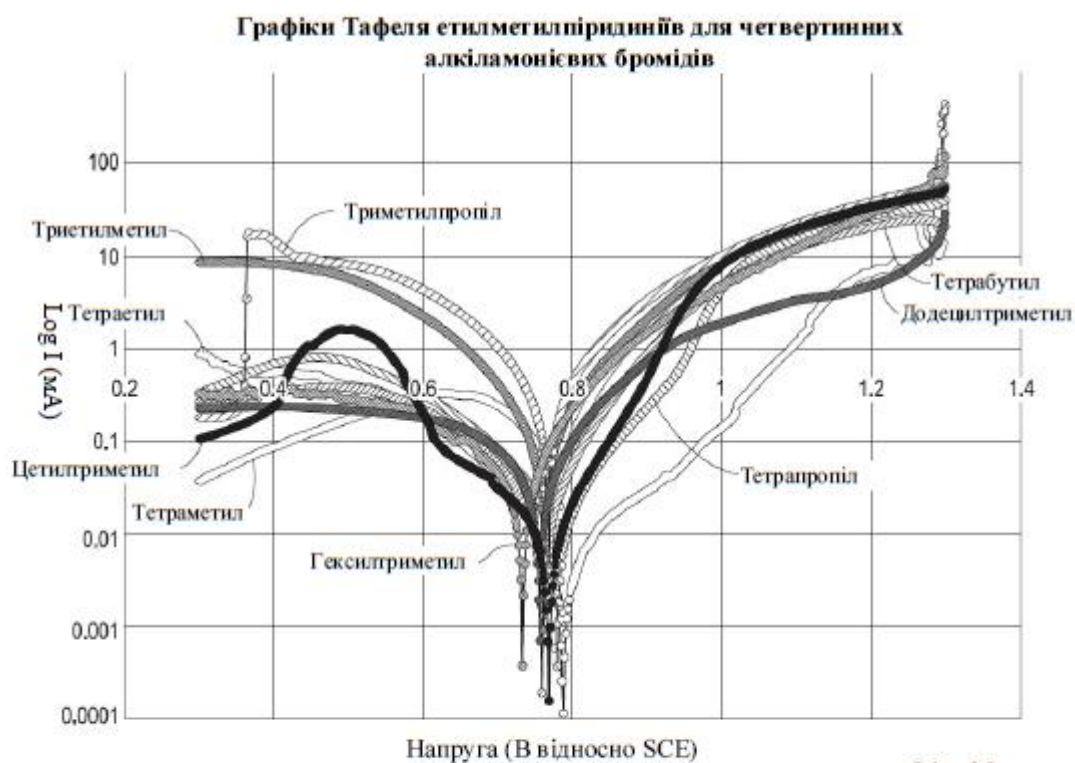
Fig. 36



Фіг. 37



Фіг. 38



Фіг. 39

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601