

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6263127号

(P6263127)

(45) 発行日 平成30年1月17日 (2018. 1. 17)

(24) 登録日 平成29年12月22日 (2017. 12. 22)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 12/08 (2006. 01)

HO 1 M 12/08 K

HO 1 M 4/86 (2006. 01)

HO 1 M 12/08 Z

HO 1 M 4/90 (2006. 01)

HO 1 M 4/86 M

HO 1 M 4/96 (2006. 01)

HO 1 M 4/86 B

HO 1 M 4/90 X

請求項の数 84 (全 87 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-547470 (P2014-547470)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)
 (65) 公表番号 特表2015-506079 (P2015-506079A)
 (43) 公表日 平成27年2月26日 (2015. 2. 26)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/069677
 (87) 国際公開番号 W02013/090680
 (87) 国際公開日 平成25年6月20日 (2013. 6. 20)
 審査請求日 平成27年12月7日 (2015. 12. 7)
 (31) 優先権主張番号 61/570, 716
 (32) 優先日 平成23年12月14日 (2011. 12. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 513014341
 エオス エナジー ストレージ, エルエ
 ルシー
 アメリカ合衆国 ニュージャージー 08
 837, エジソン, ファーンウッド
 アベニュー 214
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (74) 代理人 100181674
 弁理士 飯田 貴敏
 (74) 代理人 100181641
 弁理士 石川 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気的に再充電可能な金属アノードセルおよびバッテリシステムならびに方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気的に再充電可能な金属アノードセルであって、前記セルは、
 金属電極と、

空気接触電極であって、前記空気接触電極は、少なくとも1つの電流コレクタを備え、
 前記少なくとも1つの電流コレクタは、炭化チタンを含む耐食性の外側層であって、前記
 電流コレクタの外側にある外側層と、金属チタンまたはチタン合金を含む伝導性内側層で
 あって、前記電流コレクタの内側にある内側層と、空気透過性疎水性膜とを有する、空気
 接触電極と、

前記金属電極と前記空気接触電極との間に位置している水性電解質と、

前記金属電極および前記空気接触電極が互いから一定の距離に位置するように、前記金
 属電極および前記空気接触電極の両方を支持するフレームと

を備え、前記金属電極は、前記空気接触電極と前記水性電解質との間にイオン伝導性電
 気絶縁材料を伴わずに、前記水性電解質に直接接触する、金属アノードセル。

【請求項 2】

前記金属電極と前記空気接触電極との間の前記一定の距離は、水性電解質が含まれる空
 間を画定する、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 3】

前記金属電極は、亜鉛またはマグネシウムを含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 4】

10

20

前記電流コレクタは、展伸金属、電気伝導性スクリーン、織布、多孔質発泡体、有孔箔、ワイヤ、破片、ロッド、ウール、メッシュ、またはそれらの任意の組み合わせをさらに含む、請求項 3 に記載のセル。

【請求項 5】

前記空気接触電極および金属電極は、双極構成で接続されている、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 6】

前記フレームは、ポリマー材料またはプラスチックから少なくとも部分的に形成される、請求項 5 に記載のセル。

【請求項 7】

前記空気接触電極は、水平方向に延在し、前記金属電極より上側に配置されている、請求項 3 に記載のセル。

【請求項 8】

前記フレームは、シェルフを含み、前記シェルフは、前記セル内に突出し、前記金属電極に接触する、請求項 7 に記載のセル。

【請求項 9】

前記空気接触電極と前記金属電極との間、または前記金属電極の両側に位置している、セル充電および関連酸素生成のために構成された補助電極をさらに備える、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 10】

前記空気接触電極は、炭素材料をさらに含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 11】

前記空気接触電極の前記炭素材料は、カーボンブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックまたはファーンズブラック、チャンネルブラック、活性炭、黒鉛、熱分解黒鉛、網目ガラス状炭素 (reticulated vitreous carbon)、フッ素化炭素、またはガラス状炭素から選択される、請求項 10 に記載のセル。

【請求項 12】

前記空気接触電極の前記炭素材料は、カーボンナノチューブ、官能化ナノチューブ、カーボンナノファイバ、官能化ナノファイバ、ワイヤ、フレック、フィルム、グラフェン、またはフラーレンのうちの 1 つ以上を含む、種々の形状およびサイズの炭素系粒子を含む、請求項 10 に記載のセル。

【請求項 13】

前記空気接触電極は、少なくとも 1 つの炭素系化合物を含み、前記空気接触電極の孔隙率は、30% より大きい、請求項 10 に記載のセル。

【請求項 14】

前記空気接触電極は、少なくとも 1 つの炭素系電気伝導性ポリマーを含む、請求項 10 に記載のセル。

【請求項 15】

2 psi よりも大きい引張強度を前記空気接触電極に付与するバインダをさらに含む、請求項 10 に記載のセル。

【請求項 16】

前記空気接触電極は、少なくとも 1 つの金属酸化物または非金属酸化物をさらに含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 17】

前記空気接触電極は、1 つ以上の金属酸化物を含み、前記 1 つ以上の金属酸化物は、非化学量論的であり、式 $M_{m-x}O_{m-y}$ を有し、M は、金属を表し、O は、酸素を表し、下付き文字 x は、 $0 < x < 1$ の値を有し、下付き文字 y は、 $0 \leq y \leq 1$ の値を有し、下付き文字 m は、 $1 \leq m \leq 5$ の値を有する、請求項 16 に記載のセル。

【請求項 18】

前記空気接触電極は、 PtO_2 、 NiO_2 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 SnO

10

20

30

40

50

Fe_2O_3 、 W_2O_3 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ge_2O_3 、 B_2O_3 、または CeO_2 から選択される群に属する、1つ以上の金属酸化物または非金属酸化物を含む、請求項16に記載のセル。

【請求項19】

前記空気接触電極は、ドーピングされたシリコン、またはドーピングされていないシリコンを含む、請求項1に記載のセル。

【請求項20】

前記空気接触電極は、 SiO_2 、アルミノケイ酸塩、ウルトラマリン、または Al_2O_3 のうちの1つ以上を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項21】

前記空気接触電極は、 SnS または TiS_2 を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項22】

前記空気接触電極は、金属、非金属、または遷移金属のうちの1つ以上のホウ化物を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項23】

前記空気接触電極は、 TiB_2 を含む、請求項22に記載のセル。

【請求項24】

前記空気接触電極は、 Ir 、 Zr 、 Ti 、 Pt 、 Ru 、 Rh 、 Co 、 Mn 、 V 、 Ce 、 Bi 、 Ag 、 Cu 、 Fe 、または Au といった元素のうちの1つ以上を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項25】

前記空気接触電極は、 Ir 、 Zr 、 Ti 、 Pt 、 Ru 、 Rh 、 Co 、 Mn 、 V 、 Ce 、 Bi 、 Ag 、 Cu 、 Fe 、または Au といった元素のうちの1つ以上を含むナノ粒子を含む、請求項24に記載のセル。

【請求項26】

前記空気接触電極は、 TiH_2 を含む、請求項24に記載のセル。

【請求項27】

前記空気接触電極は、 TiO_2 、 Ti_4O_7 、 Ti_5O_8 、または Ti_5O_9 のうちの1つ以上を含む、請求項24に記載のセル。

【請求項28】

前記空気接触電極は、 TiO_2 、 Ti_4O_7 、 Ti_5O_8 、または Ti_5O_9 のうちの1つ以上を含むナノサイズの粒子を含む、請求項24に記載のセル。

【請求項29】

前記空気接触電極は、バナジウムおよび酸素を含む1つ以上の化合物を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項30】

前記空気接触電極は、酸化バナジウム(II)、酸化バナジウム(III)、酸化バナジウム(IV)、または酸化バナジウム(V)といった、バナジウム化合物のうちの1つ以上を含む、請求項29に記載のセル。

【請求項31】

前記空気接触電極は、 V_6O_{13} または V_5O_8 を含む、請求項30に記載のセル。

【請求項32】

前記空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、4.0またはそれより小さい酸化状態を有する、請求項1に記載のセル。

【請求項33】

前記空気接触電極は、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 、または MnO_x のうちの1つ以上を含み、下付き文字 x は、 $1.10 \leq x \leq 2.01$ の範囲内である、請求項32に記載のセル。

【請求項34】

前記空気接触電極は、 IrO_2 、 RuO_2 、 V_2O_5 、 CeO_2 、または RhO_2 のう

10

20

30

40

50

ちの1つ以上を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項35】

前記空気接触電極は、 IrO_2 、 RuO_2 、 V_2O_5 、 CeO_2 、または RhO_2 のうちの1つ以上を含むナノ粒子サイズの金属酸化物を含む、請求項34に記載のセル。

【請求項36】

前記空気接触電極は、金属合金、または金属および金属合金の組み合わせを含む、請求項1に記載のセル。

【請求項37】

前記空気接触電極は、金属間組成物を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項38】

前記空気接触電極は、 Ag-Ni 、 Ag-Au 、 PdPt 、 $\text{Pt}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ 、 $\text{Pt}_x\text{Z}_{1-x}$ （Zが、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、xが、0.1と0.9との間である）、または $\text{Pt}_x\text{M}_z\text{Z}_{1-x-z}$ （Mが、イリジウム、レニウム、コバルト、およびニッケル、ならびにそれらの組み合わせから成る群から選択され、Zが、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、x+zが、0.1と0.9との間である）のうちの1つ以上を含む、請求項37に記載のセル。

【請求項39】

前記空気接触電極は、1つ以上の金属を含むポルフィリン、または1つ以上の金属を含むポルフィリンの熱または放射線誘導性分解生成物を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項40】

前記空気接触電極は、テトラアザブレンを含む、請求項39に記載のセル。

【請求項41】

前記空気接触電極は、コバルトまたはその化合物を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項42】

前記空気接触電極は、ニッケルまたはその化合物を含む、請求項1に記載のセル。

【請求項43】

前記空気接触電極は、1ミクロン未満の平均直径を有する複数のコバルト粒子を含む、請求項41に記載のセル。

【請求項44】

前記空気接触電極は、酸化マンガんと、電気伝導性添加剤とを含む、請求項1に記載のセル。

【請求項45】

前記空気接触電極は、酸化マンガんと、電気伝導性炭素とを含む、請求項44に記載のセル。

【請求項46】

前記空気接触電極は、酸化マンガんと、金属を含む複数の伝導性粒子とを含む、請求項44に記載のセル。

【請求項47】

前記空気接触電極は、一般式 $\text{A}_a\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{S}_s\text{X}_h$ を有する酸化マンガン化合物を含み、Aは、H、Li、Na、K、Rb、Sr、またはAgから選択され、下付き文字aは、 $0.00 \leq a < 1.2$ であり、Mnは、マンガンを表し、Mは、V、Ce、Bi、Ti、Fe、Co、Ni、Zr、La、Ybから選択され、Oは、酸素を表し、Sは、硫黄を表し、下付き文字sは、 $0.00 \leq s \leq 0.1$ であり、Xは、FまたはClから選択され、下付き文字hは、 $0.00 \leq h \leq 0.15$ であり、下付き文字x、y、およびzは、全体的な化合物が電氣的に中性であるような値を有する、請求項44に記載のセル。

【請求項48】

前記空気接触電極は、酸化コバルトを含む、請求項41に記載のセル。

【請求項 49】

前記空気接触電極は、コバルトと、酸素とを含み、コバルトは、+2 から +8 の酸化数を有する、請求項 48 に記載のセル。

【請求項 50】

前記空気接触電極は、 CoO 、 CoO_3 、 CoO_4 、または Co_3O_4 のうちの 1 つ以上を含む、請求項 49 に記載のセル。

【請求項 51】

前記空気接触電極は、 CoO 、 CoO_3 、 CoO_4 、または Co_3O_4 を含む複数の粒子を含み、前記複数の粒子は、1 ミクロン未満の平均粒径を有する、請求項 50 に記載のセル。

10

【請求項 52】

前記空気接触電極は、一般式 PbMnO_x を有する化合物を含み、Pb は、鉛を表し、Mn は、マンガンを表し、下付き文字 x は、前記化合物が電氣的に中性であるような数字である、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 53】

前記空気接触電極は、遷移金属、酸素、およびランタノイドの安定した組み合わせを有する 1 つ以上の化合物を含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 54】

前記空気接触電極は、遷移金属、酸素、およびランタノイドの安定した組み合わせを有する 1 つ以上の化合物の複数の粒子を含み、前記粒子は、1 ミクロン未満の平均直径を有する、請求項 53 に記載のセル。

20

【請求項 55】

前記空気接触電極は、 LaMnO_3 を含む、請求項 53 に記載のセル。

【請求項 56】

前記空気接触電極は、一般式 $\text{LaM}_x\text{Mn}_y\text{O}$ を有する化合物を含み、La は、ランタノイドを表し、M は、金属を表し、Mn は、マンガンを表し、O は、酸素を表し、下付き文字 x、y、および z は、前記化合物が電氣的に安定しているような数字である、請求項 54 に記載のセル。

【請求項 57】

前記空気接触電極は、 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、または $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ のうちの 1 つ以上を含む、請求項 56 に記載のセル。

30

【請求項 58】

前記空気接触電極は、一般式 $\text{A}_x\text{M}_y\text{PO}_z$ を有する化合物を含み、A は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、M は、遷移金属であり、下付き文字 x および y は、前記化合物が安定しているような数字であり、下付き文字 z は、4 の値を有する、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 59】

前記空気接触電極は、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、または LiFePO_4 を含む、請求項 58 に記載のセル。

40

【請求項 60】

前記空気接触電極は、ランタノイド、金属、遷移金属酸化物、およびハロゲンの組み合わせを有する化合物を含み、一般式 $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{X}_b$ を有し、Mn は、マンガンであり、M は、遷移金属であり、A は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、O は、酸素であり、X は、ハロゲンであり、下付き文字 x、y、a、および b は、前記化合物が電氣的に安定しているような値である、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 61】

前記空気接触電極の前記電流コレクタは、酸素還元触媒または水酸化触媒で被覆されている、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 62】

50

前記水性電解質は、水性塩化物系電解質を含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 6 3】

前記水性電解質は、カチオンが溶解状態で可溶性塩化物塩を形成するために好適である可溶性塩化物塩の混合物を含む、請求項 6 2 に記載のセル。

【請求項 6 4】

前記水性電解質は、3 から 10 の範囲内の pH を有する水性塩化物系電解質である、請求項 6 2 に記載のセル。

【請求項 6 5】

前記水性電解質は、 $30 \text{ (ミリオーム cm)}^{-1}$ よりも大きい伝導率を有する水性塩化物系電解質である、請求項 6 2 に記載のセル。

10

【請求項 6 6】

前記水性電解質は、2 またはそれよりも大きい [Cr] 対 [Zn++]⁺ 比を有する水性塩化物系電解質である、請求項 6 2 に記載のセル。

【請求項 6 7】

前記水性電解質は、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ヘキサフルオロケイ酸、テトラフルオロホウ酸塩、メタンスルホン酸塩、過マンガン酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、フッ化物、またはリン酸塩といったアニオンのうちの少なくとも 1 つに基づく可溶性塩の混合物を含む、請求項 6 2 に記載のセル。

【請求項 6 8】

前記水性電解質の pH レベルは、空気中に通常存在する CO₂ が前記水性電解質によって吸収されず、炭酸塩がほとんどまたは全く形成されないようなものである、請求項 1 に記載のセル。

20

【請求項 6 9】

前記水性電解質は、ポリエチレングリコール、チオ尿素、Simethicone、アロエベラ、エマルフォゲン (emulphogen)、ドデカ硫酸ナトリウム、ターキレッドオイル、ロジン、または他の界面活性剤のうちの少なくとも 1 つを含む添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 7 0】

前記水性電解質は、塩化スズ、硝酸スズ、塩化鉛、硝酸鉛、塩化水銀、塩化カドミウム、硝酸カドミウム、硝酸ビスマス、硝酸インジウム、塩化インジウム、または塩化ビスマスといった、高水素過電圧塩化物塩のうちの 1 つ以上を含む添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載のセル。

30

【請求項 7 1】

前記水性電解質は、安息香酸塩、ヨウ素酸塩、ステアリン酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、または炭酸塩といったアニオンのうちの少なくとも 1 つを含む添加剤アニオンをさらに含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 7 2】

前記水性電解質は、アニオンと、2 から 11 の pKa を有する少なくとも 1 つの他のアニオンとを含む、請求項 1 に記載のセル。

【請求項 7 3】

前記水性電解質は、可溶性マンガン塩を含む、請求項 1 に記載のセル。

40

【請求項 7 4】

第 1 のセルであって、

金属電極と、

空気接触電極であって、前記空気接触電極は、少なくとも 1 つの電流コレクタを備え、前記少なくとも 1 つの電流コレクタは、炭化チタンを含む耐食性の外側層であって、前記電流コレクタの外側にある外側層と、金属チタンまたはチタン合金を含む伝導性内側層であって、前記電流コレクタの内側にある内側層と、空気透過性疎水性膜とを有する、空気接触電極と、

前記金属電極と前記空気接触電極との間の水性電解質であって、前記金属電極は、前

50

記空気接触電極と前記水性電解質との間にイオン伝導性電気絶縁材料を伴わずに、前記水性電解質に直接接触する、水性電解質と

を有する第1のセルと、

第2のセルであって、

金属電極と、

空気接触電極であって、前記空気接触電極は、少なくとも1つの電流コレクタを備え、前記少なくとも1つの電流コレクタは、炭化チタンを含む耐食性の外側層であって、前記電流コレクタの外側にある外側層と、金属チタンまたはチタン合金を含む伝導性内側層であって、前記電流コレクタの内側にある内側層と、空気透過性疎水性膜とを有する、空気接触電極と、

10

前記金属電極と前記空気接触電極との間の水性電解質であって、前記金属電極は、前記空気接触電極と前記水性電解質との間にイオン伝導性電気絶縁材料を伴わずに、前記水性電解質に直接接触する、水性電解質と

を有する第2のセルと

を備え、前記第1のセルの前記金属電極は、前記第2のセルの前記空気接触電極に接触し、それによって、空気トンネルが、前記第1のセルの前記金属電極と前記第2のセルの前記空気接触電極との間に形成され、前記金属電極および空気接触電極の両方は、実質的に水平に配向されている、バッテリーアセンブリ。

【請求項75】

前記金属電極および前記空気接触電極は、実質的に水平の配向で収容されている、請求項74に記載のバッテリーアセンブリ。

20

【請求項76】

セントロード構成を備え、前記セントロード構成において、前記第1のセルの前記金属電極は、前記第1のセルの前記空気接触電極の縁の周囲の機械的圧着によって、第2のセルの前記空気接触電極に接触する、請求項74に記載のバッテリーアセンブリ。

【請求項77】

前記セントロード構成は、前記第1のセルと前記第2のセルとの間に直列接続を提供する、請求項76に記載のバッテリーアセンブリ。

【請求項78】

前記第1のセル、前記第2のセル、および1つ以上のセルは、所望の電圧を達成し、所望の電流密度を送達するように、実質的に水平に配向され、直並列に配列されている、請求項74に記載のバッテリーアセンブリ。

30

【請求項79】

ガスは、前記空気トンネル内で水平方向に流動する、請求項74に記載のバッテリーアセンブリ。

【請求項80】

第3のセルであって、

金属電極と、

空気接触電極であって、前記空気接触電極は、少なくとも1つの電流コレクタを備え、前記少なくとも1つの電流コレクタは、炭化チタンを含む耐食性の外側層であって、前記電流コレクタの外側にある外側層と、金属チタンまたはチタン合金を含む伝導性内側層であって、前記電流コレクタの内側にある内側層と、空気透過性疎水性膜とを有する、空気接触電極と、

40

前記金属電極と前記空気接触電極との間の水性電解質であって、前記金属電極は、前記空気接触電極と前記水性電解質との間にイオン伝導性電気絶縁材料を伴わずに、前記水性電解質に直接接触する、水性電解質と

を有する第3のセルと、

第4のセルであって、

金属電極と、

空気接触電極であって、前記空気接触電極は、少なくとも1つの電流コレクタを備え

50

、前記少なくとも1つの電流コレクタは、炭化チタンを含む耐食性の外側層であって、前記電流コレクタの外側にある外側層と、金属チタンまたはチタン合金を含む伝導性内側層であって、前記電流コレクタの内側にある内側層と、空気透過性疎水性膜とを有する、空気接触電極と、

前記金属電極と前記空気接触電極との間の水性電解質であって、前記金属電極は、前記空気接触電極と前記水性電解質との間にイオン伝導性電気絶縁材料を伴わずに、前記水性電解質に直接接触する、水性電解質と

を有する第4のセルと、

をさらに備え、

前記バッテリーアセンブリは、第1のセントロード構成を備え、前記第1のセントロード構成において、前記第1のセルの前記金属電極は、前記第1のセルの前記空気接触電極の縁の周囲の機械的圧着によって、第2のセルの前記空気接触電極に接触し、

前記バッテリーアセンブリは、第2のセントロード構成を備え、前記第2のセントロード構成において、前記第3のセルの前記金属電極は、前記第4のセルの前記空気接触電極の縁の周囲で機械的に圧着され、それによって、空気トンネルが前記第3のセルの前記金属電極と前記第4のセルの前記空気接触電極との間に形成され、

前記第2のセントロード構成は、前記第1のセントロード構成と電氣的に接触し、それによって、前記第1のセントロード構成と前記第2のセントロード構成との間に電気接続を提供する、請求項74に記載のバッテリーアセンブリ。

【請求項81】

1つ以上の金属アノードセルの下に配置された水性電解質収集トレイをさらに備える、請求項74に記載のバッテリーアセンブリ。

【請求項82】

重力によって水性電解質を個々のセルに提供する電解質供給アセンブリをさらに備える、請求項74に記載のバッテリーアセンブリ。

【請求項83】

前記個々のセルは、水平に配向され、前記電解質供給アセンブリの近傍でわずかに上向きに傾けられており、前記個々のセルは、水平から1～5度の角度で上向きに傾けられている、請求項82に記載のバッテリーアセンブリ。

【請求項84】

相互に隣接して垂直および水平に積み重ねられた複数のセルの配列を備え、

個々のセルは、金属電極と、空気接触電極とを備え、前記空気接触電極は、少なくとも1つの電流コレクタを備え、前記少なくとも1つの電流コレクタは、炭化チタンを含む耐食性の外側層であって、前記電流コレクタの外側にある外側層と、金属チタンまたはチタン合金を含む伝導性内側層であって、前記電流コレクタの内側にある内側層と、空気透過性疎水性膜とを有し、前記複数のセルの前記配列は、垂直および水平の両方でセルの間の電気接続を可能にし、それによって、故障したセルの迂回を可能にする、

バッテリスタック構成。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

(関連出願への相互参照)

本PCT出願は、米国仮特許出願第61/570,716号(2011年12月14日出願)の利益を主張する。その出願の内容全体は、本明細書中に参照によって援用される。

【0002】

(発明の背景)

老朽化した配電網インフラストラクチャと、大規模再生可能エネルギー資源(風、太陽光、および海洋波等)に由来する間欠発電源の統合との組み合わせにより、配電網の電力供給安定性を達成するための効果的なエネルギー貯蔵技術を開発し、ピークおよびオフピ

10

20

30

40

50

ーク期間中に電力供給を転換する決定的な必要性が高まっている。電気供給業者は、付加的な発電能力を追加することなく、費用効率的に、低公害の電力を配電網に追加し、停電を防止し、ピーク負荷を管理する方法を模索している。蓄電池は、風力および太陽光ファーム等の再生可能エネルギー源の拡張および大規模採用において重要な要素である。

【0003】

現在まで、いかなるバッテリーシステムも、この用途で商業的に成功していない。これにはいくつかの理由がある。理由の1つは、既存のバッテリーシステムの高い費用である。その結果として、電気供給業者は、必要に応じてピーク電力を配電網に提供するためにガスタービンを使用することを好む。しかしながら、ガスタービンは、バッテリー等の真の貯蔵デバイスほど多用途または使用可能ではない。第2の理由は、現在のバッテリーサイクル寿命が短すぎて、真の生涯費用が初期バッテリー費用よりもはるかに高くなることである。別の理由は、(ナトリウム・硫黄バッテリー等の)多くのバッテリーが、高温で動作し、有害化学物質を含有し、またはリチウム系バッテリーで起こるもの等の二次有害化学反応を受け得ることである。要するに、商業的に実現可能な価格および電気供給業者にとって実現可能な寿命で、大規模バッテリーサイズ、好適な性能、および長い放電／充電サイクル寿命を提供する、商業用バッテリー技術は、現在ない。

10

【0004】

理想的には、セルまたはバッテリーの電気化学充電は、1時間以下、好ましくは30分以下以内の電気化学充電期間内の有用な放電容量のために、バッテリーまたはセルの事前放電容量の60%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上が、再度利用可能であり得るようなものである。

20

【0005】

したがって、改良型バッテリーシステムの必要性が存在する。商業的に実現可能である再充電可能バッテリー構成のさらなる必要性が存在する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上記で説明される技術的問題のうちの1つ以上に対する解決策を提供する。

【0007】

本発明は、新しい電氣的に再充電可能な金属アノードシステム設計を提供し、バッテリー化学が、本発明の種々の側面に従って提供されている。この金属アノードセルは、相当数の新規かつ以前に探索されていない化学物質、材料、構造、および設計変更を組み込む。この亜鉛アノードバッテリーシステムの種々の変更および修正を、以下でさらに詳細に説明する。いくつかの実施形態では、この金属アノードセルは、亜鉛・空気セルであってもよい。新しいバッテリーシステムは、空気カソード劣化を呈することなく、1800回以上、この新しいバッテリーシステムを電氣的に放電および充電することに成功している。そのような結果に基づいて、長い動作寿命が期待される。本明細書に記載される修正のうちのいくつか(または全て)は、この亜鉛空気システムを手頃な価格かつ実用的にし得る、長いサイクル寿命を伴うセル性能を得るように組み合わせられてもよい。

30

【0008】

本発明の側面は、金属電極と、触媒を含有する空気接触多孔性電極と、金属電極と多孔性空気接触電極との間の水性電解質とを備え得る、再充電可能金属アノードセルを対象とし、金属電極は、電解質に直接接触し、いかなるセパレータも、空気接触電極と金属電極との間で提供されない、または必要とされない。いくつかの付加的な実施形態では、いかなるセパレータも空気接触電極と電解質との間に提供されない。

40

【0009】

金属は、任意の金属、金属合金、金属間材料、ミッシュメタル、または前述の材料の混合物を含んでもよい。

【0010】

金属はまた、1つの金属が別の金属上に、または任意の好適な伝導性基板上に被覆され

50

る、クラッド材料を含んでもよい。それはまた、1つの金属（または金属合金）が、第2の金属（または好適な伝導性基板）に被覆され、順に、第3の金属（または金属合金）が、これら2つの金属の上に被覆される、トリクラッド材料を含んでもよい。下層の金属および被覆金属は、同一の金属または合金、あるいは異なる金属または合金のいずれか一方であってもよい。金属クラッドの単純な実施例として、金属Aが金属B上に被覆される場合が挙げられ得る。金属Aは、金属Bと同一であってもよく、または異なる金属であり得る。トリクラッドは、3つの別個の金属から成ることができ、例えば、金属Cが金属Aの上に被覆され、順に、金属Aが金属Bの上に被覆される。金属Cは、金属AまたはBのいずれか一方と同一であり得るか、または完全に異なる金属であり得るかのいずれかである。実施例は、銅またはニッケル上に被覆されたチタンを含むことができる。別の好適な金属が、チタンと銅との間に被覆されてもよい。2、3、4、5、6、7以上を含むが、それらに限定されない、任意の数の金属および／または他の伝導性材料が覆われてもよい。クラッド材料および／または基板のうちのいずれかは、金属（例えば、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、銀、金、鉄、鋼鉄、真鍮、白金、パラジウム）、任意の他の伝導性材料、および／または本明細書の他の場所で説明される任意の他の材料を含み得るが、それらに限定されない、任意の伝導性材料であってもよい。

10

【0011】

金属間とは、非化学量論比で金属結合を介して相互に結合される、金属原子のみから成る組成物を指し得る。実施例は、 $Ag-Ni$ 、 $Ag-Au$ 、 $PdPt$ 、 $Pt_{0.5}Au_{0.5}$ 、 $PdNi$ 、 $PdIr$ 、または A_xB_y を含むことができるが、それらに限定されず、Aは、ルテニウム、パラジウム、レニウム、イリジウム、または白金を表し、Bは、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、またはタンタルを表し、xおよびyは、xおよびyが整数であり、両方とも1以上（例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、または同等物）であり、 $x+y$ が2以上であるような、好適な下付き文字である。

20

【0012】

セパレータは、アノードからカソードを分離するか、または電氣的に絶縁するように設計されている、略多孔質材料を含んでもよい。この材料は、イオン伝導性であり得るが、電氣的に絶縁性であり得る。カソードとアノードとの間に位置付けられることによって、セパレータは、伝導流を約20%低減させ得る。セパレータは、（いかなるセパレータも存在しなかった場合に起こるであろうものを超える）イオン輸送を約15%低減させ得る。

30

【0013】

空気接触電極は、空気と接触している電気伝導性多孔質材料を含むことができる。この孔隙率は、空気からの酸素が細孔を通して拡散し、電極内の材料と物理的および電氣的に接触することを可能にし得る。通常、ガス接触電極の片側は、気相（例えば、金属アノードセルの空隙）と接触しており、反対側は、電解質相に暴露されている。双極セル構成では、電気接触が、1つのセルの空気接触電極と隣接セルのアノードとの間で提供される。

【0014】

本発明の別の側面は、金属電極と、空気接触電極と、約3から約10（例えば、約3.5から約9.5、約4から約9、または約5から約8）の範囲内のpHを有する、電解質水溶液とを備え、バッテリーセルシステムは、材料の物理的劣化またはセルおよびシステムの性能の著しい劣化を伴わずに、少なくとも500回以上の放電および電氣的再充電サイクルが可能である、再充電可能金属アノードセルシステムを対象とする。

40

【0015】

本発明の別の側面によれば、セルアセンブリが提供されてもよい。バッテリーアセンブリは、いくつかの個々のセルを備えてもよい。各セルは、金属電極と、触媒を含有する空気接触電極と、それらの間の液体電解質とを備えてもよい。第1のセルは、同様に、金属電極と、空気接触電極と、それらの間の液体電解質とを有する、第2のセルに接続されてもよい。これら2つのセルは、セル#1の金属電極がセル#2の空気接触電極に接触する方

50

式で接続される。これは、空隙または空気トンネルが、セル# 1 の電極とセル# 2 の空気接触電極との間に形成されることを可能にする。この構成では、金属電極および空気接触電極は、相互と平行であり、水平に配向される。

【0016】

本発明の付加的な側面は、必要に応じて、液体電解質を個々のセルに分配（例えば、添加または除去）するような方法で構成される流れ制御特徴を有する、液体電解質供給アセンブリを備える、エネルギー貯蔵システムを提供する。それは、溢流部分を有する少なくとも1つのポートを含んでもよく、流れ制御特徴は、そのセル内の電解質体積が大幅に増加する場合に、過剰または余剰電解質がバッテリー内の各個別セルから溢流することを可能にする。それはまた、その特定のセル内の電解質体積が減少する場合に、バッテリー内の個々のセルが液体電解質を補充されることを可能にし得る。いくつかの実施形態では、流れ制御特徴は、溢流部分を覆って垂直に整合させられてもよい。

10

【0017】

エネルギーを貯蔵するための方法が、本発明の別の側面を提供してもよい。本方法は、電解質供給タンクにおいて電解質を受け取るステップと、電解質供給タンクにおいて溢流が発生する場合に、いくつかの電解質が、電解質供給タンクから下層のセルへ落下することを可能にするステップと、下層のセルにおいて溢流が発生する場合に、いくつかの電解質が、第1のセルから第2のセルまたは収集タンクへ落下することを可能にするステップとを含んでもよい。この電解質カスケード効果は、全てのセルの中の電解質液面がほぼ一定で満杯であることを確実にする。これは、電解質の膨張、収縮、または蒸発があっても、良好な電気接触およびほぼ平等かつ一定の電解質体積を維持するのに役立ち得る。

20

【0018】

本発明の他の側面によれば、付加的な方法が提供されてもよい。電気エネルギーを貯蔵するための方法は、それらの間に空隙を伴う1つ以上の双極空気接触電極を提供するステップを含んでもよい。別のセルの金属電極に接続された1つのセルからの空気接触電極の組み合わせは、「セントロード」と呼ばれ得る。「セントロード」は、第2のセルの空気接触電極と電氣的に接触している1つのセルからの金属電極（概して、アノード）から成る。これは、空気トンネルが金属電極と空気接触電極との間に提供されることを可能にする。フレームが、これらのセントロードのうちの1つ以上の上に延在し、第2のフレームが、これらのセントロードより下側に延在する。第1のセルは、金属電極を覆い、液体電解質を受け入れるために第1のフレームによって取り囲まれる、空間を備える。第2のセルは、空気接触電極より下側にあり、電解質を受け入れるために第2の空間によって取り囲まれる、空間を備える。いくつかの実施形態では、セントロードが、本明細書の他の場所で説明または図示されるように提供されてもよい。

30

【0019】

本発明の側面に従って提供される、実用規模のエネルギーを貯蔵するためのシステムは、少なくとも1つのフレームを備える、複数のセルであって、1つ以上の空気トンネルが、セルの間に提供される、金属空気セルと、電解質を1つ以上のセルまたはセルスタックに分配するように構成される、電解質流管理システムと、1つ以上の空気トンネルを通して空気流を提供するように構成される、空気流アセンブリとを備えてもよい。いくつかの実施形態では、電解質管理システムは、1つ以上のフレームと一体であってもよい。

40

【0020】

本発明の他の目標および利点は、以下の説明および添付図面と併せて考慮したときに、さらに認識および理解されるであろう。以下の説明は、本発明の特定の実施形態を説明する具体的詳細を含有し得るが、これは、本発明の範囲への制限として解釈されるべきではなく、むしろ、潜在的または好ましい実施形態の例示として解釈されるべきである。本発明の各側面について、本明細書で示唆されるように、当業者に公知である多くの変形例が可能である。その精神から逸脱することなく、本発明の範囲内で、種々の変更および修正を行うことができる。

【0021】

50

本発明の一側面は、金属電極と、空気接触電極と、金属電極と空気接触電極との間に位置している水性電解質とを備え、金属電極は、空気接触電極と液体電解質との間にイオン伝導性および電気絶縁材料を伴わずに、液体電解質に直接接触する、電氣的に再充電可能な金属アノードセルまたはバッテリーを提供する。

【0022】

いくつかの実施形態は、金属電極および空気接触電極が相互から一定の距離に位置するように、金属電極および空気接触電極の両方を支持する、フレームを備える、セルまたはバッテリーを提供する。例えば、金属電極と空気接触電極との間の一定の距離は、液体電解質が含有され得る空間を画定する。他の実施例では、フレームは、少なくとも部分的にポリマー材料またはプラスチックで形成される。そして、いくつかの実施例では、フレームは、バッテリーまたはセル内に突出し、金属電極に接触する、柵を備える。

10

【0023】

いくつかの実施形態では、金属電極は、亜鉛を含む。他では、金属電極は、マグネシウムを含む。

【0024】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、炭素またはポリマーを含むマトリクスと、空気透過性疎水性膜と、耐食性の電気伝導性電流コレクタとを備える。

【0025】

いくつかの実施形態では、電流コレクタは、展伸金属、伝導性スクリーン、布、発泡体、シート、ワイヤ、破片、ロッド、ウール、またはそれらの任意の組み合わせを備える、伝導性材料を含む。いくつかの実施例では、電流コレクタは、1つ以上の電気伝導性ポリマーを含む。

20

【0026】

いくつかの実施形態では、酸素ガス発生が、セルまたはバッテリーの充電中に有利である。

【0027】

いくつかの実施形態では、金属化合物は、セルまたはバッテリーの充電中に、その酸化状態を変化させ、酸素ガス発生に有利に働く触媒材料を形成する。

【0028】

いくつかの実施形態では、空気接触電極および金属電極は、双極構成で接続される。他では、空気接触電極は、水平配向にあり、金属電極より上側に位置付けられる。

30

【0029】

いくつかの実施形態はさらに、空気接触電極と金属電極との間に、または金属電極の両側に位置している、セル充電および関連酸素生成のために構成される、補助電極を備える。

【0030】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、炭素材料を含む。例えば、空気接触電極は、カーボンブラック、アセチレンブラック、サーマルまたはファーネスブラック、チャンネルブラック、活性炭、黒鉛、熱分解黒鉛、網状ガラス状炭素、フッ素化炭素、またはガラス状炭素のうちの1つ以上を含む。他の実施例では、空気接触電極は、カーボンナノチューブ、官能化ナノチューブ、カーボンナノファイバ、官能化ナノファイバ、ワイヤ、フレーク、フィルム、グラフェン、またはフラーレンのうちの1つ以上を含む、種々の形状およびサイズの炭素系粒子を含む。そして、いくつかの実施例では、空気接触電極は、少なくとも1つの炭素系化合物を含み、空気接触電極の抵抗率は、60オームcm未満である。

40

【0031】

他の実施形態では、空気接触電極は、少なくとも1つの炭素系化合物を含み、空気接触電極の孔隙率は、30%より大きい。

【0032】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、少なくとも1つの炭素系電気伝導性ポリマ

50

ーを含む。

【0033】

いくつかの実施形態はさらに、約 2 p s i よりも大きい引張強度を空気接触電極に付与するバインダを含む。

【0034】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、少なくとも 1 つの非炭素質材料を含む。

【0035】

代替実施形態では、空気接触電極は、少なくとも 1 つの金属または非金属酸化物を含む。例えば、空気接触電極は、非化学量論的であり、式 $M_{m-x}O_{m-y}$ を有する、1 つ以上の金属酸化物を含み、M は、金属を表し、O は、酸素を表し、下付き文字 x は、値 $0 < x < 1$ を有し、下付き文字 y は、値 $0 \leq y \leq 1$ を有し、下付き文字 m は、値 $1 \leq m \leq 5$ を有し得る。他の実施例では、空気接触電極は、 PtO_2 、 NiO_2 、 Nb_2O_5 、 MOO_3 、 ZnO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 W_2O_3 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ge_2O_3 、 B_2O_3 、または CeO_2 から選択される群に属する、1 つ以上の金属または非金属酸化物を含む。そして、他の実施形態では、空気接触電極は、ドーピングされた、またはドーピングされていないシリコンを含む。例えば、空気接触電極は、 SiO_2 、アルミノケイ酸塩、ウルトラマリン、または Al_2O_3 のうちの 1 つ以上を含む。

10

【0036】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、硫黄化合物を含む。そして、場合によっては、硫黄化合物は、硫化物（例えば、 SnS または TiS_2 ）を含む。

20

【0037】

他の実施形態では、空気接触電極は、金属、非金属、または遷移金属のうちの 1 つ以上の炭化物を含む。例えば、空気接触電極は、 TiC 、 VC 、 WC 、または BC のうちの 1 つ以上を含む。

【0038】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、金属、非金属、または遷移金属のうちの 1 つ以上のホウ化物を含む。例えば、空気接触電極は、 TiB_2 を含む。

【0039】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、金属、非金属、または遷移金属のうちの 1 つ以上を含む。例えば、空気接触電極は、 Ir 、 Zr 、 Ti 、 Pt 、 Ru 、 Rh 、 Co 、 Mn 、 V 、 Ce 、 Bi 、 Ag 、 Cu 、 Fe 、または Au といった元素のうちの 1 つ以上を含む。他の実施例では、空気接触電極は、 Ir 、 Zr 、 Ti 、 Pt 、 Ru 、 Rh 、 Co 、 Mn 、 V 、 Ce 、 Bi 、 Ag 、 Cu 、 Fe 、または Au といった元素のうちの 1 つ以上を含む、ナノ粒子を含む。

30

【0040】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、 TiH_2 を含む。

【0041】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、1 つ以上の金属または遷移金属酸化物を含む。例えば、空気接触電極は、チタンおよび酸素を含む、1 つ以上の化合物を含む。他の実施例では、空気接触電極は、 TiO_2 、 Ti_4O_7 、 Ti_5O_8 、または Ti_5O_9 のうちの 1 つ以上を含む。そして、いくつかの実施例では、空気接触電極は、 TiO_2 、 Ti_4O_7 、 Ti_5O_8 、または Ti_5O_9 のうちの 1 つ以上を含む、ナノサイズの粒子を含む。

40

【0042】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、1 つ以上のチタン化合物を含み、チタンは、4.0 以下の平均酸化数を有する。例えば、空気接触電極は、1 つ以上のチタン化合物を含み、チタンは、3.5 から 4.0 の間の平均酸化数を有する。他の実施例では、空気接触電極は、1 つ以上のチタン化合物を含み、チタンは、3.2 から 3.5 の間の平均酸化数を有する。

【0043】

50

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、バナジウムおよび酸素を含む、1つ以上の化合物を含む。例えば、空気接触電極は、酸化バナジウム（I I）、酸化バナジウム（I I I）、酸化バナジウム（I V）、または酸化バナジウム（V）といった、バナジウム化合物のうちの1つ以上を含む。そして、いくつかの実施例では、空気接触電極は、バナジウムおよび酸素を含有する1つ以上の化合物を含み、バナジウムの酸化状態は、5.0から3.0の間に及ぶ非整数値を有する。代替実施例では、空気接触電極は、 V_6O_{13} または V_5O_8 を含む。

【0044】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、4.0以下の酸化状態を有する。例えば、空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、3.5から4.0の間の平均酸化状態にある。他の実施例では、空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、3.0から3.5の間の平均酸化状態にある。そして、いくつかの実施例では、空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、2.5から3.0の間の平均酸化状態にある。

【0045】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 、または MnO_x のうちの1つ以上を含み、下付き文字xは、 $1.10 \leq x \leq 2.01$ の範囲内である。

【0046】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含む、ナノサイズの粒子を含み、マンガンは、3.0から3.5の間の平均酸化状態にある。

【0047】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、金属または遷移金属および酸素を含む、1つ以上の化合物を含む。例えば、空気接触電極は、 IrO_2 、 RuO_2 、 V_2O_5 、 CeO_2 、または RhO_2 のうちの1つ以上を含む。他の実施例では、空気接触電極は、 IrO_2 、 RuO_2 、 V_2O_5 、 CeO_2 、または RhO_2 のうちの1つ以上を含む、ナノ粒子サイズの金属酸化物を含む。

【0048】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、金属合金、または金属および金属合金の組み合わせを含む。

【0049】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、金属間合金を含む。

【0050】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、 $Ag-Ni$ 、 $Ag-Au$ 、 $PdPt$ 、 $Pt_{0.5}Au_{0.5}$ 、Yが、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、xが、0.1から0.9の間である、 Pt_xY_{1-x} 、またはMが、イリジウム、レニウム、コバルト、およびニッケル、ならびにそれらの組み合わせから成る群から選択され、Yが、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、 $x+z$ が、0.1から0.9の間である、 $Pt_xM_zY_{1-x-z}$ のうちの1つ以上を含む。

【0051】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、窒素族を含有する、1つ以上の金属系環状リング化合物を含む。例えば、空気接触電極は、1つ以上の金属を含むポルフィリン、または1つ以上の金属を含むポルフィリンの熱または放射線誘導性分解生成物を含む。

【0052】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、環状リング化合物または錯体を含む。例えば、空気接触電極は、テトラアザアズレンを含む。

【0053】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、コバルトまたはその化合物を含む。

【0054】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、ニッケルまたはその化合物を含む。

【0055】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、ナノサイズの遷移金属を含む。

【0056】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、1ミクロン未満の平均直径を有する、複数のコバルト粒子を含む。

【0057】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、遷移金属の1つ以上の酸化物、炭化物、またはホウ化物を含み、電気伝導性接着剤をさらに含む。

10

【0058】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、酸化マンガンと、電気伝導性接着剤とを含む。例えば、空気接触電極は、酸化マンガンと、電気伝導性炭素とを含む。

【0059】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、酸化マンガンと、金属を含む複数の伝導性粒子とを含む。

【0060】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、一般式 $A_a Mn_x M_y O_z S_s H_h$ を有する、酸化マンガンを含み、Aは、H、Li、Na、K、Rb、Sr、またはAgから選択され、下付き文字aは、 $0.00 \leq a < 1.2$ であり、Mnは、マンガンを表し、Mは、V、Ce、Bi、Ti、Fe、Co、Ni、Zr、La、Ybから選択され、Oは、酸素を表し、Sは、硫黄を表し、下付き文字sは、 $0.00 \leq s \leq 0.1$ であり、Hは、FまたはClから選択され、下付き文字hは、 $0.00 \leq h \leq 0.15$ であり、下付き文字x、y、およびzは、全体的な化合物が電氣的に中性であるような値を有する。

20

【0061】

いくつかの実施形態では、マンガン化合物は、アルファ、ベータ、またはガンマ MnO_2 から選択される、結晶相を含む。

【0062】

いくつかの実施形態では、マンガン化合物は、非晶相を含む。

30

【0063】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、酸化コバルトを含む。例えば、空気接触電極は、コバルトと、酸素とを含み、コバルトは、+2から+8の酸化数を有する。他の実施例では、空気接触電極は、 CoO 、 CoO_3 、 CoO_4 、または Co_3O_4 のうちの1つ以上を含む。そして、いくつかの実施例では、空気接触電極は、 CoO 、 CoO_3 、 CoO_4 、または Co_3O_4 を含み、1ミクロン未満の平均粒径を有する、複数の粒子を含む。

【0064】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、 $PbMnO_x$ を含み、Pbは、鉛を表し、Mnは、マンガンを表し、下付き文字xは、化合物が電氣的に中性であるような数字である。

40

【0065】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、遷移金属、酸素、およびランタノイドの安定した組み合わせを有する、1つ以上の化合物を含む。例えば、空気接触電極は、遷移金属、酸素、およびランタノイドの安定した組み合わせを有する、1つ以上の化合物の複数の粒子を含み、粒子は、1ミクロン未満の平均直径を有する。他の実施例では、空気接触電極は、 $LaMnO_3$ を含む。そして、いくつかの実施例では、空気接触電極は、 $LaMnO_3$ のナノ粒子を含む。

【0066】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、一般式 $LaM_x Mn_y O$ を有する化合物を

50

含み、Laは、ランタノイドを表し、Mは、金属を表し、Mnは、マンガンを表し、Oは、酸素を表し、下付き文字x、y、およびzは、化合物が電氣的に安定しているような数字である。例えば、空気接触電極は、 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、または $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ のうちの1つ以上を含む。他の実施例では、空気接触電極は、 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、または $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ のナノ粒子を含む。

【0067】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、一般式 $\text{A}_x\text{M}_y\text{PO}_z$ を有する、遷移金属、アルカリまたはアルカリ土類金属、およびリン酸基を含み、Aは、アルカリまたはアルカリ土類金属であり、Mは、遷移金属であり、下付き文字xおよびyは、化合物が安定しているような数字であり、下付き文字zは、約4の値を有する。

10

【0068】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、または LiFePO_4 を含む。例えば、空気接触電極は、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、または LiFePO_4 のナノ粒子を含む。

【0069】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、一般式 $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{H}_b$ を有し、ランタノイド、金属、遷移金属酸化物、およびハロゲンの組み合わせを有する化合物を含み、Mnは、マンガンであり、Mは、遷移金属であり、Aは、アルカリまたはアルカリ土類金属であり、Oは、酸素であり、Hは、ハロゲンであり、下付き文字x、y、a、およびbは、化合物が電氣的に安定しているような値である。

20

【0070】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、一般式 $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{H}_b$ を有し、ランタノイド、金属、遷移金属酸化物、およびハロゲンの組み合わせを有する化合物のナノ粒子を含み、Mnは、マンガンであり、Mは、遷移金属であり、Aは、アルカリまたはアルカリ土類金属であり、Oは、酸素であり、Hは、ハロゲンであり、下付き文字x、y、a、およびbは、化合物が電氣的に安定しているような値である。

【0071】

30

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、電気化学的還元または酸化を受け、それによって、電気放電中に付加的な電圧プラトーまたは追加容量を提供する、化合物を含む。いくつかの実施例では、化合物は、電気化学的還元または酸化を受けることによって、セル放電中に必要セル充電電位を効果的に低下させるか、または電位を上昇させるものである。

【0072】

いくつかの実施形態では、空気接触電極の近位にある化合物は、セル放電中に還元を受け、酸化剤または酸化表面によって再酸化させられ、あるいはバッテリーまたはセルの中に存在し、あるいは外部源からバッテリーまたはセルに導入される。場合によっては、酸化剤は、酸素または過酸化水素である。他では、酸化剤は、 N_2O または硝酸アンモニウムである。そして、場合によっては、酸化剤は、電解質に溶解させられた遷移金属化合物である。

40

【0073】

いくつかの実施形態では、バッテリーまたはセルは、尿素、硝酸塩、塩化物、またはアンモニアのうちの1つ以上を伴う、1つ以上の電極反応を受けるように構成される。例えば、バッテリーまたはセルは、塩素、酸素、次亜塩素酸塩、または塩化物のうちの少なくとも1つを伴う、1つ以上の電極反応を受けるように構成される。

【0074】

いくつかの実施形態では、空気接触電極電流コレクタは、電気伝導性ポリマーから作製される。

50

【0075】

いくつかの実施形態では、空気接触電極電流コレクタは、金属から作製される。例えば、空気接触電極電流コレクタは、金属チタンまたはその合金から作製される。

【0076】

いくつかの実施形態では、空気接触電極電流コレクタは、耐食性被覆で被覆された金属チタンまたはチタン合金から作製される。例えば、空気接触電極電流コレクタは、TiN、TiC、Ti、TiB₂、オキシカーバイド、Ti₂S₃、NiB、CrN、熱分解黒鉛、伝導性ポリマー、またはガラス状炭素のうちの1つ以上で被覆された金属チタンまたはチタン合金から作製される。他の実施例では、空気接触電極電流コレクタは、TiO₂ および／またはその亜酸化物で被覆されたチタンから作製される。いくつかの実施例では、空気接触電極電流コレクタは、TiO₂ で被覆され、添加剤またはドーパントを用いてさらに電気伝導性にされている、チタンまたはその合金から作製される。

10

【0077】

いくつかの実施形態では、空気接触電極電流コレクタは、酸素還元または水酸化触媒で被覆される。例えば、空気接触電極電流コレクタは、最初に、好適な保護被覆で被覆され、次いで、好適な酸素還元または水酸化触媒で被覆される。例えば、空気接触電極電流コレクタは、酸素還元または水酸化触媒で被覆されるチタンを含む。他の実施例では、空気接触電極電流コレクタは、保護被覆で被覆され、次いで、酸素還元または水酸化触媒で被覆される、チタンを含む。

【0078】

いくつかの実施形態では、空気接触電極電流コレクタは、電気伝導性スクリーン、有孔箔、織布、ワイヤ、網、または多孔質発泡体の形態である。例えば、空気接触電極電流コレクタは、電気伝導性スクリーンの形態であり、金属、およびガラス状炭素または黒鉛を含む、複合材料である。

20

【0079】

いくつかの実施形態では、電解質は、水性塩化物系電解質を含む。例えば、電解質は、カチオンが溶液中で可溶性塩化物塩を形成するために好適である、可溶性塩化物塩の混合物を含む。他の実施例では、電解質は、約3から約10の範囲内のpHを有する、水性塩化物系電解質である。そして、いくつかの実施例では、電解質は、30（ミリオームcm）-1よりも大きい伝導率を有する、水性塩化物系電解質である。代替実施例では、電解質は、2以上の[Cr]対[Zn++]₂比を有する、水性塩化物系電解質である。そして、いくつかの実施例では、電解質は、3以上の[Cl⁻]対[Zn++]₂比を有する、水性塩化物系電解質である。他の実施例では、電解質は、5以上の[Cr]対[Zn++]₂比を有する、水性塩化物系電解質である。

30

【0080】

いくつかの実施形態では、電解質は、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ヘキサフルオロケイ酸、テトラフルオロホウ酸塩、メタンスルホン酸、過マンガン酸塩、ヘキサフルオロリン酸、ホウ酸塩、フッ化物、またはリン酸塩といったアニオンのうちの少なくとも1つに基づく、可溶性塩の混合物を含む。

【0081】

いくつかの実施形態では、電解質のpHレベルは、空気中に通常存在するCO₂が電解質によって吸収されず、炭酸塩がほとんどまたは全く形成されないようなものである。

40

【0082】

いくつかの実施形態では、電解質はさらに、金属電極上のめっき（セル充電）中に亜鉛堆積を向上させる、添加剤または添加剤の組み合わせを含む。例えば、電解質はさらに、ポリエチレングリコールまたはチオ尿素のうちの少なくとも1つを含む、添加剤を含む。

【0083】

いくつかの実施形態では、電解質はさらに、電解質の発泡を防止し、任意の生成されたガスが放出されることを可能にする、添加剤を含む。

【0084】

50

いくつかの実施形態では、電解質は、S i m e t h i c o n e、D o w e x、アロエ、エマルフォゲン (e m u l p h o g e n)、ドデカ硫酸ナトリウム、ターキレッドオイル、ロジン、または他の界面活性剤のうちの1つ以上を含む、添加剤を含む。

【0085】

いくつかの実施形態では、電解質は、充電中に水素発生を防止する添加剤を含む。

【0086】

いくつかの実施形態では、電解質は、塩化スズ、硝酸スズ、塩化鉛、硝酸鉛、塩化第一水銀、塩化カドミウム、硝酸カドミウム、硝酸ビスマス、硝酸インジウム、塩化インジウム、または塩化ビスマスといった、高水素過電圧塩化物塩のうちの1つ以上を含む、添加剤を含む。

10

【0087】

いくつかの実施形態では、電解質は、セル再充電中に塩素ガスおよび／または次亜塩素酸塩発生を防止または最小限化する添加剤を含む。

【0088】

いくつかの実施形態では、電解質は、尿素を含む電解質添加剤を含む。

【0089】

いくつかの実施形態では、電解質は、望ましい亜鉛めっきまたは沈殿を助長する添加剤を含む。

【0090】

いくつかの実施形態では、電解質は、電極の幾何学的表面積の少なくとも2倍の電気化学的表面積を有する、亜鉛堆積物を助長する添加剤を含む。

20

【0091】

いくつかの実施形態では、電解質は、安息香酸塩、ヨウ素酸塩、ステアリン酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、または炭酸塩といったアニオンのうちの少なくとも1つを含む、添加剤アニオンを含む。例えば、電解質は、2から11のp K aを伴うアニオンを含む、添加剤を含む。

【0092】

いくつかの実施形態では、電解質は、可溶性マンガン塩を含む。

【0093】

いくつかの実施形態では、金属電極はさらに、保護または伝導性被覆で被覆された金属で形成される電流コレクタを備える。例えば、金属電極はさらに、T i C、T i N、C r N、T i B₂、N i B、熱分解炭素、または伝導性ポリマーのうちの1つ以上の保護被覆で被覆された金属チタンで形成される電流コレクタを備える。

30

【0094】

本発明の別の側面は、金属電極、空気接触電極、およびその間の電解質を有する、第1のセルと、金属電極、空気接触電極、およびその間の電解質を有する、第2のセルとを備え、第1のセルの金属電極は、空気トンネルが第1のセルの金属電極と第2のセルの空気接触電極との間に形成されるように、第2のセルの空気接触電極に接触し、金属電極および空気接触電極の両方は、実質的に水平に配向される、バッテリーアセンブリを提供する。

【0095】

いくつかの実施形態では、金属電極および空気接触電極は、実質的に水平の配向で収容される。

40

【0096】

いくつかの実施形態では、第1のセルの金属電極は、第1のセルの空気接触電極の縁の周囲の機械的圧着によって、第2のセルの空気接触電極に接触し、それによって、セントロードを形成する。

【0097】

いくつかの実施形態では、セントロードは、第1のセルと第2のセルとの間に直列接続を提供する。

【0098】

50

いくつかの実施形態では、第1のセル、第2のセル、および1つ以上のセルは、所望の電圧を達成し、所望の電流密度を実現するよう、実質的に水平に配向され、直並列に配列される。

【0099】

いくつかの実施形態では、ガスは、空気トンネル内で水平方向に流動する。

【0100】

いくつかの実施形態はさらに、金属電極、空気接触電極、およびその間の電解質を有する、第3のセルと、金属電極、空気接触電極、およびその間の電解質を有する、第4のセルとを備え、第3のセルの金属電極は、空気トンネルが第3のセルの金属電極と第4のセルの空気接触電極との間で形成され、それによって、第2のセントロードを形成するよう

10

【0101】

本発明の別の側面は、液体電解質を下層の金属空気セルへ均一に分配するように構成される流れ制御特徴を有する、電解質供給アセンブリと、液体溢流部分を有する少なくとも1つの共通充填または排出ポートを備える、1つ以上の金属アノードセルとを備え、流れ制御特徴は、溢流部分にわたって垂直に整合させられる、エネルギー貯蔵システムを提供する。

【0102】

20

いくつかの実施形態では、流れ制御特徴は、液体電解質を不連続的な別個の滴に分ける。

【0103】

いくつかの実施形態では、1つ以上の金属アノードセルは、水平に配向され、相互の上に積み重ねられる。

【0104】

いくつかの実施形態では、バッテリスタック内の個々の金属アノードセルのそれぞれの充填または排出ポートは、相互の上に配向されて積み重ねられ、それによって、液体が横断するための連続垂直流路を形成する。

【0105】

30

いくつかの実施形態では、エネルギー貯蔵システムはさらに、1つ以上の金属アノードセルの真下に位置付けられる液体電解質収集トレイを備える。

【0106】

いくつかの実施形態では、液体電解質を個々のセルに提供する、電解質供給アセンブリは、重力駆動型である。

【0107】

いくつかの実施形態では、電解質供給アセンブリの物理的構造は、射出成形される。

【0108】

いくつかの実施形態では、複数の個々の金属アノードセルは、圧縮を受けてともに積み重ねられる。

40

【0109】

いくつかの実施形態では、複数の水平に配向された金属アノードセルは、電解質供給アセンブリの近傍でわずかに上向きに傾転される。

【0110】

いくつかの実施形態では、金属アノードセルは、水平から1〜5度の角度で上向きに傾転される。

【0111】

本発明の別の側面は、電解質供給タンクにおいて液体電解質を受け取るステップと、液体電解質が電解質供給タンクから溢流する場合に、液体電解質が下層の金属アノードセルまで滴下することを可能にするステップと、さらなる液体電解質溢流が下層の金属アノード

50

ドセルで起こる場合、いくらかの電解質が、下層の金属アノードセルの第2のレベルまたは下層の金属アノードセルの真下に位置している収集タンクまで滴下することを可能にするステップとを含む、エネルギーを貯蔵するための方法を提供する。

【0112】

いくつかの実装はさらに、収集タンクから液体電解質を除去するステップと、収集タンクから液体電解質を処理するステップと、必要であれば、付加的な成分を液体電解質に添加するステップと、必要であれば、未使用または処理済み液体電解質を電解質供給タンクに提供するステップとを含む。

【0113】

いくつかの実装では、第1の金属アノードセルおよび第2の金属アノードセルは、直列配列で相互に電氣的に接続される。

10

【0114】

いくつかの実装では、第1の金属アノードセルおよび第2の金属アノードセルは、それらの間に空隙を有する。

【0115】

本発明の別の側面は、第2のセルの空気接触電極と接触している第1のセルの金属電極を有する、1つ以上のセントロードを提供するステップであって、空気トンネルまたは経路が、金属電極と空気接触電極との間に提供される、ステップと、1つ以上のセントロードを覆って延在する第1のフレーム、および1つ以上のセントロードより下側に延在する第2のフレームを提供するステップとを含み、第1のセルは、金属電極より上側にあり、電解質を受け入れるために第1のフレームによって取り囲まれる、空間を備え、第2のセルは、空気接触電極より下側にあり、電解質を受け入れるために第2の空間によって取り囲まれる、空間を備える、エネルギーを貯蔵するための方法を提供する。

20

【0116】

本発明の別の側面は、相互に隣接して垂直および水平に積み重ねられる、複数のセルの配列を備え、個々のセルは、金属電極と、空気接触電極とを備え、複数のセルの配列は、垂直および水平の両方でセルの間の電気接続を可能にし、それによって、故障したセルの迂回を可能にする、バッテリスタック構成を提供する。

【0117】

本発明の別の側面は、少なくとも1つのフレームを備える、複数の水平に配列され、垂直に積み重ねられた金属アノードセルであって、1つ以上の空気トンネルが、セルの間に提供される、金属アノードセルと、液体電解質をセルに自動的に分配するように構成される、1つ以上のフレームと一体である電解質流管理システムと、1つ以上の空気トンネルまたは経路を通して空気流を提供するように構成される、空気流アセンブリとを備える、実用規模のエネルギーを貯蔵するためのシステムを提供する。

30

本発明は、例えば、以下を提供する。

(項目1)

電氣的に再充電可能な金属アノードセルであって、前記セルは、
金属電極と、
空気接触電極と、
前記金属電極と前記空気接触電極との間に位置している水性電解質と
を備え、前記金属電極は、前記空気接触電極と液体電解質との間にイオン伝導性電気絶縁材料を伴わずに、前記液体電解質に直接接触する、金属アノードセル。

40

(項目2)

前記金属電極および前記空気接触電極が互いから一定の距離に位置するように、前記金属電極および前記空気接触電極の両方を支持するフレームをさらに備える、項目1に記載のセル。

(項目3)

前記金属電極と前記空気接触電極との間の前記一定の距離は、液体電解質が含まれてもよい空間を画定する、項目2に記載のセル。

50

(項目 4)

前記金属電極は、亜鉛を含む、項目 1 に記載のセル。

(項目 5)

前記金属電極は、マグネシウムを含む、項目 1 に記載のセル。

(項目 6)

前記空気接触電極は、
炭素またはポリマーを含むマトリクスと、
空気透過性疎水性膜と、
耐食性の電気伝導性電流コレクタと
を備える、項目 1 に記載のセル。

10

(項目 7)

前記電流コレクタは、展伸金属、伝導性スクリーン、布、発泡体、シート、ワイヤ、破片、ロッド、ウール、またはそれらの任意の組み合わせを含む伝導性材料を含む、項目 6 に記載のセル。

(項目 8)

前記電流コレクタは、1 つ以上の電気伝導性ポリマーを含む、項目 6 に記載のセル。

(項目 9)

電気充電中に、酸素ガス発生が好ましい、項目 6 に記載のセル。

(項目 10)

電気充電中に、金属化合物は、その酸化状態を変化させ、酸素ガス発生に有利に働く触媒材料を形成する、項目 6 に記載のセル。

20

(項目 11)

前記空気接触電極および金属電極は、双極構成で接続されている、項目 1 に記載のセル。

(項目 12)

前記フレームは、ポリマー材料またはプラスチックから少なくとも部分的に形成される、項目 2 に記載のセル。

(項目 13)

前記空気接触電極は、水平配向にあり、前記金属電極より上側に配置されている、項目 1 に記載のセル。

30

(項目 14)

前記フレームは、シェルフを含み、前記シェルフは、前記バッテリーまたはセル内に突出し、前記金属電極に接触する、項目 2 に記載のセル。

(項目 15)

前記空気接触電極と前記金属電極との間、または前記金属電極の両側に位置している、セル充電および関連酸素生成のために構成された補助電極をさらに備える、項目 1 に記載のセル。

(項目 16)

前記空気接触電極は、炭素材料を含む、項目 6 に記載のセル。

(項目 17)

前記空気接触電極は、カーボンブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックまたはファーネスブラック、チャンネルブラック、活性炭、黒鉛、熱分解黒鉛、網目ガラス状炭素 (reticulated vitreous carbon)、フッ素化炭素、またはガラス状炭素のうちの 1 つ以上を含む、項目 16 に記載のセル。

40

(項目 18)

前記空気接触電極は、カーボンナノチューブ、官能化ナノチューブ、カーボンナノファイバ、官能化ナノファイバ、ワイヤ、フレーク、フィルム、グラフェン、またはフラーレンのうちの 1 つ以上を含む、種々の形状およびサイズの炭素系粒子を含む、項目 6 に記載のセル。

(項目 19)

50

前記空気接触電極は、少なくとも1つの炭素系化合物を含み、前記空気接触電極の抵抗率は、60オームcm未満である、項目6に記載のセル。

(項目20)

前記空気接触電極は、少なくとも1つの炭素系化合物を含み、前記空気接触電極の孔隙率は、30%より大きい、項目6に記載のセル。

(項目21)

前記空気接触電極は、少なくとも1つの炭素系電気伝導性ポリマーを含む、項目6に記載のセル。

(項目22)

約2psiよりも大きい引張強度を前記空気接触電極に付与するバインダをさらに含む、項目16～21のいずれか一項に記載のセル。

(項目23)

前記空気接触電極は、少なくとも1つの非炭素質材料を含む、項目6に記載のセル。

(項目24)

前記空気接触電極は、少なくとも1つの金属酸化物または非金属酸化物を含む、項目6に記載のセル。

(項目25)

前記空気接触電極は、1つ以上の金属酸化物を含み、前記1つ以上の金属酸化物は、非化学量論的であり、式 $M_{m-x}O_{m-y}$ を有する、Mは、金属を表し、Oは、酸素を表し、下付き文字xは、 $0 < x < 1$ の値を有し、下付き文字yは、 $0 \leq y \leq 1$ の値を有し、下付き文字mは、 $1 \leq m \leq 5$ の値を有してもよい、項目6に記載のセル。

(項目26)

前記空気接触電極は、 PtO_2 、 NiO_2 、 Nb_2O_5 、 MOO_3 、 ZnO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 W_2O_3 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ge_2O_3 、 B_2O_3 、または CeO_2 から選択される群に属する、1つ以上の金属酸化物または非金属酸化物を含む、項目6に記載のセル。

(項目27)

前記空気接触電極は、ドーピングされたシリコン、またはドーピングされていないシリコンを含む、項目6に記載のセル。

(項目28)

前記空気接触電極は、 SiO_2 、アルミノケイ酸塩、ウルトラマリン、または Al_2O_3 のうちの1つ以上を含む、項目6に記載のセル。

(項目29)

前記空気接触電極は、硫黄化合物を含む、項目6に記載のセル。

(項目30)

前記硫黄化合物は、硫化物を含む、項目6に記載のセル。

(項目31)

前記空気接触電極は、 SnS または TiS_2 を含む、項目6に記載のセル。

(項目32)

前記空気接触電極は、金属、非金属、または遷移金属のうちの1つ以上の炭化物を含む、項目6に記載のセル。

(項目33)

前記空気接触電極は、 TiC 、 VC 、 WC 、または BC のうちの1つ以上を含む、項目32に記載のセル。

(項目34)

前記空気接触電極は、金属、非金属、または遷移金属のうちの1つ以上のホウ化物を含む、項目6に記載のセル。

(項目35)

前記空気接触電極は、 TiB_2 を含む、項目34に記載のセル。

(項目36)

10

20

30

40

50

前記空気接触電極は、金属、非金属、または遷移金属のうちの1つ以上を含む、項目6に記載のセル。

(項目37)

前記空気接触電極は、Ir、Zr、Ti、Pt、Ru、Rh、Co、Mn、V、Ce、Bi、Ag、Cu、Fe、またはAuといった元素のうちの1つ以上を含む、項目6に記載のセル。

(項目38)

前記空気接触電極は、Ir、Zr、Ti、Pt、Ru、Rh、Co、Mn、V、Ce、Bi、Ag、Cu、Fe、またはAuといった元素のうちの1つ以上を含む、ナノ粒子を含む、項目6に記載のセル。

10

(項目39)

前記空気接触電極は、TiH₂を含む、項目6に記載のセル。

(項目40)

前記空気接触電極は、1つ以上の金属酸化物または遷移金属酸化物を含む、項目6に記載のセル。

(項目41)

前記空気接触電極は、チタンおよび酸素を含む1つ以上の化合物を含む、項目6に記載のセル。

(項目42)

前記空気接触電極は、TiO₂、Ti₄O₇、Ti₅O₈、またはTi₅O₉のうちの1つ以上を含む、項目6に記載のセル。

20

(項目43)

前記空気接触電極は、TiO₂、Ti₄O₇、Ti₅O₈、またはTi₅O₉のうちの1つ以上を含むナノサイズの粒子を含む、項目6に記載のセル。

(項目44)

前記空気接触電極は、1つ以上のチタン化合物を含み、前記チタンは、4.0またはそれより小さい平均酸化数を有する、項目41に記載のセル。

(項目45)

前記空気接触電極は、1つ以上のチタン化合物を含み、前記チタンは、3.5と4.0との間の平均酸化数を有する、項目41に記載のセル。

30

(項目46)

前記空気接触電極は、1つ以上のチタン化合物を含み、前記チタンは、3.2と3.5との間の平均酸化数を有する、項目41に記載のセル。

(項目47)

前記空気接触電極は、バナジウムおよび酸素を含む1つ以上の化合物を含む、項目6に記載のセル。

(項目48)

前記空気接触電極は、酸化バナジウム(II)、酸化バナジウム(III)、酸化バナジウム(IV)、または酸化バナジウム(V)といった、バナジウム化合物のうちの1つ以上を含む、項目47に記載のセル。

40

(項目49)

前記空気接触電極は、バナジウムおよび酸素を含有する1つ以上の化合物を含み、バナジウムの酸化状態は、5.0と3.0との間に及ぶ非整数値を有する、項目47に記載のセル。

(項目50)

前記空気接触電極は、V₆O₁₃またはV₅O₈を含む、項目49に記載のセル。

(項目51)

前記空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、4.0またはそれより小さい酸化状態を有する、項目47に記載のセル。

(項目52)

50

前記空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、3.5と4.0との間の平均酸化状態にある、項目1または42に記載のセル。

(項目53)

前記空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、3.0と3.5との間の平均酸化状態にある、項目1または42に記載のセル。

(項目54)

前記空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含み、マンガンは、2.5と3.0との間の平均酸化状態にある、項目1または42に記載のセル。

(項目55)

前記空気接触電極は、 MnO_2 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 、または MnO_x のうちの1つ以上を含み、下付き文字xは、 $1.10 \leq x \leq 2.01$ の範囲内である、項目6に記載のセル。

10

(項目56)

前記空気接触電極は、1つ以上のマンガン化合物を含むナノサイズの粒子を含み、前記マンガンは、酸化状態にある、項目6に記載のセル。

(項目57)

前記空気接触電極は、金属または遷移金属および酸素を含む1つ以上の化合物を含む、項目6に記載のセル。

(項目58)

前記空気接触電極は、 IrO_2 、 RuO_2 、 V_2O_5 、 CeO_2 、または RhO_2 のうちの1つ以上を含む、項目57に記載のセル。

20

(項目59)

前記空気接触電極は、 IrO_2 、 RuO_2 、 V_2O_5 、 CeO_2 、または RhO_2 のうちの1つ以上を含むナノ粒子サイズの金属酸化物を含む、項目6に記載のセル。

(項目60)

前記空気接触電極は、金属合金、または金属および金属合金の組み合わせを含む、項目6に記載のセル。

(項目61)

前記空気接触電極は、金属間混合金属を含む、項目6に記載のセル。

(項目62)

前記空気接触電極は、 $Ag-Ni$ 、 $Ag-Au$ 、 $PdPt$ 、 $Pt_{0.5}Au_{0.5}$ 、 Pt_xY_{1-x} (Yが、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、xが、0.1と0.9との間である)、または $Pt_xM_zY_{1-x-z}$ (Mが、イリジウム、レニウム、コバルト、およびニッケル、ならびにそれらの組み合わせから成る群から選択され、Yが、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、 $x+z$ が、0.1と0.9との間である)のうちの1つ以上を含む、項目61に記載のセル。

30

(項目63)

前記空気接触電極は、窒素族を含有する1つ以上の金属系環状リング化合物を含む、項目6に記載のセル。

40

(項目64)

前記空気接触電極は、1つ以上の金属を含むポルフィリン、または1つ以上の金属を含むポルフィリンの熱または放射線誘導性分解生成物を含む、項目6に記載のセル。

(項目65)

前記空気接触電極は、環状リング化合物または錯体を含む、項目6に記載のセル。

(項目66)

前記空気接触電極は、テトラアザアズレンを含む、項目65に記載のセル。

(項目67)

50

前記空気接触電極は、コバルトまたはその化合物を含む、項目6に記載のセル。
(項目68)

前記空気接触電極は、ニッケルまたはその化合物を含む、項目6に記載のセル。
(項目69)

前記空気接触電極は、ナノサイズの遷移金属を含む、項目6に記載のセル。
(項目70)

前記空気接触電極は、1ミクロン未満の平均直径を有する複数のコバルト粒子を含む、項目68に記載のセル。
(項目71)

前記空気接触電極は、遷移金属の1つ以上の酸化物、炭化物、またはホウ化物を含み、電気伝導性添加剤をさらに含む、項目6に記載のセル。
(項目72)

前記空気接触電極は、酸化マンガンと、電気伝導性添加剤とを含む、項目51～56のいずれか一項に記載のセル。

(項目73)
前記空気接触電極は、酸化マンガンと、電気伝導性炭素とを含む、項目51～56または項目69のいずれか一項に記載のセル。

(項目74)
前記空気接触電極は、酸化マンガンと、金属を含む複数の伝導性粒子とを含む、項目51～56のいずれか一項に記載のセル。

(項目75)
前記空気接触電極は、一般式 $A_a M n_x M_y O_z S_s H_h$ を有する酸化マンガンを含み、Aは、H、Li、Na、K、Rb、Sr、またはAgから選択され、下付き文字aは、 $0.00 \leq a \leq 1.2$ であり、Mnは、マンガンを表し、Mは、V、Ce、Bi、Ti、Fe、Co、Ni、Zr、La、Ybから選択され、Oは、酸素を表し、Sは、硫黄を表し、下付き文字sは、 $0.00 \leq s \leq 0.1$ であり、Hは、FまたはClから選択され、下付き文字hは、 $0.00 \leq h \leq 0.15$ であり、下付き文字x、y、およびzは、全体的な化合物が電氣的に中性であるような値を有する、項目6または項目51～56のいずれか一項に記載のセル。

(項目76)
前記マンガン化合物は、アルファ MnO_2 、ベータ MnO_2 、またはガンマ MnO_2 から選択される結晶相を含む、項目51～56のいずれか一項に記載のセル。

(項目77)
前記マンガン化合物は、非晶相を含む、項目51～56のいずれか一項に記載のセル。
(項目78)

前記空気接触電極は、酸化コバルトを含む、項目6、24、または68のいずれか一項に記載のセル。

(項目79)
前記空気接触電極は、コバルトと、酸素とを含み、コバルトは、+2から+8の酸化数を有する、項目6、24、または68のいずれか一項に記載のセル。

(項目80)
前記空気接触電極は、 CoO 、 CoO_3 、 CoO_4 、または Co_3O_4 のうちの1つ以上を含む、項目6、24、68、または79のいずれか一項に記載のセル。

(項目81)
前記空気接触電極は、 CoO 、 CoO_3 、 CoO_4 、または Co_3O_4 を含む複数の粒子を含み、前記複数の粒子は、1ミクロン未満の平均粒径を有する、項目6、24、68、または80のいずれか一項に記載のセル。

(項目82)
前記空気接触電極は、 $PbMnO_x$ を含み、Pbは、鉛を表し、Mnは、マンガンを表し、下付き文字xは、前記化合物が電氣的に中性であるような数字である、項目6、47

10

20

30

40

50

、または51のいずれか一項に記載のセル。

(項目83)

前記空気接触電極は、遷移金属、酸素、およびランタノイドの安定した組み合わせを有する1つ以上の化合物を含む、項目6に記載のセル。

(項目84)

前記空気接触電極は、遷移金属、酸素、およびランタノイドの安定した組み合わせを有する1つ以上の化合物の複数の粒子を含み、前記粒子は、1ミクロン未満の平均直径を有する、項目6に記載のセル。

(項目85)

前記空気接触電極は、 LaMnO_3 を含む、項目6または84のいずれか一項に記載のセル。

10

(項目86)

前記空気接触電極は、 LaMnO_3 のナノ粒子を含む、項目6、84、または85のいずれか一項に記載のセル。

(項目87)

前記空気接触電極は、一般式 $\text{LaM}_x\text{Mn}_y\text{O}$ を有する化合物を含み、Laは、ランタノイドを表し、Mは、金属を表し、Mnは、マンガンを表し、Oは、酸素を表し、下付き文字x、y、およびzは、前記化合物が電氣的に安定しているような数字である、項目6、84、または85のいずれか一項に記載のセル。

(項目88)

前記空気接触電極は、 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、または $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ のうちの1つ以上を含む、項目87に記載のセル。

20

(項目89)

前記空気接触電極は、 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、または $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ のナノ粒子を含む、項目88に記載のセル。

(項目90)

前記空気接触電極は、遷移金属、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、およびリン酸基を含み、一般式 $\text{A}_x\text{M}_y\text{PO}_z$ を有し、Aは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Mは、遷移金属であり、下付き文字xおよびyは、前記化合物が安定しているような数字であり、下付き文字zは、約4の値を有する、項目6に記載のセル。

30

(項目91)

前記空気接触電極は、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、または LiFePO_4 を含む、項目6または90のいずれか一方に記載のセル。

(項目92)

前記空気接触電極は、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、または LiFePO_4 のナノ粒子を含む、項目6または91のいずれか一項に記載のセル。

(項目93)

前記空気接触電極は、ランタノイド、金属、遷移金属酸化物、およびハロゲンの組み合わせを有する化合物を含み、一般式 $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{H}_b$ を有し、Mnは、マンガンであり、Mは、遷移金属であり、Aは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Oは、酸素であり、Hは、ハロゲンであり、下付き文字x、y、a、およびbは、前記化合物が電氣的に安定しているような値である、項目6に記載のセル。

40

(項目94)

前記空気接触電極は、ランタノイド、金属、遷移金属酸化物、およびハロゲンの組み合わせを有する化合物のナノ粒子を含み、一般式 $\text{Mn}_x\text{M}_y\text{A}_z\text{O}_a\text{H}_b$ を有し、Mnは、マンガンであり、Mは、遷移金属であり、Aは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Oは、酸素であり、Hは、ハロゲンであり、下付き文字x、y、a、およびbは、前記化合物が電氣的に安定しているような値である、項目93に記載のセル。

50

(項目 9 5)

前記空気接触電極は、電気化学的還元または酸化を受け、それによって、電気放電中に付加的な電圧プラトーまたは追加容量を提供する化合物を含む、項目 6 に記載のセル。

(項目 9 6)

前記化合物は、電気化学的還元または酸化を受けることによって、セル放電中に必要セル充電電位を効果的に低下させるか、または電位を上昇させるものである、項目 9 5 に記載のセル。

(項目 9 7)

前記空気接触電極の近位にある化合物は、セル放電中に還元を受け、前記化合物は、酸化剤または酸化表面によって再酸化させられ、あるいは前記バッテリーまたはセルの中に存在し、あるいは外部源から前記バッテリーまたはセル内に導入される、項目 9 6 に記載のセル。

10

(項目 9 8)

前記酸化剤は、酸素または過酸化水素である、項目 9 7 に記載のセル。

(項目 9 9)

前記酸化剤は、 N_2O または硝酸アンモニウムである、項目 9 8 に記載のセル。

(項目 1 0 0)

前記酸化剤は、前記電解質に溶解させられた遷移金属化合物である、項目 9 8 に記載のセル。

(項目 1 0 1)

20

前記バッテリーまたはセルは、尿素、硝酸塩、塩化物、またはアンモニアのうちの 1 つ以上を伴う、1 つ以上の電極反応を受けるように構成されている、項目 1 に記載のセル。

(項目 1 0 2)

前記バッテリーまたはセルは、塩素、酸素、次亜塩素酸塩、または塩化物のうちの少なくとも 1 つを伴う、1 つ以上の電極反応を受けるように構成されている、項目 1 に記載のセル。

(項目 1 0 3)

前記空気接触電極の電流コレクタは、電気伝導性ポリマーから作製されている、項目 7 に記載のセル。

(項目 1 0 4)

30

前記空気接触電極の電流コレクタは、金属から作製されている、項目 7 に記載のセル。

(項目 1 0 5)

前記空気接触電極の電流コレクタは、金属チタンまたはその合金から作製されている、項目 7 に記載のセル。

(項目 1 0 6)

前記空気接触電極の電流コレクタは、耐食性コーティングで被覆された金属チタンまたはチタン合金から作製されている、項目 7 に記載のセル。

(項目 1 0 7)

前記空気接触電極の電流コレクタは、 TiN 、 TiC 、 Ti 、 TiB_2 、オキシカーバイド、 Ti_2S_3 、 NiB 、 CrN 、熱分解黒鉛、伝導性ポリマー、またはガラス状炭素のうちの 1 つ以上で被覆された金属チタンまたはチタン合金から作製されている、項目 7 に記載のセル。

40

(項目 1 0 8)

前記空気接触電極の電流コレクタは、 TiO_2 および／またはその亜酸化物で被覆されたチタンから作製されている、項目 7 に記載のセル。

(項目 1 0 9)

前記空気接触電極の電流コレクタは、 TiO_2 で被覆され、添加剤またはドーパントを用いてさらに電気伝導性にされているチタンまたはその合金から作製されている、項目 7 または 1 0 8 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 1 0)

50

前記空気接触電極の電流コレクタは、酸素還元触媒または水酸化触媒で被覆されている、項目7に記載のセル。

(項目111)

前記空気接触電極の電流コレクタは、最初に、好適な保護コーティングで被覆され、次いで、好適な酸素還元触媒または水酸化触媒で被覆される、項目7に記載のセル。

(項目112)

前記空気接触電極の電流コレクタは、酸素還元触媒または水酸化触媒で被覆されたチタンを含む、項目7に記載のセル。

(項目113)

前記空気接触電極の電流コレクタは、保護コーティングで被覆され、次いで、酸素還元触媒または水酸化触媒で被覆されるチタンを含む、項目7に記載のセル。

10

(項目114)

前記空気接触電極の電流コレクタは、電気伝導性スクリーン、有孔箔、織布、ワイヤ、メッシュ、または多孔質発泡体の形態である、項目7に記載のセル。

(項目115)

前記空気接触電極の電流コレクタは、電気伝導性スクリーンの形態であり、金属、およびガラス状炭素または黒鉛を含む複合材料である、項目7に記載のセル。

(項目116)

前記電解質は、水性塩化物系電解質を含む、項目1に記載のセル。

(項目117)

前記電解質は、カチオンが溶解状態で可溶性塩化物塩を形成するために好適である可溶性塩化物塩の混合物を含む、項目1または116のいずれか一方に記載のセル。

20

(項目118)

前記電解質は、約3から約10の範囲内のpHを有する水性塩化物系電解質である、項目1または116のいずれか一方に記載のセル。

(項目119)

前記電解質は、30（ミリオームcm）⁻¹よりも大きい伝導率を有する水性塩化物系電解質である、項目1または116のいずれか一方に記載のセル。

(項目120)

前記電解質は、2またはそれよりも大きい[Cr]³⁺対[Zn²⁺]比を有する水性塩化物系電解質である、項目1または101のいずれか一方に記載のセル。

30

(項目121)

前記電解質は、3またはそれよりも大きい[Cl⁻]対[Zn²⁺]比を有する水性塩化物系電解質である、項目1または101のいずれか一方に記載のセル。

(項目122)

前記電解質は、5またはそれよりも大きい[Cr]³⁺対[Zn²⁺]比を有する水性塩化物系電解質である、項目1または101のいずれか一方に記載のセル。

(項目123)

前記電解質は、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ヘキサフルオロケイ酸、テトラフルオロホウ酸塩、メタンスルホン酸、過マンガン酸塩、ヘキサフルオロリン酸、ホウ酸塩、フッ化物、またはリン酸塩といったアニオンのうちの少なくとも1つに基づく可溶性塩の混合物を含む、項目1または116のいずれか一方に記載のセル。

40

(項目124)

前記電解質のpHレベルは、空気中に通常存在するCO₂が前記電解質によって吸収されず、炭酸塩がほとんどまたは全く形成されないようなものである、項目1または116のいずれか一方に記載のセル。

(項目125)

前記電解質は、前記金属電極上のめっき（セル充電）中に亜鉛堆積を向上させる添加剤または添加剤の組み合わせをさらに含む、項目1または116のいずれか一方に記載のセル。

50

(項目 1 2 6)

前記電解質は、ポリエチレングリコールまたはチオ尿素のうちの少なくとも1つを含む添加剤をさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 2 7)

前記電解質は、電解質の発泡を防止し、任意の生成されたガスが放出されることを可能にする添加剤をさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 2 8)

前記電解質は、S i m e t h i c o n e、D o w e x、アロエベラ、エマルフォゲン (e m u l p h o g e n)、ドデカ硫酸ナトリウム、ターキレッドオイル、ロジン、または他の界面活性剤のうちの1つ以上を含む添加剤をさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

10

(項目 1 2 9)

前記電解質は、充電中に水素発生を防止する添加剤をさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 3 0)

前記電解質は、塩化スズ、硝酸スズ、塩化鉛、硝酸鉛、塩化水銀、塩化カドミウム、硝酸カドミウム、硝酸ビスマス、硝酸インジウム、塩化インジウム、または塩化ビスマスといった、高水素過電圧塩化物塩のうちの1つ以上を含む添加剤をさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 3 1)

前記電解質は、セル再充電中に塩素ガスおよび／または次亜塩素酸塩発生を防止または最小限化する添加剤さらにを含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

20

(項目 1 3 2)

前記電解質は、尿素を含む添加剤をさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 3 3)

前記電解質は、望ましい亜鉛めっきまたは沈殿を助長する添加剤をさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 3 4)

前記電解質は、前記電極の幾何学的表面積の少なくとも2倍の電気化学的表面積を有する亜鉛堆積物を助長する添加剤をさらに含む、項目 1、1 1 6、または項目 1 3 3 のいずれか一項に記載のセル。

30

(項目 1 3 5)

前記電解質は、安息香酸塩、ヨウ素酸塩、ステアリン酸塩、硝酸塩、クエン酸塩、または炭酸塩といったアニオンのうちの少なくとも1つを含む添加剤アニオンをさらに含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 3 6)

前記電解質は、アニオンと、2 から 1 1 の p K a を有する少なくとも1つの他のアニオンとを含む、項目 1 または 1 0 1 のいずれか一方に記載のセル。

(項目 1 3 7)

前記電解質は、可溶性マンガン塩を含む、項目 1 または 1 1 6 のいずれか一方に記載のセル。

40

(項目 1 3 8)

前記金属電極は、保護コーティングまたは伝導性コーティングで被覆された金属で形成された電流コレクタをさらに備える、項目 1 に記載のセル。

(項目 1 3 9)

前記金属電極は、T i C、T i N、C r N、T i B₂、N i B、熱分解炭素、または伝導性ポリマーのうちの1つ以上の保護コーティングで被覆された金属チタンで形成された電流コレクタをさらに備える、項目 1 に記載のセル。

(項目 1 4 0)

50

金属電極と、空気接触電極と、その間の電解質とを有する第1のセルと、
金属電極と、空気接触電極と、その間の電解質とを有する第2のセルと
を備え、前記第1のセルの前記金属電極は、前記第2のセルの前記空気接触電極に接触
し、それによって、空気トンネルが、前記第1のセルの前記金属電極と前記第2のセルの
前記空気接触電極との間に形成され、前記金属電極および空気接触電極の両方は、実質的
に水平に配向されている、バッテリーアセンブリ。

(項目141)

前記金属電極および前記空気接触電極は、実質的に水平の配向で収容されている、項目
140に記載のバッテリーアセンブリ。

(項目142)

前記第1のセルの前記金属電極は、前記第1のセルの前記空気接触電極の縁の周囲の機
械的圧着によって、第2のセルの前記空気接触電極に接触し、それによって、セントロ
ードを形成する、項目140に記載のバッテリーアセンブリ。

(項目143)

前記セントロードは、前記第1のセルと前記第2のセルとの間に直列接続を提供する、
項目142に記載のバッテリーアセンブリ。

(項目144)

前記第1のセル、前記第2のセル、および1つ以上のセルは、所望の電圧を達成し、所
望の電流密度を実現するように、実質的に水平に配向され、直並列に配列されている、項
目140に記載のバッテリーアセンブリ。

(項目145)

ガスは、前記空気トンネル内で水平方向に流動する、項目141に記載のバッテリーア
センブリ。

(項目146)

金属電極と、空気接触電極と、その間の電解質とを有する第3のセルと、
金属電極と、空気接触電極と、その間の電解質とを有する第4のセルと、
をさらに備え、
前記第3のセルの前記金属電極は、前記第4のセルの前記空気接触電極の縁の周囲で機
械的に圧着され、それによって、空気トンネルが前記第3のセルの前記金属電極と前記第
4のセルの前記空気接触電極との間に形成され、それによって、第2のセントロードを形
成し、

前記第2のセントロードは、前記第1のセントロードと電氣的に接触し、それによって
、前記第1のセルと前記第2のセルとの間に電気接続を提供する、項目141に記載のバ
ッテリーまたはセルアセンブリ。

(項目147)

液体電解質を下にある金属空気セルへ均一に分配するように構成された流れ制御特徴を
有する電解質供給アセンブリと、液体溢流部分を有する少なくとも1つの共通充填ポート
または排出ポートを備える1つ以上の金属アノードセルとを備え、

前記流れ制御特徴は、前記溢流部分上に垂直に整合させられている、エネルギー貯蔵シ
ステム。

(項目148)

前記流れ制御特徴は、前記液体電解質を不連続的な別個の滴に分ける、項目147に記
載のエネルギー貯蔵システム。

(項目149)

前記1つ以上の金属アノードセルは、水平に配向され、相互の上に積み重ねられている
、項目147に記載のエネルギー貯蔵システム。

(項目150)

バッテリースタック内の個々の金属アノードセルのそれぞれの前記充填ポートまたは排出
ポートは、相互の上に配向されて積み重ねられ、それによって、液体が横断するための連
続垂直流路を形成する、項目147に記載のエネルギー貯蔵システム。

10

20

30

40

50

(項目 1 5 1)

1つ以上の金属アノードセルの下に配置された液体電解質収集トレイをさらに備える、
項目 1 4 7 に記載のエネルギー貯蔵システム。

(項目 1 5 2)

液体電解質を個々のセルに提供する前記電解質供給アセンブリは、重力駆動型である、
項目 1 4 7 に記載のエネルギー貯蔵システム。

(項目 1 5 3)

前記電解質供給アセンブリの物理的構造は、射出成形されている、項目 1 4 7 に記載の
エネルギー貯蔵システム。

(項目 1 5 4)

前記複数の個々の金属アノードセルは、圧縮を受けてともに積み重ねられる、項目 1 4
7 に記載のエネルギー貯蔵システム。

(項目 1 5 5)

前記複数の水平に配向された金属アノードセルは、前記電解質供給アセンブリの近傍で
わずかに上向きに傾けられている、項目 1 4 7 に記載のエネルギー貯蔵システム。

(項目 1 5 6)

前記金属アノードセルは、水平から 1 ～ 5 度の角度で上向きに傾けられている、項目 1
5 5 に記載のエネルギー貯蔵システム。

(項目 1 5 7)

エネルギーを貯蔵する方法であって、前記方法は、
電解質供給タンクにおいて液体電解質を受け取ることと、
前記液体電解質が前記電解質供給タンクから溢流する場合に、前記液体電解質が下にあ
る金属アノードセルまで滴下することを可能にすることと、
さらなる液体電解質溢流が前記下にある金属アノードセルにおいて起こる場合、いくら
かの電解質が、前記下にある金属アノードセルの第 2 のレベルまたは前記下にある金属ア
ノードセルの下に位置している収集タンクまで滴下することを可能にすることと
を含む、方法。

(項目 1 5 8)

前記収集タンクから前記液体電解質を除去することと、
前記収集タンクから前記液体電解質を処理することと、
必要であれば、付加的な成分を前記液体電解質に添加することと、
必要であれば、未使用または処理済み液体電解質を前記電解質供給タンクに提供するこ
とと
をさらに含む、項目 1 5 7 に記載の方法。

(項目 1 5 9)

第 1 の金属アノードセルおよび第 2 の金属アノードセルは、直列配列で相互に電氣的に
接続されている、項目 1 5 8 に記載の方法。

(項目 1 6 0)

第 1 の金属アノードセルおよび第 2 の金属アノードセルは、それらの間に空隙を有する
、項目 1 5 8 に記載の方法。

(項目 1 6 1)

エネルギーを貯蔵する方法であって、前記方法は、
第 2 のセルの空気接触電極と接触している第 1 のセルの金属電極を有する 1 つ以上のセ
ントロードを提供することであって、空気トンネルまたは経路が、前記金属電極と前記空
気接触電極との間に提供される、ことと、
前記 1 つ以上のセントロードの上に延在する第 1 のフレーム、および前記 1 つ以上のセ
ントロードの下に延在する第 2 のフレームを提供することと
を含み、

前記第 1 のセルは、前記金属電極より上側にあり、電解質を受け入れるために前記第 1
のフレームによって取り囲まれた空間を備え、前記第 2 のセルは、前記空気接触電極より

10

20

30

40

50

下側にあり、電解質を受け入れるために第2の空間によって閉じられた空間を備える、方法。

(項目162)

相互に隣接して垂直および水平に積み重ねられた複数のセルの配列を備え、

個々のセルは、金属電極と、空気接触電極とを備え、前記複数のセルの前記配列は、垂直および水平の両方でセルの間の電気接続を可能にし、それによって、故障したセルの迂回を可能にする、

バッテリスタック構成。

(項目163)

実用規模のエネルギーを貯蔵するためのシステムであって、前記システムは、

水平に配列され、垂直に積み重ねられた複数の金属アノードセルであって、前記金属アノードセルは、少なくとも1つのフレームを備え、1つ以上の空気トンネルが、前記セルの間に提供されている、金属アノードセルと、

液体電解質を前記セルに自動的に分配するように構成された、前記1つ以上のフレームと一体である電解質流管理システムと、

前記1つ以上の空気トンネルまたは経路を通して空気流を提供するように構成された空気流アセンブリと

を備える、システム。

【0118】

(参照による組み込み)

本明細書で記述される全ての出版物、特許、および特許出願は、各出版物、特許、および特許出願が、参照することにより組み込まれるように具体的かつ個別に示された場合と同一の程度に、参照することにより本明細書に組み込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0119】

本発明の種々の新規の特徴は、特に添付の請求項で説明される。本発明の特徴および利点のより良好な理解は、本発明の原則が利用され、添付図面が以下の通りである、例証の実施形態を説明する、以下の詳細な説明を参照することによって得られる。

【図1】図1は、本発明の実施形態による、水平配向で配列された再充電可能金属アノードセルを示す。各個別セルについて、吸気多孔質カソードが、(最上部に)水平方向に位置付けられてもよい一方で、金属アノードは、(底部に)水平に位置付けられる。液体電解質が、最上部の吸気カソードと底部の金属アノードとの間に含有されてもよい。プラスチックフレームが、カソードおよびアノードの両方を定位置で緊密に保持してもよく、かつ液体電解質がこれらのセルから漏出することを防止してもよい。この電極配列は、カソードとアノードとの間にセパレータ膜を必要としない。多重セルアセンブリ内の各個別セルの間に提供される開放領域または空隙は、空気がこれらのセルの間の空間内で容易に流動することを可能にする。空気がこれらのセルの間を流動すると、酸素(燃料)を空隙に対面している多孔質吸気カソードに提供してもよい。

【図2】図2は、相互の上に積み重ねられ得る、個々のセルの実施例を示す。個々のセルは、電気絶縁プラスチックフレームによってともに保持される。

【図3】図3は、本発明の実施形態による、単一のセルの等角断面図を示す。プラスチック筐体が、個々の電極を保持してもよい。

【図4A】図4Aは、本発明の実施形態による、これらのセルが、共通電解質充填ポートおよび再循環タンクを共有し得る、水平に配列されるセルのグループ内で、実質的に一定かつ均一な電解質液面を維持するためのシステムを示す。

【図4B】図4Bは、本発明の別の実施形態による、使用済み電解質が(亜鉛金属または亜鉛スラリーを伴う)帯電電解質と交換され得る、および別個のタンクまたは装填器を含み得る、共通充填ポートを共有する1つの場所に並列セルを伴う複数のセル内で電解質液面を維持するための付加的なシステムを示す。

【図5】図5は、バッテリスタック構成の実施例を示す。

【図 6】図 6 は、各セルが液体電解質で充填されることを可能にする、エネルギー貯蔵システム用の中央電解質管理ポートの実施例を示す。1 つのセルからの過剰な電解質が、本発明の実施形態に従って、制御された方式で下方に位置している他のセルの中へ滴のように流れ、または溢流してもよい。

【図 7】図 7 は、垂直に金属電極および空気接触電極接続を伴い、また、故障したセルを迂回することを可能にする水平冗長性も伴う、バッテリスタック構成の付加的な図を示す。

【図 8 A】図 8 A は、本発明の実施形態による、上電解質貯蔵タンクおよび下排水管とともにトレイの別個のスタックを伴うバッテリモジュールが電解質再循環システムの一部になるための絶縁貨物コンテナおよび H V A C 機械利用の実施例を示す。

10

【図 8 B】図 8 B は、本発明の実施形態による、コンテナ床の上の再循環システムの一部であるパイプを伴うバッテリモジュールの底部にあるセルの個々のトレイを示す。

【図 8 C】図 8 C は、再循環タンク、インバータ、または他の電力制御機器とともにバッテリシステムの中に組み立てられた、いくつかのバッテリモジュールを示す。

【図 8 D】図 8 D は、コンテナ内に複数のバッテリモジュールを含む、バッテリシステムの上面図を示す。

【図 8 E】図 8 E は、空気流アセンブリの実施例を提供する。

【図 8 F】図 8 F は、空気流アセンブリの付加的な図を提供する。

【図 8 G】図 8 G は、空気流アセンブリの代替実施例を提供する。

【図 8 H】図 8 H は、コンテナ内のバッテリシステムの実施例を提供する。

20

【図 9 A】図 9 A は、水平に接続される各列の端部に電気接続を伴うセルフフレームアセンブリまたはトレイの底面図を提供する。

【図 9 B】図 9 B は、1 つ以上のセントロードとともにセルフフレームまたはトレイアセンブリを示す。

【図 10】図 10 は、共通充填ポートおよび出口ポートを共有するように位置付けられた水平アセンブリ内の 4 つの平面セルの上面図を提供する。水平アセンブリ内のこれらの 4 つの隣接して位置付けられたセルは、「クアッド」と呼ばれ得る。

【図 11 A】図 11 A は、本発明の実施形態による、セルの間に共通の共有充填および溢流ポートを伴うエネルギー貯蔵システムの上面図を示す。

【図 11 B】図 11 B は、図 11 A からのエネルギー貯蔵システムの側面図または断面図を示す。ここで、各 4 セルクアッドは、任意の生成されたガスが「吐出され」、容易に放出されることをより容易に可能にするように、わずかに上向きに角度を成してもよい。重力は、セルより上側に位置している給水または電解質タンクから下側に位置している個々のセルへの水または電解質液の流動を支援する。

30

【図 12】図 12 は、電氣的に再充電可能な金属アノードセルの 3 電極設計の概略図を提供する。

【図 13】図 13 は、本発明の実施形態による、試験用の時間の関数としてのセル電圧の実施例を示す。

【発明を実施するための形態】

【0120】

40

(発明の詳細な説明)

本発明の好ましい実施形態が本明細書で示され、説明されているが、そのような実施形態は一例のみとして提供されていることが当業者に明白となるであろう。ここで、本発明から逸脱することなく、多数の変形例、変更、および置換が、当業者に想起されるであろう。本明細書で説明される本発明の実施形態の種々の代替案が、本発明を実践する際に採用されてもよいことを理解されたい。

【0121】

本発明は、電氣的に再充電可能な金属アノードセル、および個々のセルをバッテリシステムに組み込む方法を提供する。本明細書で説明される本発明の種々の側面は、以下で説明される特定の用途のうちのいずれかに、または任意の他の種類のバッテリシステムに適

50

用されてもよい。本発明は、独立型システムまたは方法として、あるいは配電網実用システムもしくは再生可能エネルギー貯蔵システムまたは方法の一部として、適用されてもよい。本発明の異なる側面は、個別に、集合的に、または相互と組み合わせて認識できることを理解されたい。

【0122】

1. 金属空気バッテリー

金属アノードバッテリーは、金属アノードおよび好適なカソードを使用する、いくつかのバッテリーシステムを含むことができる。セル内のアノードは、電子の酸化または損失が起こる電極である。セル内のカソードは、これらの電子の還元または受入が起こる場所である。カソードは、それら自体が電気化学的還元を受ける材料を含んでもよい。カソードはまた、好適な種が還元を受け得る、表面または多孔質材料を提供してもよい。実施例として、周囲空気からの酸素は、好適な触媒または大表面積基板上で還元されてもよい。金属空気バッテリーは、低費用で非常に高いエネルギー密度の可能性を有する。したがって、本発明の一側面は、カソード反応物として容易に利用可能な周囲酸素を使用する、金属アノードバッテリーシステムを提供する。金属空気バッテリーは、反応物のうちの1つである酸素ガスがバッテリー自体内に貯蔵されないという点で、独特な電源である。代わりに、周囲空気の約20パーセントを構成する酸素ガスが、必要に応じて周辺空気の無限供給源から得られ、セルに進入することを許容されてもよく、そこで空気接触電極の内側の触媒表面によって還元される。酸素ガスは、本質的に尽きることがないカソード反応物であると見なされてもよい。セル反応物のうちの1つである、酸素ガスが、セル内に携持される必要がないため、全体的なセル重量、体積、またはサイズ等の特定の特性は、比較的低くあり得、エネルギー密度（所与のセル重量あたりのセルアンペア時容量）は、他の電気化学エネルギー貯蔵システムより高くあり得る。別の利点は、多孔質空気接触電極によって占められる小さい体積および重量である。この重量および体積利点は、他の電気化学電源と比較して、システムのより高い特定の特性（アンペア時／キログラムおよびアンペア時／リットル）をもたらす。

【0123】

吸気バッテリーシステムは、セル放電中に、多孔質空気接触電極における酸素還元反応（電子を受け入れる）とともにアノードの役割を果たす（電子を放出する）、反応性金属電極における酸化反応の電気化学的結合によって、電気を產生する。空気接触電極は、それぞれ、大気およびセルの水性電解質に暴露された反対表面を有する、シート様部材であってもよい。セル動作中、酸素がカソード内で還元される一方で、金属アノードは酸化させられ、アノードとカソードとの間に接続された外部回路を通して、使用可能な電流を提供する。本発明のいくつかの実施形態では、空気カソードは、空気に対して透過性であり得るが、水性電解質に対して実質的に不透過性であり得、外部回路を接続することができる電気伝導性要素を組み込んでもよい。一実施形態では、空気カソードは、伝導性材料（例えば、炭素）と、追加酸素解離助長触媒と、疎水性ポリマー材料（例えば、微粉化ポリマー材料）と、電流を収集するための随意的な電気伝導性要素、すなわち、電流コレクタとを備える。

【0124】

いくつかの実施形態では、電流コレクタは、展伸金属、スクリーン、布、発泡体、シート、ワイヤ、破片、ロッド、ウール、または任意の組み合わせを含むが、それらに限定されない、任意の好適な形状または構成での任意の種類の伝導性材料を含んでもよい。

【0125】

他の実施形態では、アノードは、亜鉛材料（例えば、元素亜鉛、その酸化物、その合金、またはそれらの任意の組み合わせ）を含む。

【0126】

いくつかの実施形態では、空気接触電極は、好適な量の1つ以上の酸素還元触媒を含む。亜鉛アノード（酸化）からの生成された自由電子は、外部負荷を通して、これらの電子が還元反応によって受け入れられ、したがって、電気回路を完成させる、多孔質空気接触

電極まで進んでもよい。

【0127】

しかしながら、これらの金属空気型バッテリーの主要な欠点は、それらが典型的には、多数の放電および充電サイクルにわたって電氣的に再充電可能ではなかったことであり得る。放電・充電サイクルは、完全充電が後に続く、1回の完全放電として本明細書で定義される。いくつかの実施形態では、完全放電は、約6時間続くことができる一方で、引き続き行われる完全充電もまた、約6時間続き得る。この12時間の放電および充電サイクル（配電網を安定させる、または調節するように、より短い持続時間の充電および放電の可能性はある）は、配電網上の典型的な1日のバックアップサービスにとって特徴的となり、予期することができる。電氣的再充電可能性は、実用規模の配電網用途に考慮される任意のバッテリーに必要であり得る、または極めて望ましくあり得る。従来の大規模金属空気バッテリーは、全く電氣的に再充電可能ではない、または数100回未満の放電充電サイクルにわたって循環させられるのみであり得る。さらに、従来大型金属空気バッテリーシステムは、容易に市販されていない。実用用途にとって実用的となるために、電氣的に再充電可能なバッテリーは、良好な全体的充電／放電効率で、少なくとも3500から10,000回の高性能放電および充電サイクルを実現するべきである。これは、約10～30年の寿命に対応する。

10

【0128】

金属空気型バッテリー内で、金属電極および空気接触電極を接続する電気伝導性電解質は通常、溶解塩を含有する溶液である（いくつかの実施形態では、水性、含水）。金属空気バッテリーは、両方の燃料電池およびバッテリーの所望の性質を組み合わせると考えられてもよく、金属（例えば、亜鉛）は、燃料であり、反応速度は、空気流を変化させることによって制御することができ、酸化金属／電解質ペーストを新たな金属またはペーストと交換することができる。金属空気セルの多大な安全性利点は、それらが本質的に耐短絡性であるという事実である。金属空気セルは、周囲空気から継続的に引き込んで利用することができる酸素の量によって制限されるため、どれだけ多くの電流を産生することができるかによって最終的に制限される。短絡がセルの内側で発生するときに、他のバッテリー化学反応と違って、金属空気セルは、単に、無限電流を供給せず、電流送達能力は、最大値、すなわち、上限を有する。これは、重要な安全性考慮である。金属空気バッテリーシステムは、アルミニウム・空気、マグネシウム・空気、鉄・空気、リチウム・空気、ナトリウム・空気、チタン・空気、ベリリウム・空気、および亜鉛・空気を含むことができるが、それらに限定されない。

20

30

【0129】

亜鉛は、特に、他の金属と比べていくつかの利点を有する。本明細書の他の場所で議論される実施形態のうちのいずれかはまた、亜鉛を含んでも含まなくてもよい、任意の種類の金属アノードバッテリーシステムに適用されてもよいことに着目することが重要である。アノードとしての亜鉛への任意の言及はまた、任意の他の好適な金属に適用することもでき、その逆も同様である。亜鉛空気または亜鉛アノードバッテリーへの任意の言及は、任意の他の金属空気バッテリー、または金属アノードシステムに適用することができる。加えて、水または水性電解質の言及は、議論を水または水性システムのみ限定しない。本明細書で議論される任意の修正は、任意の他の好適な液体および／または電解質に容易に適用することができる。

40

【0130】

亜鉛は、軽量であり、毒性がなく、安価であり、容易に入手可能であり、電気化学充電中のめっきのための急速な電気化学反応速度を有するため、バッテリーアノードの有利な材料であり得る。このため、亜鉛アノードセルが、一次（使い捨て）および再充電可能（再利用可能）セルとして使用されてきた。亜鉛アノードセルは、機械的または電氣的のいずれかで再充電されてもよい。機械的に再充電可能（物理的に燃料補給可能）なセルでは、消費された亜鉛は、セル／バッテリーから物理的に除去され、新たな亜鉛金属と機械的に交換されてもよい。使用済み亜鉛は、異なる場所で別個に、金属亜鉛に戻るよう処理され

50

てもよい。そのような機械的に再充電可能なバッテリーは、いくつかの実施形態では、配電網貯蔵用途に使用することができる。

【0131】

好ましい実施形態では、電氣的に再充電可能なセルまたは二次セルが使用されてもよい。より実用的な電氣的に再充電可能なセルでは、外部源からの電気が、セルまたはバッテリーに印加されてもよく、この電気エネルギーは、変換されてセルまたはバッテリー内で化学ポテンシャルエネルギーとして貯蔵されてもよい。亜鉛空気セル等の一種の再充電可能セルでは、外部源からの電気がセルに提供されるとき、水性電解質内の水が、多孔質空気接触電極において酸素ガスを生成するように酸化を受ける（電子を失う）一方で、溶液中の亜鉛イオンは、亜鉛金属として金属電極上に戻って電気化学的に再堆積（めっき）させられてもよい。電気化学充電中に、セル放電中に起こる電気化学のプロセスが逆転され、元の化学種が再生および再構築される。セル充電中に、セル放電にアノードであった（電子を失った）亜鉛電極は、ここでカソード（ここで電子を獲得する電極）になる。セル放電中にカソードの役割を果たした（電子を獲得した）空気接触電極は、ここでは酸素ガスを生成するように（水が電子を失って酸化させられる）アノードとして機能する。通常、亜鉛アノードシステムは、典型的には、アルカリ系水性電解質を使用する。これらの電解質は、水酸化カリウム、KOH等の高度にカチオン性の高pH溶液に基づく。

10

【0132】

セル放電中の正常なセルの動作中に、周辺空気からの酸素が還元されてもよい（電子を獲得する）一方で、反応性金属は酸化を受ける（電子を失う）。アルカリ性電解質を含有する亜鉛空気セルでは、例えば、以下の簡略化したセル反応が起こってもよい。

20

アノード側： $2\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ $E_0 = 1.25\text{V}$

カソード側： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ $E_0 = 0.40\text{V}$

全体的反応： $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$ $E_{(\text{OCV})} = 1.65\text{V}$

【0133】

場合によっては、実際のアノード反応生成物は、単に $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ ではなく、むしろ $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ である。したがって、全体的なアノード反応は、以下のように記述することができる。

$2\text{Zn} + 8\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + 4\text{e}^-$

【0134】

30

生成された亜鉛酸化生成物である、亜鉛酸カリウムは、溶液中に残ることができる。

【0135】

アルカリ性電解質を使用する亜鉛空気再充電可能セルには、いくつかの技術的問題があり得る。第1の問題は、空気がセルに進入するにつれて、 CO_2 、すなわち、二酸化炭素（通常は周囲空气中に存在する）も進入する場合があります、アルカリ性電解質とゆっくり反応して不溶性炭酸塩種を形成することである。これらの不溶性炭酸塩は、多孔質空気接触電極の細孔内で、また、アルカリ性電解質の中でも沈殿する。この生成された沈殿物は、電解質の電気伝導度を低下させ、空気接触電極細孔が不溶性物質によって塞がれているため、空気接触電極性能が顕著に低減される。二酸化炭素（ CO_2 ）吸収システムが、流入空気から CO_2 を除去する（洗い流す）ために使用されてきたが、そのような洗浄システムの追加重量および複雑性が、アルカリ性電解質を使用する金属アノードシステムの利点を損なわせる。

40

【0136】

加えて、一般的に使用されているアルカリ性電解質は、湿潤環境で融解性である（空気から水を吸収する）ことに悩まされ、過剰な水が、これらのバッテリーシステムの中に蓄積し、多孔質空気接触電極を水で溢れさせる場合がある。空気（酸素）は、水を通して容易に拡散することができないため、ここで、より少ない酸素が進入し、多孔質空気カソード内で還元され得る。これは、アルカリ系空気カソードに、それらの活性を急速に失わせる場合がある。

【0137】

50

従来のアルカリ系亜鉛空気セルに関連する別の問題は、 OH^- 濃度が増加するとともに、イオン伝導度およびセル電力性能が向上するが、形成された亜鉛種の溶解度も向上することである。これは、セル設計のジレンマを提示する。一方で、より高いpH(より大きい $[\text{OH}^-]$)が、向上した電解質の電気伝導度および良好なセル容量のために望ましい。トレードオフとしては、より高い電解質pH(より大きい $[\text{OH}^-]$)が、同ときに、形成された亜鉛放電生成物のより優れた溶解度につながり得る。これが、セル充電中に、より大きな形状変化をもたらし得るため、めっき亜鉛が所望の形態でめっきされず、したがって、より短いサイクル寿命につながるであろう。言い換えれば、典型的なセル設計では、不良なサイクル寿命を伴う良好なセル容量、または不良なセル容量を伴う良好なサイクル寿命のいずれか一方を有することを選択し得る。良好なサイクル寿命および良好なセル容量の両方の所望の組み合わせは、電気科学的に再充電可能な金属空気セルでは、現在利用可能ではない。

10

【0138】

典型的なアルカリ電解質で亜鉛を使用することに関連するさらに別の問題は、充電中に、めっき亜鉛が亜鉛電極上で移動し、再配分することである。数回だけの充電サイクル後に、亜鉛は、不要な形態で（例えば、海綿状、苔状、またはフィラメント状／樹枝状堆積物として）堆積し得る。樹枝状堆積物が、通常は平滑なめっき金属表面から突出し、長く尖って成長し得る。不規則にめっきした亜鉛粒子は、典型的には、より高い電気抵抗を有し、相互に機械的によく付着しないため、望ましくない。これらの亜鉛粒子は、隔離亜鉛堆積物を形成するように、金属電極から容易にはがれ落ち得る。これらの要因の全ては、継続的な放電および充電サイクル後の従来の亜鉛空気バッテリーに対する低減したバッテリー容量および低減した電力出力の一因となる。

20

【0139】

アルカリ性電解質を使用する亜鉛空気セルが直面する別の課題は、セル放電中に、酸化亜鉛が亜鉛表面上に形成する傾向があることである。この保護層は、セルの内部抵抗の増加をもたらす、それは、放電率を制限し、セル性能を減少させる。

【0140】

I I. バッテリー電解質

本発明の側面によれば、亜鉛空気バッテリー等の金属アノードバッテリーの性能を向上させ得る、バッテリー電解質が選択されてもよい。いくつかの実施形態では、バッテリー電解質は、水性塩化物系電解質であってもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、約6のpHを有してもよい。電解質は、10以下のpH、または本明細書で記述される任意の他のpH値以下を有してもよい。代替実施形態では、電解質は、3～10、4～9、5～7、5.5～6.5、または5.75～6.25の間にあるpHを有してもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、約3、4、5、5.25、5.5、5.75、5.8、5.9、5.95、6、6.1、6.2、6.3、6.5、6.75、7、8、9、または10のpHを有してもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、アルカリ性であってもよい。pHは、比較的pH中性であってもよい。いくつかの実施形態では、アルカリ性電解質と反応する空気中に存在する CO_2 の結果として、実質的にいかなる炭酸塩も形成されない。これは、本明細書で説明されるシステムおよび方法での電解質が、有意量の水酸化物イオンを含有しないためであり得る。この電解質は、 CO_2 吸収がほとんどまたは全くなく、めっき中に形成される有意な樹枝状結晶を伴わずに亜鉛がめっきされることを可能にし得る。

30

40

【0141】

本発明の実施形態に従って提供されるバッテリーは、水性塩化物系電解質を利用してもよい。より低い電解質pHにより、いかなる二酸化炭素も空気から吸収されず（または極めて低いレベルの二酸化炭素が吸収され）、したがって、いかなる不溶性炭酸塩も電解質の中または空気接触電極の細孔の中のいずれにも形成されない。加えて、塩化物系水性電解質が、平滑で高付着性の亜鉛堆積物を堆積させるために亜鉛めっき業界で一般的に使用されているため、（セル充電中の）亜鉛めっき効率は、顕著に向上させられるはずである。

50

【0142】

亜鉛空気セルの中の好ましい塩化物系電解質は、本発明の実施形態によるものである。電解質は、水溶液中の1つ以上の可溶性塩化物塩の混合物を含んでもよい。可溶性塩化物塩は、水溶液中で可溶性塩化物塩を生じるために好適な陽イオンを有し得る。好適な塩化物塩の陽イオンは、水溶液中で可溶性塩化物塩を生じることができる、亜鉛、アンモニウム、ナトリウム、またはアンモニウムまたはアルキルアンモニウム等の任意の他の大型または錯陽イオンを含んでもよい。伝導性電解質は、単独で、または水溶液中でともに混合されるかのいずれかにおいて、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ヘキサフルオロケイ酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、メタンスルホン酸塩、過マンガン酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、ホウ酸塩、またはリン酸塩に基づく可溶性塩の混合物であってもよい。アンモニウムおよび塩化亜鉛電解質の混合物が使用される場合、例えば、この新しい亜鉛空気セルは、以下のように概略的に表されてもよい。

$\text{Zn} / \text{ZnCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{H}_2\text{O} / \text{O}_2$ (炭素)

【0143】

ここで、左から右に読むと、亜鉛または好適な亜鉛合金は、アノードであってもよい。電解質は、 ZnCl_2 と、 NH_4Cl と、 H_2O とを含有してもよい。多孔質炭素系空気接触電極は、 O_2 がセル放電中に還元され、セル充電中に生成される場所である。

【0144】

いくつかの実施形態では、種々の量の KOH または他の電解質が添加されてもよい。そのようなシステムは、水酸化カリウム電解質が CO_2 を吸収するにつれて、 CO_2 除去装置の追加を要求または利用してもよい。当技術分野で公知である任意の電解質が、本明細書で説明されるシステムおよび方法の実施形態と併せて使用されてもよい。

【0145】

いくつかの実施形態では、低電流密度でセルを充電することによって、酸素発生が増進されてもよい。そのような電流密度は、塩化系電解質を使用するとき生じ得る、 Cl_2 発生を最小限化または低減し得る。そのような電流密度の実施例は、約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ から約 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の値を含んでもよい。そのような電流密度は、約 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $90\text{mA}/\text{cm}^2$ 、または $100\text{mA}/\text{cm}^2$ といった電流密度のうちのいずれかよりも小さい、大きい、またはその間であってもよい。酸素発生反応はまた、電解質 pH を調節することによって増進されてもよい。さらに、酸素発生は、酸素発生のための低い過電圧または塩素酸化のための高い過電圧を有するように意図的に設計されている電極または触媒を使用することによって増進されてもよい。

【0146】

いくつかの実施形態では、金属電極は、亜鉛で形成されてもよく、めっき亜鉛であってもよく、または合金あるいは別の金属を覆うめっき等の任意の他の形態の亜鉛を含んでもよい。本発明の一実施形態によれば、電解質は、質量パーセントあたり、水中の約15%塩化亜鉛(ZnCl_2)および約15%塩化アンモニウム(NH_4Cl)の混合物を含んでもよい。電解質は、代替として、質量パーセントあたり、水中の約15%塩化亜鉛および約20%塩化アンモニウムの混合物を含んでもよい。いくつかの実施形態では、水性電解質は、様々な量の塩化亜鉛および塩化アンモニウムを含有してもよく、また、 LiCl 等の他の好適な塩または塩化物を含有してもよい。例えば、電解質は、約10%、12%、13%、14%、14.5%、15%、15.5%、16%、17%、18%、または20%塩化亜鉛または塩化アンモニウムを含んでもよい。いくつかの実施形態では、ほぼ同じ量または同様の量の塩化亜鉛および塩化アンモニウムが提供されてもよい。他の物質が、電解質を中和するように添加されてもよい。これらは、1~2%の質量でクエン酸アンモニウム塩または酢酸アンモニウムあるいは水酸化アンモニウム等の他の適合緩衝剤を含むことができる。

【0147】

III. 多孔質空気接触電極

任意の好適な炭素系材料を使用することによって、多孔質の構造的に堅固な空気接触電極（カソード）を加工することができる。好適な群は、カーボンブラック、アセチレンブラック、天然または人工黒鉛、活性炭、ガラス状炭素、炭素系ポリマー、官能化または非官能化炭素ナノ粒子（本明細書では1マイクロメートル未満の寸法を有するものとして定義される）、官能化または非官能化カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、フラーレン、グラフェンシート、または炭素系マトリクス材料あるいは修飾炭素系材料の任意の他の好適な組み合わせを含むことができる。官能化炭素は、炭素が他の種の付着ペンダント基を含有するように修飾されていることを示し得る。付着種は、機能的多孔質電極を構築するために使用され得る炭素構造内に官能基（例えば、窒素またはフッ素含有官能基）を含有してもよい。実施例として、フッ素化炭素は、下付き文字 x が、概して、1.0未満である、一般式 CF_x を有してもよい。カソードは、これらの粒子をともに保持する好適なバインダを伴って、または伴わずに、これらの炭素種のうちのいずれかの複合物または混合物から作製されてもよい。この炭素系カソードに、好適な酸素還元または水酸化触媒が添加されてもよい。

10

【0148】

本明細書で説明されるようなバインダは、概して、電極粒子自体の間の機械的凝集を導入することによって、電極の完全性を維持するのに役立ち、また、電極粒子と電流コレクタとの間の接着も提供する、ポリマー材料を含んでもよい。本質的に、バインダが電極粒子をともに保持する。バインダは、典型的には、バッテリーに存在する材料中で不溶性であり、セルまたはバッテリーの動作電圧範囲内で略不活性である。ポリマーバインダの割合は、電極質量全体の0.1%から25%、好ましくは、1%から10%まで様々であり得る。場合によっては、バインダの割合は、0.1%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、12%、15%、17%、20%、22%、および／または25%といった値のうちの1つ以上より大きく、および／または小さくあり得る。過剰な量のバインダが、セルまたはバッテリーの重量密度を損なわせ得る（概して、電極の伝導率を低下させる）一方で、電極内の少なすぎるバインダは、十分な機械的凝集を提供しない。

20

【0149】

上記の材料のうちの1つ以上は、それ自体がバッテリーシステムで多機能的役割を果たし得る可能性がある。これらの材料は、支持材料、すなわち、高表面積伝導性分散相として挙動し得るだけでなく、酸素還元または水酸化反応のいずれか一方を触媒するのに役立つように作用してもよい。また、空気接触電極に含有される材料のうちのいくつかは、実際に、セル還元または酸化反応で沈殿する可能性もある。そうすることによって、それらは、セルのアンペア時容量を増加させるのに役立つことができる。

30

【0150】

酸素還元反応を触媒し得る材料の実施例は、特殊な炭素系材料または選択された貴金属、Pt、Pd、Au、Ru、またはRh等の貴金属、あるいはMn、V、Ce、Bi、Ag、Cu、またはFe等の任意の他の金属を含むことができるが、それらに限定されない。これらの金属の組み合わせもまた、有用であり得る。実施例は、 $PdPt$ または Pt_xY_{1-x} 等の二元触媒を含むことができ、Yは、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、xは、0.1から0.9の間である（例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9）。実施例はまた、 $Pt_xM_zY_{1-x-z}$ 等の三元触媒も含むことができ、Mは、イリジウム、レニウム、コバルト、ニッケル、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、Yは、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、鉄、クロム、パラジウム、チタン、タングステン、アルミニウム、銀、銅、金、またはそれらの組み合わせから成る群から選択され、 $x+z$ は、0.1から0.9の間である。

40

【0151】

50

好適な貴金属または非貴金属（例えば、 RuO_2 、 IrO_2 、または V_2O_5 ）の酸化物もまた、使用されてもよい。

【0152】

他の好適な触媒は、 $\text{Pt}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ （ PtAu ）等の種々の貴金属の組み合わせを含んでもよい。

【0153】

他の好適な触媒は、 Mn 、 Fe 、または Co 、あるいは V 系化合物等の遷移金属、金属酸化物、ドーパした金属酸化物、混合金属酸化物、金属系ポルフィリン、またはそれらの任意の好適な組み合わせを含んでもよい。カソード添加剤として好適な材料はまた、種々の金属酸化物、遷移金属カルコゲニド、およびカーボンナノチューブ支持金属粒子を含ん

10

【0154】

空気接触電極マトリクスはまた、非炭素系材料で加工されてもよい。電気伝導性を提供し、電解質溶液中で安定している、任意の材料が使用されてもよい。実施例は、シリコンまたは硫黄化合物（ SiO_2 、 SnS 等）、酸化物（アルミノケイ酸塩、ウルトラマリン Al_2O_3 等）、またはチタン化合物（ Ti_4O_7 または Ti_5O_9 または TiB_2 等）を含んでもよいが、それらに限定されない。非炭素系長鎖ポリマーもまた、使用されてもよい。

【0155】

空気接触電極は、非炭素系材料とともに、炭素系材料の種々の混合物または組み合わせで加工されてもよい。空気接触電極は、本明細書で説明される炭素系材料および他の材料の混合物または組み合わせで加工されてもよい。

20

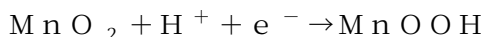
【0156】

空気接触電極に添加される触媒材料は、単にまたは単純に、酸素還元または水酸化触媒として機能する必要はない。これらの材料は、実際には、実際のセル放電またはセル充電反応に関与し、何らかの（部分的または完全のいずれかで）役割を果たしてもよい。それ自体が還元または酸化反応のいずれか一方に関与することによって、これらの材料は、そうでなければこれらのセルで観察されるであろうよりも高い動作セル負荷電圧または拡張アンペア時容量のいずれか一方を効果的に提供してもよい。これらの材料はまた、必要充電電位を低下させる役割を果たしてもよい。このセル動作電圧の上昇、セル容量の増加、

30

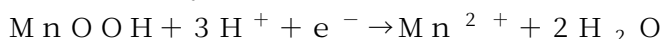
【0157】

実施例として、空気接触電極への添加剤としての MnO_2 は、実際には、いわゆる二重注入プロセスを介したセル放電反応で沈殿し得る。これは、水性電解質溶液からの陽子の挿入またはインターカーレーション、および外部回路からの電子による酸化 Mn の還元を伴う。この二重注入プロセスは、以下のように表すことができる。



空気接触電極が放電し続ける場合、形成された MnOOH は、二次ステップでさらに還元されてもよい。

40



【0158】

実際の反応に関与することによって、セルのアンペア時容量が増加させられ得る。酸化 Mn の有利な特徴は、それらが酸化および還元の両方を受け得ることである。既に還元された酸化マンガンは酸化させることによって、還元された酸化マンガンが再生され、その以前の酸化状態に戻され、さらなる還元反応を受けることが可能であり得る。電解質に溶解させられる（またはセルに存在する）外部空気または酸素のいずれか一方からの酸素は、より低速の放電期間中に、または放電がない期間中に、これらの材料を部分的に再酸化させるのに役立ち得る。再酸化させられることによって、これらの酸化マンガンはさらに、還元され続け、したがって、付加的なアンペア時セル容量を提供するために利用可能で

50

あり得る。ある意味で、これは、酸素が全セル放電容量の大部分を増補することを可能にし得る。

【0159】

実際の還元／酸化反応に関与することができる、そのような空気接触電極添加剤の可能性として考えられる実施例は、 Fe_2O_3 、 CoO_2 、 Co_3O_4 、 MnO_2 、 MnOOH 、 Mn_5O_8 、または CeFe_2O_4 等の遷移金属酸化物を含んでもよいが、それらに限定されない。遷移金属系酸化物もまた、セル充電またはセル放電反応を触媒することによって、またはより高い動作セル電圧をもたらす新しい酸化／還元対あるいは電気化学反応シャトルを通してセル充電／放電反応を実際に変化させることにおいてのいずれかで、有益な効果を提供してもよい。他の好適な酸化物の実施例は、下付き文字 x 、 y 、 z 、および w が、 $(1 - z/2) \leq y/x \leq (2 - z/2)$ および $w < 2$ 等の任意の好適な一式の数字である、一般式 Mn_xO_y （例えば、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、または Mn_5O_8 、およびより高次の酸化物）によって表される、酸化 Mn の一般分類を含んでもよい。他の好適なオキシ水酸化物のさらなる実施例は、下付き文字 x および y が、 $1 \leq y/x \leq (2 - z)$ 等の任意の好適な一式の数字である、一般式 $\text{Mn}_x\text{O}_y(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_w$ （例えば、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、または Mn_5O_8 、およびより高次の酸化物）によって表される、酸化 Mn の一般分類を含んでもよい。マンガンは、いくつかの異なる酸化状態を呈することができる。2+、3+、および／または 4+ 等のこれらの酸化状態の安定性により、任意の単一の酸化マンガン組成物は、実際には、例えば、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、および MnO 等の種々の異なる酸化物の安定した混合物を含有してもよい。

【0160】

酸化マンガン粒子は、種々の結晶構造で加工されてもよいことが周知である。酸化マンガンの特定の結晶構造は、触媒および電気化学的性質ならびにセル性能に影響を及ぼし得る。酸化マンガンが、単独で、または他の好適な添加剤（例えば、炭素、W または Mo 等の他の金属の包含、あるいは PtO_2 、 NiO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 ZnO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 W_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoO 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Ge_2O_3 、 CeO_2 、 B_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 TiS_2 、または TiB_2 等の選択された酸化物、硫化物、またはホウ化物の添加による）の物理的混合物と組み合わせてのいずれかで使用されるとき、組み合わせは、特に塩化物系電解質において、セル性能の向上および追加安定性を示し得る。単独で使用され得るか、または酸化マンガんに添加され得るかのいずれかである。他の好適な種は、金属も含有する遷移金属酸化物を含んでもよい。実施例は、 $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、または下付き文字 x が $2 \leq x \leq 8$ （例えば、2、3、4、5、6、7、または 8）等の任意の好適な数字であり得る、 PbMnO_x 等の物質を含むことができる。空気接触電極のための、または空気接触電極への添加剤として、可能性として考えられる独立型材料の他の実施例は、単独で、または下付き文字 a が $=1$ または $0 < a \leq 1$ （例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0）等の好適な値を有し得る他の材料（例えば、 LaMnO_3 または LaMnO_{3+a} ）と組み合わせてのいずれかでランタノイド基原子も含有する、遷移金属酸化物を含んでもよい。

【0161】

別の材料群は、ランタノイド基原子、金属、および遷移金属酸化物を含有する化合物を含んでもよい。これらの化合物は、 La が好適なランタノイド元素を表し、 M が好適な金属を表し、 Mn がマンガンを表す、一般式 $\text{LaM}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ を有してもよい。下付き文字 x 、 y 、および z は、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $x + y = 1$ 、 $3 \leq z \leq 4$ 等の化合物が電気的に安定しているように選択される好適な数字であってもよい。この分類の化合物の実施例は、 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 、または $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、または $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 等の化合物を含むことができるが、それらに限定されない。

【0162】

10

20

30

40

50

酸素電極への好適な添加剤の他の実施例は、Mnがマンガンを表し、Mが好適な金属（例えば、ビスマス、インジウム、イットリウム、イッテルビウム、またはニオブの群から選択される）であり、Oが酸素を表し、下付き文字x、y、およびzが、 $0 < x \leq 1$ 、 $x + y = 1$ 、 $1 \leq z \leq 4$ 等の好適な数字である、一般式 $Mn_x M_y O_z$ を有する化合物を含む。

【0163】

酸素電極への好適な添加剤の別の実施例は、Mnが、その+4、+3、または+2にある、あるいは+4から+2の間の分数酸化状態にあるマンガンを表し、Mが、鉛、スズ、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ホウ素、アルミニウム、インジウム、ビスマス、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、イットリウム、スカンジウム、ニオブ、イッテルビウム等の4+、3+、2+酸化状態にあり得る好適な金属または遷移金属であり、Aが好適なアルカリまたはアルカリ土類金属であり、Hが好適なハロゲンである、一般式 $Mn_x M_y A_z O_a H_b$ を有する化合物を含む。下付き文字x、y、z、a、およびbは、4+酸化状態の金属Mおよび4+酸化状態のMnについては $4x + 4y + z + b = 2a$ 等、3+酸化状態の金属Mおよび4+酸化状態のMnについては $4x + 3y + z + b = 2a$ 等、2+酸化状態の金属Mおよび4+酸化状態のMnについては $4x + 2y + z + b = 2a$ 等、3+酸化状態の金属Mおよび3+酸化状態のMnについては $3x + 3y + z + b = 2a$ 等、4+酸化状態の金属Mおよび3+酸化状態のMnについては $3x + 4y + z + b = 2a$ 等、3+酸化状態の金属Mおよび3+酸化状態のMnについては $3x + 3y + z + b = 2a$ 等、2+酸化状態の金属Mおよび3+酸化状態のMnについては $3x + 2y + z + b = 2a$ 等、4+酸化状態の金属Mおよび2+酸化状態のMnについては $2x + 4y + z + b = 2a$ 等、3+酸化状態の金属Mおよび2+酸化状態のMnについては $2x + 3y + z + b = 2a$ 等、2+酸化状態の金属Mおよび2+酸化状態のMnについては $2x + 2y + z + b = 2a$ 等、化合物が電氣的に中性であるようなものであり、例えば、そのような化合物は、 $Mn_{0.97} Bi_{0.03} O_2 H$ 、 $Mn_{0.97} Bi_{0.03} Na_{0.03} O_2 H_{0.97}$ であつてもよい。

【0164】

別の可能性として考えられる種類は、好適な遷移金属、好適なアルカリまたはアルカリ土類金属、およびリン酸基を含むことができる。この一般分類の化合物は、Aがアルカリまたはアルカリ土類金属であり、Mが好適な遷移金属である、一般式 $A_x M_y PO_4$ を有してもよい。下付き文字xおよびyは、 $x + 2y = 3$ 等の化合物が電氣的に安定しているようなものである。この分類の化合物の実施例は、 $LiMnPO_4$ 、 $LiCoPO_4$ 、および $LiFePO_4$ を含むことができる。

【0165】

（単独で、組み合わせで、または上記で記載される他の好適な材料とともにのいずれかで）上記で説明または記載される添加剤または触媒のうちのいずれかは、酸素を生成するように酸素還元または水酸化反応のいずれか一方を触媒するように機能してもよい。加えて、上記で記載される全ての可能性として考えられるカソード添加剤はまた、これらの材料自体が還元または酸化反応を受けており、したがって、セル反応中に移送されるクロンの数に直接寄与する、新しい放電または充電反応機構または経路を提供するように作用してもよい。これらの材料はまた、電気化学シャトルとして機能してもよい。例えば、材料は、それ自体がセル放電中に還元を受け、次いで、セルに存在する酸素または任意の他の好適な酸化剤との副反応を介して再酸化させられる（さらなる還元反応に利用可能となる）。酸素または他の酸化剤は、外気から入手可能であり得るか、または液体電解質内に溶解形態（溶解酸素等）で存在し得るかのいずれかである。この酸素支援「再充電」反応は、セル負荷電圧を上昇させ、セル容量を増加させ、またはセル充電電圧を減少させるのに役立つことができる。

【0166】

セル酸化／還元中に原子価変化を受けることによって、これらの添加剤／触媒は、還元または酸化を受けてもよい。この還元および酸化反応は、セル充電／放電ときに2つの電

圧プラトローを有するセルにつながり得る。一方の電圧プラトローは、充電／放電中に起こる通常の亜鉛空気セル反応によるものであろう。他方の電圧プラトローは、酸化剤自体の、または添加剤あるいは添加剤の複数部分が関与する結合反応シャトルのいずれか一方の酸化／還元によるものであり得る。

【0167】

上記に記載された添加剤または触媒のうちのいずれかは、上記の反応機構のうちの1つだけよりも多くに関わり得る。所与の触媒が水酸化または酸素還元の両方のための直接触媒の役割を果たしてもよい一方で、同ときに、または後に、電気化学的還元および酸化シャトルの役割を果たしながら、直接触媒の役割を果たし、過小負荷セル電位を効果的に上昇させ、セルのアンペア時容量を増加させ、および／またはセル充電電位を低下させてもよい。特定の還元および酸化対は、選択された材料および酸素のみを伴う必要はない。他の還元剤（セル自体に存在するか、または外側から導入されるかのいずれかである）が効果的に使用されてもよい。

10

【0168】

上記で説明されるこれらの種々の触媒または添加剤のうちのいずれか（例えば、酸化マンガン）は、おそらく、通常はセルまたは電解質に存在するか、あるいは充電または放電のいずれか一方の間にセルまたは電解質内で形成されるかのいずれかである、任意の好適なセル構成要素とともに反応中間物を形成することによって、酸化／還元反応を受けることができる。添加剤はまた、おそらく、セル充電中またはセル放電中のいずれかでセル内に形成される任意の生成物とともに反応中間物を形成することによって、酸化および／または還元反応を受け得る。

20

【0169】

実施例として、セルに存在する酸素ガスは、還元化合物を再酸化させてもよい。次いで、この新たに酸化された種は、セル内で後続の還元反応をさらに受けるために容易に利用可能であり得る。これは、セルのアンペア時容量を拡張する効果を有し得る。酸素による還元セル構成要素のうちの1つのこの再酸化は、セルが静止している、すなわち、放電されていない間に起こってもよいが、または酸素再酸化がセル放電率と競合し、セル反応で還元された後に材料を再酸化することができる、低速度放電中でさえも起こり得るかのいずれかである。

【0170】

カソード材料を再酸化させるのに役立つ酸化剤は、酸素である必要はない。それは、セル、電解質に存在する、またはセルの外側から導入される、任意の好適な酸化剤であり得る。

30

【0171】

酸化剤の実施例は、 KMnO_4 、 N_2O 、他の好適なマンガン化合物、または溶液中で酸化数変化を受けることが知られている任意の他の好適な化合物を含むことができる。具体的には、バナジウムおよび鉄化合物が、種々の酸化状態で存在することが知られており、それらの周知の還元および酸化対は、選択された空気接触電極添加剤を再酸化させるのに役立つように、このシステム内で還元および酸化シャトルとして挙動してもよい。

【0172】

一定電流下でのセル放電中に、2つの放電電圧体制が出現し得る。一方の低い方の電圧レベルは、通常は亜鉛空気セルで起こる通常の放電反応（例えば、酸素還元）によるものであり得る。セル放電中の他方の高い方の電圧レベルは、別個の酸化／還元対を受ける、触媒および／または添加剤によるものであり得る。これは、セル放電反応を延長し、したがって、セルのアンペア時容量を増加させる効果を有し得る。場合によっては、任意の数の複数の放電電圧体制が出現し得る。

40

【0173】

また、セル放電中のより高いレベルの電圧プラトローが、金属酸化および酸素還元といった、2つの半セル反応の通常の組み合わせによるものであり得る一方で、第2の低い方の電圧プラトローは、金属酸化および添加剤自体の還元反応によるものであり得るシナリオを

50

有する可能性もある。これもまた、セル放電反応を延長し、したがって、セルのアンペア時容量を増加させる効果を有することができる。

【0174】

同様に、一定電流下でのセル充電中に、2つの充電電圧体制が出現し得る。亜鉛セルでの電気充電中の一方の高い方の電位レベルは、亜鉛空気セル充電中に空気接触電極で起こる通常の反応（すなわち、水が酸素ガスを形成するように酸化させられる）によるものであり得る。他方の低い方の充電電圧レベルの充電は、別個の酸化反応を受ける、触媒または添加剤によるものであり得る。場合によっては、任意の数の複数の充電電圧体制が出現し得る。

【0175】

また、低い方の充電電圧プラトーが、通常の亜鉛および空気還元および酸素対によるものである一方で、高い方の電圧プラトーは、特定の空気接触電極添加剤の酸化によるものである、シナリオを有する可能性もある。

【0176】

これらの新しいより高い放電電圧プラトーによる、程度およびセルアンペア時容量、または必要とされるアンペア時充電の低下は、存在する添加剤の量に依存し得る。添加剤が放電および／または充電反応自体に関与し得るため、したがって、この付加的な電圧プラトーの持続時間は、存在する添加剤の量に依存するであろう。

【0177】

程度およびセルのアンペア時容量の向上はまた、大部分は、添加剤の量から独立し、酸化または還元させられている目的とする種がセル内で継続的に再生される、1つ以上のシャトル反応に大幅に依存し得る。

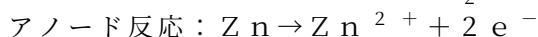
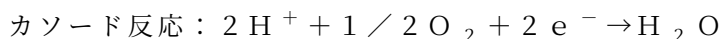
【0178】

セル放電中に、周囲空気からの酸素は、多孔質空気接触電極を通してセルに進入し、空気接触電極の中または上の特異的に設計された触媒部位で酸素還元を受け得る。空気接触電極は、炭素系電極であってもよい、または他の好適な材料に基づいてもよい。その間、（亜鉛であってもよい）金属電極において、亜鉛は、可溶性亜鉛イオンとして溶液に進入する。塩化物系電解質の存在下で、塩化亜鉛は、水性電解質中でいくらか可溶性であってもよい。セル放電が継続し、より多くの亜鉛イオンが溶液中で生成されるにつれて、塩化亜鉛の溶解限度が超過される場合がある。これは、いくらかの塩化亜鉛を沈殿させる場合がある。本発明の実施形態による、沈殿に対処するための方法は、以下でさらに詳細に説明される。セル充電中に、逆電気化学反応が起こる。酸素ガスが空気接触電極において液体電解質の酸化から生成される一方で、亜鉛金属は再び亜鉛電極上に再生（めっき）されてもよい。

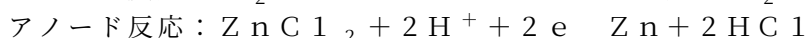
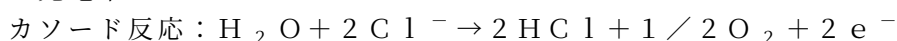
【0179】

約6のpHを有し得る塩化物電解質における、簡略化した放電／充電プロセスは、以下の反応によって表されてもよい。

セル放電中



セル充電中



塩化アンモニウム電解質におけるセル放電中に形成される亜鉛種は、より正確には $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ と表すことができる。

【0180】

空気接触電極において、周囲空気から得られる酸素ガスは、空気透過性の疎水性膜を通してセルに進入してもよい。セル充電中に、酸素ガスが、多孔質空気接触電極における水電解（酸化）を介して産生されてもよい。

【0181】

10

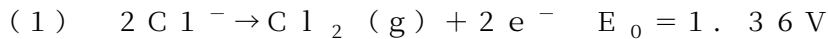
20

30

40

50

再充電可能亜鉛空気電池技術で塩化物系水性電解質を使用することの1つの副作用は、（アノード電位下での）セル充電中に、塩素発生を伴う不要な寄生反応が起こり得る可能性があることである。



【0182】

塩素を生成することは、全体的なセル充電効率を低下し得るため、この電解質システムでは望ましくない反応となる場合がある。これは、電気エネルギーが、酸素を発生させる（所望の反応）よりもむしろ、塩素を生成し始め得る（不要な反応）ためである。したがって、セル充電中に、アノード電位が酸素発生を支持し、塩素発生を最小限化するように、バッテリーシステムが設計されることが望ましくあり得る。



【0183】

そのより低い酸化電位（1.23ボルト）を伴う酸素発生（反応2）が、1.36ボルトのより高い酸化電位を伴う塩素発生（反応1）と比べて熱力学的に有利であるため、主に起こると見込まれるであろう。しかしながら、あらゆる反応は、過電圧を有する。過電圧という用語は、特定の反応を実際に生じさせるために必要な電圧の量（理論的電位を上回る）を指す。塩素発生は、 $\text{O}_2 (\text{g})$ への水の酸化よりもはるかに単純な化学反応であり、より低い過電圧を有することが分かる。これは、水性塩化物環境で、望ましくない塩素発生が、実際には、酸素発生よりも起こる可能性が高い場合があることを意味する。

【0184】

セル充電中に生成される塩素は、次亜塩素酸 HClO を形成するように水中で溶解してもよい。次いで、次亜塩素酸塩イオンは、条件に応じて、塩化物、いくつかの既知の酸化塩素種、または自由溶解塩素ガスに分解することができる。たとえば塩素ガス自体が原型を保ったままであっても、この反応は、全体的な充電効率を低下させるため、本セルでは、依然として望ましくない場合がある。

【0185】

望ましくない塩素（または次亜塩素酸塩）発生を最小限化または低減する（または酸素生成効率を向上させる）いくつかの実用的な方法がある。酸素発生が低電流密度条件下で有利であるため、1つの可能性は、（塩素の代わりに）酸素発生に有利に働くように充電電流密度を下げることであり得る。いくつかの実施形態では、望ましい充電電流密度は、約 10 mA/cm^2 から約 200 mA/cm^2 であってもよく、用途に応じて、バッテリーが耐える最大充電または放電電流まで変化させることができる。

【0186】

別のアプローチは、電解質 pH を調節することであり得る。ある pH 値では、酸素生成が、塩素発生よりも有利であり得る。より高い pH は、 Cl_2 発生よりも O_2 発生に有利に働く。電解質は、わずかに上昇させられ、水酸化アンモニウム、またはクエン酸アンモニウムの添加によって中和され得る。塩素発生は、pH 2 以下で有利である。塩化アンモニウムがこのシステムでは pH 緩衝剤の役割を果たす一方で、含水水酸化アンモニウムの添加は、電解質の伝導度または他の性能特性に悪影響を及ぼすことなく、電解質 pH を上昇させるであろう。

【0187】

別のアプローチは、塩素発生のための高い過電圧および／または酸素発生のための非常に低い過電圧を有する、空気接触電極または空気接触電極の中の選択された触媒を使用することであり得る。このようにして、セル充電中に、酸素発生が有利である。これは、（以下でさらに詳細に議論されるように）電極表面を修飾することによって、または、酸素発生のための低い過電圧を有することが周知である MnO_2 等の物質を添加することによって、達成することができる。同様に、種々の電解質塩の添加が、塩素発生を最小限化することが示されている。そのような塩または化学物質の実施例は、塩化コバルト、酸化イリジウム（ IrO_2 ）、または可溶性マンガン塩を含んでもよい。加えて、毒性がない容易に放出されるガスを産生するように（形成された場合）塩素と反応することが周知であ

る、尿素等の水溶性添加剤がある。

【0188】

しかしながら、二酸化炭素が最初に流入空気から除去された場合に、アルカリ電解質を本明細書の開示されたシステムの一部として使用できることを理解されたい。これが起こった場合、本明細書で説明されるようなセルの全ての利益を依然として実現することができる。

【0189】

I V. 第3の電極を伴う亜鉛空気セル

本発明の側面は、亜鉛電極、および酸素ガスの電気化学的還元のための炭素系カソードを有する、亜鉛空気セル等の可逆的または再充電可能バッテリーに関する。この種類のカソードはまた、化学的に還元される酸素が、典型的には周囲空気から得られるため、空気カソードとして知られ得る。

10

【0190】

従来の制限された電氣的に再充電可能の金属空気セルでは、空気接触電極は、2つの明確に異なり、その上、反対の機能を果たすことが見込まれる（したがって、二機能空気接触電極とも呼ばれる）。二機能電極の第1の機能は、セル放電中に酸素還元が起こることを可能にすることである。二機能電極の第2の機能は、セル充電中に酸素ガス発生が起こることを可能にすることである。

【0191】

二機能空気接触電極が、複数の多様な目的（例えば、還元および酸化）を果たすため、これらの空気接触電極にいくつかの課題がある。第1に、印加された電位のこれらの広範囲の推移下では、水性電解質中で容易に腐食しない伝導性材料は、わずかしかなない。この腐食は、特に、水性塩化物電解質を取り扱うときによく見られる。これは、空気接触電極電流コレクタを選択することを著しく困難にする。第2に、セル充電中に酸素ガス気泡を生成することが、多孔質炭素構造における圧力および機械的応力を導入し得、この多孔質空気接触電極を弱化させる傾向がある。

20

【0192】

1つの可能なアプローチは、同じ多孔質空気接触電極が酸素還元および酸素生成反応の両方を行うことを要求しないことである。代わりに、いくつかの実施形態では、第3または補助電極が、標準空気接触電極の代わりにセル内に提供されてもよい。この補助電極は、例えば、セル充電および関連酸素生成のみ、またはセル放電および酸素還元のみといった、1つだけの機能を排他的に果たしてもよい。したがって、1つの空気接触電極が、セル放電中に酸素還元のために排他的に提供されてもよい一方で、第2の補助空気接触電極は、セル充電中に水酸化および酸素生成のために排他的に設計および使用されてもよい。酸素生成のために設計されている補助電極は、通常使用される空気接触電極と金属電極との間に位置するか、または金属電極の両側に位置するかのいずれかであってもよい。補助電極は、通常、セル再充電および酸素生成中のみに使用されるであろうため、酸素産生のための最適化された触媒を用いて、それを再充電（酸素産生）のために最適化することができる一方で、従来の空気接触電極は、放電（酸素還元）のために最適化されるであろう。

30

40

【0193】

図12は、この新しい電極構成の実施例を示す。図12は、電氣的に再充電可能な亜鉛空気セル用の3電極設計の概略図を提供する。ここで、従来の多孔質接触空気電極（AA）および固体亜鉛電極（CC）は、液体電解質によって分離される。セル充電中のみに使用され、電極AAから電氣的に絶縁される、第3の補助電極（BB）は、電極CCと電極AAとの間に位置付けられてもよい。いくつかの実施形態では、補助電極BBは、絶縁体によって、または間隙によって、電極AAから電氣的に絶縁されてもよい。

【0194】

電極AAは、標準多孔質炭素空気接触電極、または酸素還元に対して設計および最適化される、任意の他の種類の空気接触電極であってもよい。電極CCは、亜鉛金属電極、あ

50

るいは本明細書の他の場所で説明されるような任意の他の金属電極またはアノードであってもよい。場合によっては、第3の電極である、補助電極（BB）は、セル充電中にのみ使用されるであろう。この補助電極を加工するために使用される好適な材料は、スクリーン、箔、網、または発泡体、ワイヤ、展伸金属に加工された金属、金属酸化物、または炭素を含むことができるが、それらに限定されず、または、加圧または焼結金属、炭素、または好適な金属酸化物であり得る。

【0195】

セル放電中に、電極AAおよびCCが接続され、電流が産生される。

【0196】

セル放電中に、電極BBおよびCCは、電気スイッチを介して回路に自動的に接続されてもよい。外部回路からの電流が、これらの電極にわたって印加され、酸素ガスを水溶液から生成してもよい。

10

【0197】

補助電極配列を使用することによって、セル動作の充電部分専用の異なる（おそらくより安価で効率的な）電極が得られ得る。セル放電中に、外部回路を通して接続される電極CCおよびAAは、電力を提供してもよい。電流は、従来のセルと同じ方向であってもよい。周囲空気からの酸素は、亜鉛電極において生成される電子によって電気化学的に還元されてもよい。

【0198】

セル充電前に、電極AAは、それを金属電極CC（例えば、亜鉛電極）に接続する回路から断絶されてもよく、補助的な第3の電極（BB）は、自動的にセル回路に電氣的に切り替えられ、金属電極CCに接続されてもよい。ここで、充電中に、電極BBおよびAAは、電氣的に接続され、利用される。補助電極BBは、特に、増加した表面積を有する形式で構成されてもよい。これらの電流コレクタは、網、多孔質プレート、ワイヤ、スクリーン、発泡体、加圧または焼結粉末、ナノ粒子、細片、あるいは他の好適な開放および／または高表面積構造の形態となり得る。ここで、表面積は、その幾何学的設置面積より大幅に大きくあり得る。これは、酸素生成がより容易に起こることができるように、電解質とのより良好な接触を可能にすることができる。この電極の多孔性は、電解質が通って流動することを可能にするように設計されており、また、生成された酸素ガスが容易に漏出することを可能にし得る。O₂ ガスが、この多孔質補助電極のみにおいて生成されるため、酸素還元電極AAは、損傷されないであろう。

20

30

【0199】

この補助的な第3の電極はまた、O₂ 発生を増進させる特定の触媒（酸素生成のための低い酸素過電圧を有する触媒）を含有するように設計されてもよい。加えて、この第3の電極は、次いで、セル充電中にこの電極が利用されることのみを可能にする、切替ダイオードを使用することによって、セル放電中の逆電流から保護されてもよい。

【0200】

セルが完全に充電された後、第3の（充電）電極BBは、セル回路から電氣的に断絶されてもよく、標準金属電極CCおよび従来の空気接触電極AAが再接続されてもよい。

【0201】

40

セル放電中に、空気接触電極AAおよび金属電極CCは、電氣的に接続されてもよい。

【0202】

セル充電中に、空気接触電極BBおよび金属電極CCは、電氣的に接続されてもよい。

【0203】

当技術分野で公知である、任意の電気切替または接続／断絶機構が、充電および放電中に所望の接続を提供するために使用されてもよい。そのような接続は、コントローラによって提供される命令に応じて行われてもよい。

【0204】

再充電空気接触電極は、以下のように作製されてもよい。

1. より低い電流密度で急速な再充電を可能にするように、放電空気接触電極よりも大き

50

い。

2. より小さい体積を占有し、空気接触電極を妨害しないように、放電空気接触電極よりも小さい。

【0205】

V. バッテリーアノードとしての金属水素化物

本発明のいくつかの実施形態では、水素化チタン TiH_2 が、現在説明されている水平に構成されたバッテリーの中の好適な金属電極／アノード材料であってもよい。

【0206】

$LaNi_5$ 等の他の AB_5 型金属水素吸蔵合金と違って、 Ti 粉末およびその水素化物は、より安価となり、より高いエネルギー密度を有することができる。また、酸化を受けるときに溶解する他の金属電極と違って、 TiH_2 は、その酸化後に溶解しない。 TiH_2 は単に、固体金属の Ti になる。

【0207】

アノードとして、セル放電サイクル中に、 TiH_2 は、 Ti 金属を形成するように2つの陽子および2つの電子を放出してもよい。充電中に、2つの陽子および2つの電子が Ti 金属に戻されてもよく、 TiH_2 が再び形成されてもよい。放電／充電反応は、以下のようになり得る。

放電： $TiH_2 \rightarrow Ti + 2H^+ + 2e^-$

充電： $Ti + 2H^+ + 2e^- \rightarrow TiH_2$

【0208】

典型的な金属水素化物は、誘発された機械的応力により、多数の放電／充電循環後に劣化する。これは、粗砕を引き起こし、より小さいサイズの金属および金属水素化物粉末を形成させる場合がある。これらのより小さいサイズの粉末は、ともによく付着せず、低下した電気伝導度および不良なセル性能をもたらす。しかしながら、金属電極が水平に位置付けられる、本明細書でさらに規定されるような本提案の水平構成セル設計と併せて、重力の作用は、さらに細かく分割された Ti および TiH_2 粉末が、下側の電流コレクタに向かって再び定着するのを助け得る。たとえ金属電極がわずかに傾転されたとしても、それでもなお、重力は、比較的均等または均一に、 Ti および TiH_2 粉末を電流コレクタ上に再び定着させるはずである。 TiH_2 および Ti 粉末が、それらと、および電流コレクタと、両方で密接に接触したままであろうため、この金属電極は、良好な効率で酸化および還元を受け続けることができる。

【0209】

Ti 粉末はまた、 Ti をより電気伝導性にするように、本明細書で提案される種々の処理プロセスのうちのいずれか1つを介した処理によって、修飾されてもよい。

【0210】

水素化チタンは、標準バッテリーとして、または水素化チタン・空気バッテリーとして機能することができる。水素化チタン電極に関する議論の特徴または複数部分はまた、亜鉛空気バッテリーまたは他の金属空気アノードバッテリーにも適用されてもよく、その逆も同様である。

【0211】

VI. 水平セル構成／配向

本発明の別の側面によれば、亜鉛空気バッテリーシステム等の金属アノードバッテリーシステムは、水平セル構成を有してもよい。図1は、本発明の実施形態による、水平配向で配列された再充電可能金属空気セルを示す。バッテリーシステムは、プラスチックフレーム100a、100bと、空気接触電極102a、102bと、金属電極104aと、電解質106a、106bと、空気流トンネル108a、108bとを含んでもよい。いくつかの実施形態では、空気接触電極102a、102bは、疎水性膜110と、炭素および触媒112と、展伸チタン114と、伝導性炭素116とを含んでもよい。空気接触電極は、セル放電中にカソードとして機能してもよい。言い換えれば、セル放電中に、空気接触電極が、カソードとして機能する一方で、金属電極は、アノードとして機能する。セル充

電中に、役割が逆転される。多孔質炭素空気電極が、ここではアノードとして機能する（電子を失う）一方で、金属電極は、ここではカソードとして機能する（電子を獲得する、または受け入れる）。いくつかの実施形態では、金属アノードバッテリーセルシステムは、金属電極と、空気接触電極と、電解質水溶液とを備えてもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、約3から10の範囲内のpHを有してもよい。

【0212】

いくつかの実施例では、絶縁プラスチックフレームが、Noryl、ポリプロピレン（PP）、ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリスチレン（PS）、高衝撃ポリスチレン（HIPS）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエステル（PES）、ポリアミド（PA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリウレタン（PU）、ポリカーボネート（PC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリエチレン（PE）、ポリカーボネート／アクリロニトリルブタジエンスチレン（PC／ABS）、または任意の他のポリマー、あるいはそれらの組み合わせを含むが、それらに限定されない、種々のプラスチックで形成されてもよい。いくつかの実施形態では、フレームを形成するために使用されるプラスチックは、高温、すなわち、電解質の沸点と同じくらい高い温度に耐える能力のために選択されてもよい。いくつかの実施形態では、フレームを形成するために使用されるプラスチックは、射出成形可能であってもよい。Noryl等であるが、それに限定されない射出成形プラスチックから作製されるプラスチックフレームは、固体亜鉛電極（セルの底部上に示される）および空気接触電極の両方を担持するように設計されてもよい。セルの底部上の亜鉛電極は、一定の距離によって（多孔質炭素空気接触電極の裏面に埋め込まれる）展伸金属チタン電流コレクタスクリーンから分離されてもよい。亜鉛電極（金属電極／アノード）と空気接触電極／カソード用のチタンスクリーン電流コレクタとの間のこの分離空間は、電気伝導性の塩化物電解質水溶液で充填される。

【0213】

フレーム100aは、セルを包囲してもよい。空気接触電極102aは、セルの最上層として提供されてもよい。金属電極104aは、セルの中間部分として提供されてもよい。空気流トンネル108bは、第1のセルの金属電極104aと第2のセルの空気接触電極102bとの間に提供されてもよい。電解質106aは、セル内に提供されてもよい。電解質106aは、フレーム100aによって、また、金属電極層104aによっても含有されてもよい。代替実施形態では、金属電極が最上層として提供されてもよく、空気接触電極が中間部分として提供され得るように、空気接触電極および金属電極の位置が交互させられてもよい。

【0214】

いくつかの実施形態では、多孔質空気接触電極は、空気透過性疎水性触媒膜、および／または耐食金属電流コレクタを有する、炭素系酸素カソード電極またはポリマー系酸素電極であってもよく、アノード電位下での充電中に、酸素発生が有利であり得る。空気接触電極はまた、当技術分野で公知である任意の材料を含んでもよい。

【0215】

いくつかの実施形態では、低温ガスプラズマ処理が、種々のプラスチックへの金属の付着を顕著に増進するために使用されてもよい。ガスプラズマは、種々のポリマー表面への蒸着金属の付着を向上させることが示されている。構造用接着剤を塗布する前に種々のガスプラズマでポリマー表面を処理することによって、より強力でより耐久性のある結合が形成されてもよい。望ましいガスプラズマの実施例は、O₂、CF₄／O₂の混合物、またはN₂を含んでもよい。そのような処理は、金属電極へのプラスチックフレームの付着を増進することが見込まれる。単一セルまたは多重セル設計のいずれか一方では、プラスチック表面が構造用接着剤で金属表面に接着結合される、いくつかの場所がセルスタック内にあってもよい。このより長持ちするシールは、より寿命の長いセルをもたらすことができる。

【0216】

水平電極配向を有することのいくつかの明確に異なる利点がある。第1に、水平構成は、セルが、射出成形プラスチックコンテナまたはフレームから急速かつ安価に組み立てられることを可能にし得る。別の利点は、いかなる多孔質バッテリーセパレータも必要とされないことである。ほとんどのバッテリーでは、分離膜がしばしば効果であり、この膜を穿刺することも、これらのバッテリーの主要故障モードである。多孔質バッテリーセパレータの必要性を排除することによって、水平に配向されたセルが、より安価かつ確実に製造および使用され得る。いくつかの実施形態では、特定のセル内の液体電解質は、その同じセルの金属電極に直接接触してもよい。いくつかの実施形態では、液体電解質は、セルの多孔性空気接触電極に直接接触してもしなくてもよい。いかなる分離層も、液体電解質と金属電極との間で必要とされない。いくつかの実施形態では、いかなる分離または分離層も、液体電解質と金属電極および／または空気接触電極との間に提供されなくてもよい。例えば、金属電極、空気接触電極、および金属電極と空気接触電極との間の水性電解質を有する、再充電可能金属アノードバッテリーセルが提供されてもよく、空気接触電極は、電解質に直接接触してもよく、いかなるセパレータも空気接触電極と電解質との間に提供されない。

10

【0217】

金属と空気接触電極との間の分離膜を排除することは、実用的利用のために好適となるように、バッテリー費用を手頃なレベルに下げ、バッテリーサイクル寿命を延長させるのに役立つことへの手掛かりとなる。金属電極が下部分の上にあるように、セルを配向することによって、重力が、めっき金属が上側の空気接触電極に接触（および短絡）することを防ぐのに役立つ。いくつかの実施形態では、金属電極は、亜鉛金属アノードであってもよく、重力は、めっき亜鉛が上側の空気接触電極に接触することを防ぎ得る。これは、機能しなくなる膜がなく、セルが適正な動作を確保するのに重力に依存するため、極めて信頼性のあるバッテリーを作成する。再充電可能金属アノードバッテリーシステムは、材料の物理的劣化またはバッテリーセルシステムの性能の著しい劣化を伴わずに、多数の放電／再充電サイクルが可能であり得る。いくつかの実施形態では、システムは、著しい劣化を伴わずに、約100回以上、200回以上、300回以上、350回以上、400回以上、450回以上、500回以上、700回以上、1,000回以上、1,500回以上、2,000回以上、3,000回以上、5,000回以上、10,000回以上、または20,000回以上の放電／再充電サイクルが可能であり得る。

20

30

【0218】

セル動作中に、反応放電生成物は、主に塩化亜鉛であってもよい。塩化亜鉛の溶解度が、その溶解限度を超えるとときに、それが沈殿する（および塩化系電解質の中で形成されるため、塩化イオンの存在が、共通イオン効果を介して、塩化亜鉛の溶解限度を迅速に超越させる）。ここで、水平セル構成は、重力の助けを借りて、沈殿塩化亜鉛粒子が下側の水平に位置付けられた亜鉛金属電極上に再び定着するのに役立つはずである。塩化亜鉛粒子が亜鉛電極の上／近傍に堆積するため、亜鉛イオンは、非常に少ない移動を受ける。これは、セル充電中に、亜鉛が金属電極上に再び堆積させられたときに、セルの中の他の場所に失われた亜鉛が少なくともよいことを示す。これは、非常に向上した亜鉛循環効率および向上したセル容量につながる。再充電可能セルの中の膜セパレータの排除はまた、セル内の内部抵抗損失が最小限化または低減され得ることも意味する。これは、より高い動作電位およびより少ない廃熱が生成されることにつながる。

40

【0219】

水平セル幾何学形状はまた、金属（亜鉛）電極（アノード）と空気接触電極の電流コレクタとの間に再現可能な一定の距離を確立することを可能にし得る。これは、より再現可能に電解質抵抗を制御するのに役立つ。いくつかの実施形態では、バッテリーセルは、相互から一定の距離を置いて金属電極および空気接触電極を支持する、フレームを有してもよい。一定の距離は、液体電解質が含有され得る空間を画定してもよい。第2に、各個別吸気電極がセルアセンブリの上にある、すなわち、空気接触電極が上方を向いている、水平幾何学形状では、多数の亜鉛空気セルアセンブリが、相互の上に積み重ねられてもよい。

50

これは、（ここではセルがともに密集していなくてもよい）エネルギー密度を増加させるだけでなく、個々のセル間に開放空気空間を伴ってバッテリーシステムを設計することも可能にする。この開放空間は、各個別空気接触電極の上で空気／酸素を循環させるように、個々のセル間のバッテリーケーシングを通して空気が送出され得る、水平ガス流マニホールドの役割を果たし得る。

【0220】

図2は、相互の上に積み重ねられ得る、個々のセルの実施例を示す。セルは、プラスチックフレーム200a、200bと、空気接触電極202a、202bと、金属電極204a、204bと、電解質206a、206bとを含んでもよい。液体電解質は、プラスチックフレームによって含有されてもよく、さらに、セルの下部分で金属電極によって支持されてもよい。いくつかの実施形態では、空気接触電極は、電解質より上側に提供されてもよい。電解質は、下側の金属電極と上側の空気接触電極との間に挟持および担持されてもよい。1つ以上の空気流トンネル208a、208bが、個々のセルの間に提供されてもよい。空気流トンネル208bは、金属電極204aと空気接触電極202bとの間に提供されてもよい。

10

【0221】

したがって、2つの個々のセルは、水平空気通路またはトンネル（一定の縮尺で描かれていない）によって相互から分離されてもよい。この水平セル構成は、空気／酸素が送出され、セルの間で個々の空気接触電極へ循環させられることを可能にし得る。空気／酸素を空気接触電極へ流すことは、より高い電流密度でさえも、セルがそれらの必要酸素供給を維持することを可能にし得、加えて、空気流が、セル冷却を提供する。空気循環は、継続的に動作している必要はなく、空気流速は、フィードバック機構を介して慎重に調節されてもよい。いくつかの実施形態では、空気は、空気流トンネルのそれぞれについて全て同じ方向にスタック内の個別セル間を流れてもよい。代替として、スタック内の個別セル間を流れる空気は、様々な方向に流れるように設計されてもよい。

20

【0222】

一実施例では、ファン（軸流ファン、遠心ファン、横流ファンを含んでもよい）、ポンプ、または空気流を生じるための任意の他の好適な機構が使用されてもよい。1つ以上のアクチュエータが、空気流機構の一部であってもよく、または空気流機構と連通していてもよい。アクチュエータの実施例は、モータ、ソレノイド、線形アクチュエータ、空気圧アクチュエータ、油圧アクチュエータ、電気アクチュエータ、圧電アクチュエータ、または磁石を含んでもよいが、それらに限定されない。アクチュエータは、コントローラから受信される信号に基づいて、空気を流れさせてもよい。アクチュエータは、電源に接続されてもされなくてもよい。1つ以上のセンサが、セル配列の中で提供されてもよい。いくつかの実施形態では、センサは、温度センサ、電圧センサ、電流センサ、またはpHセンサであってもよい。これらのセンサは、コントローラと通信してもよい。センサから受信される信号に基づいて、コントローラは、セル間で空気流を変化させ、および／または維持してもよい、空気流機構に信号を提供してもよい。

30

【0223】

前述のように、金属アノードセルにおける水平幾何学形状のいくつかの利点がある。

A. 水平幾何学形状は、セルの温度、電流密度、または電解質レベルのあまり活発ではない管理を必要とし得る、固定／制御された電解質抵抗を可能にし得る。

B. 水平幾何学形状はまた、複数のセルを物理的に組み立て、積み重ねることの容易性を提供し得る。

C. 重力が異なる密度の材料を分離し、金属電極上に定着させるのに役立つため、バッテリーセパレータの必要性がなくてもよい。

D. 沈殿放電生成物は、前述のように、下側の金属電極上で均等な（または実質的に均等な）層として定着するように、重力によって助けられ得る。

E. 水平設計は、セルを冷却することを支援し得、また、より高い電流を可能にし得る、個々の空気接触電極へのより多大な酸素送達を可能にし得る。

40

50

F. 重力はまた、後述のように、電解質を流すのに役立ち得る。

G. 圧縮がセルを定位置で担持し得る。

【0224】

水平バッテリー設計は、亜鉛空気バッテリー等の金属アノードバッテリーに限定される必要がない。水平セル設計はまた、セル動作中またはセルアイドル中のいずれかで、固体またはわずかに可溶性の放電生成物が形成される、他のバッテリーシステムで使用されてもよい。これは、鉛酸（「浸水型」およびVRLA）バッテリー、NiCadバッテリー、ニッケル金属水素化物バッテリー、リチウムイオンバッテリー、リチウムイオンポリマーバッテリー、または溶融塩バッテリーを含んでもよいが、それらに限定されない。

【0225】

VII. セル相互接続のためのセントロード設計

本発明の側面によれば、複数のセル間の安価な拡張可能接続のために、システムおよび方法が提供され得る。

【0226】

1つ以上のセル（または各セル）の水平幾何学構成を維持しながら、直列電気接続で、いくつかの個々のセルを相互接続することは、「セントロード」と呼ばれ得るものによって、容易に達成され得る。「セントロード」は、1つのセルの空気接触電極を取り、別個の金属片で、両側に沿ってそれを圧着することによって、作成されてもよい。この金属断片は、それより上側のセルに電氣的に取り付けられてもよく、またはそれ自体が、それより上側のセル用の金属電極であってもよい。金属電極（ここでは上に位置付けられている）と空気接触電極（ここでは下側に位置付けられている）との間の空間は、空気がこれらの空気接触電極の上に流されることを可能にする、薄い空気チャネル208a、208bによって分離されてもよい。これは、図2に示されている。結果として生じるセントロードサブアセンブリは、図1に示されるように、空気経路108a、108bを通して（前後に）見たときに、ハットセクションに似ている。金属電極および空気接触電極は、実質的に垂直に整合させられ、水平に配向されてもよい。

【0227】

図1は、どのようにして第1のセルの金属電極104aが第2のセルの空気接触電極102bの周囲に圧着され、それにより、第1および第2のセルを直列に接続し得るかを図示する。第1のセルの金属電極および第2のセルの空気接触電極は、任意の数の好適な方法で電氣的に接続されてもよい。例えば、金属電極または空気接触電極のいずれか一方は、相互に対して圧着され、相互にろう付けされ、相互に溶接され、相互に押し付けられ、伝導性接着剤で相互に取り付けられ、相互にはんだ付けされ、または別様に締結されてもよい。

【0228】

いくつかの実施形態では、空気接触電極および金属接触電極は、一定の距離によって分離されてもよく、空気接触電極は、金属電極より上側に位置してもよい。一定の距離は、空気接触電極および金属電極の領域にわたって均一であってもよい。代替として、一定の距離は、空気接触電極および金属電極の領域にわたって様々であってもよい。いくつかの実施形態では、一定の距離は、1mm、2mm、3mm、4mm、5mm、6mm、7mm、8mm、9mm、1cm、1.5cm、2cm、3cm、またはそれ以上を含み得る、範囲内であってもよい。空気接触電極と金属電極との間の一定の距離は、電解質が含有または提供され得る、空間を画定してもよい。空気接触電極および金属電極は、同じセルの一部であってもよい。

【0229】

どのような全動作電圧が必要とされても達成するように、任意の数のセルが、組み立てられ、積み重ねられ、接続されてもよい。各プラスチックフレームは、個々のセントロードの形状および密閉要件に適合するように設計されている共通部品であってもよい。各セントロードは、プラスチックに成形された独特な上下の特徴を有してもよい。プラスチックに成形された特徴は、セルごとに同じであってもよく、または異なってもよい。成形特

10

20

30

40

50

徴は、セルを積み重ねるのを支援し、セル内でセントロードを支持するために役立ち得る。自動プロセスが、2つの対応するプラスチックセルフフレームの間で複数のセントロードを本質的に挟持することによって、モジュール式にセルを組み立てる。このプロセスは、連続的に繰り返されてもよい。

【0230】

図3は、本発明の実施形態による、単一のセルの等角断面図である。セルは、フレーム300と、金属電極302と、空気接触電極304とを有してもよい。セルは、所望の形状または寸法を有してもよい。例えば、セルは、長方形、正方形、円形、三角形、台形、五角形、六角形、または八角形を有してもよい。フレームは、それに対応して、セルの周囲に適合するように成形されてもよい。

10

【0231】

いくつかの実施形態では、フレーム300は、垂直部分312を有してもよい。フレームはまた、セル内で突出し得る、水平柵306を有してもよい。柵は、垂直部分に沿ってどこでも、垂直部分から突出してもよい。いくつかの実施形態では、柵は、垂直部分の底部で、またはその近傍で、垂直部分の最上部で、またはその近傍で、あるいは垂直部分の中心で、またはその近傍で突出してもよい。垂直部分および／または水平柵は、セルの円周全体に沿って提供されてもよく、またはセルの1つ、2つ、3つ、4つ、またはそれ以上の側面に沿って提供されてもよい。いくつかの実施形態では、セルの1つ以上の部分が、フレームの一部分（例えば、フレームの垂直および／または柵部分）を含んでも含まなくてもよい。いくつかの実施形態では、柵の断面は、長方形、台形、正方形、任意の他の四辺形、三角形として提供されてもよく、または任意の他の形状を有してもよい。いくつかの実施形態では、柵の頂面が傾転されてもよい。いくつかの実施形態では、柵の頂面は、セルの中心に向かって下向きに傾転されてもよく、またはセルの周辺へ下向きに傾転されてもよい。代替として、頂面は、水平配向を用いて平坦であってもよい。

20

【0232】

いくつかの実施形態では、金属電極302は、柵306より下側に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、金属電極は、水平配向を有してもよい。金属電極は、柵の裏面に接触してもよい。いくつかの実施形態では、金属電極は、フレームの1つ以上の垂直側面312に接触するように成形されてもよい。代替として、金属電極は、垂直側面に接触することなく、垂直側面に近接近するように成形されてもよい。金属電極は、その部分において垂直側面と平行または実質的に平行であってもよい。

30

【0233】

いくつかの実施形態では、フレームは、セルの下部分の上に提供される底特徴314を有してもよい。いくつかの実施形態では、底特徴は、フレームの底部に、またはその近傍に提供され得る、圧入、溝、チャネル、スロット、または穴であってもよい。金属電極は、底特徴内に嵌合するように成形されてもよい。底特徴内に嵌合する金属電極の一部分は、セルに跨設される金属電極の表面と平行または実質的に平行であってもよい。底特徴内に嵌合する金属電極の一部分は、垂直側面に接触する、または近接近する金属電極の一部分と垂直または実質的に垂直であってもよい。

40

【0234】

いくつかの実施形態では、空気接触電極304は、セルに跨設されてもよい。空気接触電極は、実質的に平面的な構成であってもよい。いくつかの実施形態では、空気接触電極は、セルの底特徴314に接触してもよい。いくつかの実施形態では、空気接触電極は、セルの底特徴内に嵌合されてもよい。いくつかの実施形態では、金属電極302の一部分は、セルの底特徴内で空気接触電極に電氣的に接触してもよい。例えば、金属電極の一部分が、セルの底特徴内で空気接触電極の周囲に圧着されてもよい。好ましい実施形態では、間隙が、セルに跨設される空気接触電極の一部分と、セルに跨設される金属電極の一部分との間に提供されてもよい。空気が、間隙内に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、空気は、この間隙内で流れてもよい。

【0235】

50

いくつかの実施形態では、最上特徴が、セルの上部分の上に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、最上特徴は、フレームの最上部に、またはその近傍に提供され得る、圧入、溝、チャネル、スロット、または穴であってもよい。いくつかの実施形態では、最上特徴は、底特徴の左右対称像であってもよい。いくつかの実施形態では、最上特徴は、セルより上側に金属電極および／または空気接触電極を収容してもよい。いくつかの実施形態では、金属電極と空気接触電極との間の電気接点、第1のセルの底特徴と第2のセルの最上特徴との間で挟持されてもよい。他の実施形態では、最上特徴が提供される必要がない。また、プラスチックセルが、セントロッドまたは他の電気接続の周囲に射出成形されてもよい。

【0236】

フレーム特徴、金属電極、および空気接触電極の他の構成が提供されてもよい。例えば、金属電極は、棚の上に提供されてもよい。空気接触電極は、セルの上に提供されてもよい。金属電極および空気接触電極の位置は、交換されてもよい。

【0237】

いくつかの実施形態では、フレームは、穴縁308等の付加的な成形特徴を含んでもよい。フレームはまた、傾斜部分310を含んでもよい。いくつかの実施形態では、穴縁が電解質を捕捉してもよい。いくつかの実施形態では、電解質のうちのいくらかは、セルの中の傾斜部分310によって流し込まれてもよい。電解質は、セルの垂直部分312によって含有されてもよく、セルに跨設される金属電極302の一部分によって支持されてもよい。いくつかの実施形態では、穴縁は、電解質の一部分が、フレームの穴縁部分を通して流れ、フレームの穴縁部分の下から退出することを可能にし得る。これは、セルからの電解質の溢流を防止または低減してもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、セル内から提供されてもよく、またはセルより上側の供給源から提供されてもよく、あるいはセルの中に余地があるときに重力が電解質を再び押し下げるように、セルより上側に押し上げ、または対角線上に押し上げて、捕捉され、担持され、またはブレード付きまたは膨張チャンバに供給されてもよい。

【0238】

水平構成の付加的な利点は、液体電解質管理が有意に容易になるように、セルが設計され得ることである。重力ベースの電解質管理システムが、本発明の実施形態に従って提供されてもよい。亜鉛空気電池が放電するにつれて、液体亜鉛電解質システムの正味体積が増加する場合がある。液体電解質が膨張するにつれて、この増加した体積に対して何らかの適応が行われない場合、圧力がセル内で蓄積し得、液体電解質が多孔質空気接触電極の裏面に浸透し得る。これは、多孔質空気接触電極の溢流を引き起こし得るだけでなく、多孔質空気接触電極の中へ押勢する膨張液体電解質からの圧力差が、壊れやすい空気接触電極を損傷し得る。小型の密閉電池では、そのような電解質液体膨張のために、余分な空間が許容されなければならない。しかしながら、この余分な体積は、全体的なセルエネルギー密度を低下させる場合があり、多くのセルが直列に接続され、全てのセルが正しい電解質レベルを維持しなければならないシステムにおいて、問題を生成し得る。それはまた、新しい液体電解質がシステムの中へ供給されること、または液体電解質が試験されることを可能にしない。

【0239】

本発明の側面によれば、この問題は、4つ全てのセルが共通の角を共有する、4つの水平に整合させられた隣接セルによって対処されてもよい。この4セル水平アセンブリは、「クアッド」と呼ばれ得る。4つ全てのセルが交わる点において、セルは、充填または溢流または再循環ポートを共有することができる。各セルは、小型ポートにアクセスできるように設計することができる。各ポートは、各空気接触電極の底面よりわずかに上側に傾転し得る、小型溢流穴縁Lを有してもよい。

【0240】

図5は、4セルクアッドの実施例を示し、図4Aは、重力ベースの液体電解質管理システム内のセルのスタックを断面で示す。重力ベースの液体電解質管理システムは、別のタ

10

20

30

40

50

ンクまたはコンテナCと流体連通し得る、タンクまたはコンテナBからのガス放出チャネルAを含んでもよい。いくつかの実施形態では、弁または入口または出口ポートD、Eが、タンクにおいて提供されてもよい。いくつかの実施形態では、付加的なタンクまたはコンテナFは、主要タンクまたはコンテナCと連通していてもよい。任意の分配タンクまたはコンテナが提供されてもよい。これらは、不要な粒子を捕捉し得る、フィルタを含んでも含まなくてもよい。いくつかの実施形態では、貯留タンクがまた、電解質添加剤等の任意の所望の材料を添加または除去する機会を提供してもよい。電解質が電解質流管理システム内で循環するにつれて、その濃度および／または組成が監視され、必要に応じて修正されてもよい。

【0241】

供給流体通路Gが、電解質をバッテリシステム全体に供給してもよい。帰還流体通路Vが、液体電解質をバッテリシステムに戻してもよい。流体通路は、パイプ、管、チャネル、芯、または流体を輸送し得る任意の他のアセンブリを含んでもよい。電解質は、上電解質タンクHに供給されてもよい。1つ以上の排水管または充填ポートJが供給されてもよい。電解質Kは、タンクから溢流するとき、下層のセルの中へ滴下し、溢流穴縁Lによって捕捉されてもよい。

【0242】

溢流穴縁Lは、空気接触電極Tの裏面の全ての点と常に接触している、一定の液体電解質液面を保証し得る。電解質Pは、セル内に提供されてもよい。セル放電中に、液体電解質が膨張するとき、この穴縁は、水平「クアッド」内の過剰な電解質が排出されることを可能にし得る。この全ては、空気接触電極にいかなる静水圧も必要とすることなく、達成され得る。言い換えれば、これらの独特なポートは、水平に配列されたセルの各群に適正な（および自動的に制御された）電解質液面を維持しながら、液体電解質の膨張およびガスの排気を可能にし得る。この自動電解質液面平衡はまた、均一な電気的性能を維持するのにも役立ち得る。各隣接4セル「クアッド」の共通中心に位置する、これらのポートは、一連の垂直に配向されたフィーダパイプを作成するように、（下に位置する「クアッド」内の）下側の他のポートの真上で垂直に並んでもよい。これらのパイプは、積み重ねられたセルの全ての部分からセルの所与のスタックの底部に位置している小型サンプトレイUまで、任意の溢流液体電解質を分配してもよい。これらのポートは、溢流液体電解質を微小な滴Nに分解するのに役立ち得る、角柱部分Mを含んでもよい。

【0243】

セルは、1つ以上の接続点Sで接続され得る、空気接触電極Tおよび金属電極Rを含んでもよい。空気トンネルOが、空気接触電極と金属電極との間に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、空気接触電極および金属電極は、セントロードを形成してもよい。フレームQは、セル、クアッド、あるいはセルまたはクアッドのグループに対して提供されてもよい。フレームは、バッテリシステム内に積み重ねられてもよい。

【0244】

1つ以上の弁またはポートIが、上電解質タンクIIまたはサンプトレイU内に提供されてもよい。このポートは、電解質添加剤および／またはいくらかの電解質が排出することを可能にしてもよい。ポートは、ガスが通気することを可能にしてもよい。いくつかの実施形態では、ポートは、伝導率またはpH測定値を得るようにアクセスを提供してもよい。ポートは、付加的な他の用途を有してもよい。

【0245】

セル充電中、各セルの中の液体電解質体積が減少するときに、これらの同じ充填ポートが、「クアッド」の各セルの中へ戻して液体電解質を添加するために使用されてもよい。セル充電中に、サンプポンプが、セル充電中に上「クアッド」を充填するように誘起されてもよい。この最上水平4セル水平構成クアッドから溢流する電解質は、排水パイプに進入し、重力供給によって、単純に、それより下側の水平「クアッド」を充填する。この溢流は、継続し、それより下側の次の「クアッド」を充電してもよい。電解質を用いた水平クアッドの自動充填は、垂直スタックの中の全ての「クアッド」が液体電解質で再充填さ

10

20

30

40

50

れる（または最高レベルに達する）まで、迅速に進んでもよい。これらの充填／溢流ポートは、別の機能も果たすように設計されてもよい。各溢流穴縁（4-L）の下に配置される角柱突出（M）は、特定のクアッドの中へ滴下する前に、あらゆる電解質液体を小さい滴（N）に分解するのに役立ち得る。これは、そうでなければ個々のセル間の連続伝導性液体流（すなわち、多数の接続された個々の滴）によって生成される場合がある、任意の電気伝導性解離を引き離すこと、または断絶することに有利に役立ち得る。伝導性電解質の切れ目のない流れは、直列に積み重ねられた多数のセルによって生成される、高電圧にわたる大規模電気短絡を引き起こす可能性がある。

【0246】

従来のプレートおよびフレーム型構成を使用する、垂直に配向されたセルでは、セル間の液体接続は、エネルギー損失および他の設計問題の原因となり得る。本明細書で説明され、本発明の実施形態に従って提供される水平構成は、説明された充填／溢流ポートとともに、容易に組み立てられた射出成形プラスチック部品に関連するこれらの問題を最小限化または低減し得る。

【0247】

このバッテリー設計の組み立てやすさ、モジュール性、および拡張可能性もまた、従来のバッテリーアセンブリと関連付けられる困難と比較して、容易に明白である（図5参照）。

【0248】

図4Bは、本発明の別の実施形態による、複数の積み重ねられたセル内で一定の電解質液面を維持するための付加的なシステムを示す。重力流バッテリー液体電解質管理システムは、2つの別個のシステムを含んでもよい。第1のシステムは、電解質再装填器を伴う注入ステーションを含んでもよい。第2のシステムは、重力流亜鉛空気アノードバッテリー等の重力流金属空気バッテリーを含んでもよい。

【0249】

電解質装填器および注入ポンプが、本発明の実施形態に従って提供されてもよい。装填器は、充電プラグに電氣的に接続されてもよく、充電プラグは、順に、配電網／公共施設等の電源に接続されてもよい。整流器が、電源からのAC電気をDCに変換してバッテリーを充電するように提供されてもよい。電解質装填器を伴う注入システムは、既存の燃料補給所、住宅または船隊用途に使用されてもよい。それは、以前から存在する構造に組み込まれてもよい。注入ポンプは、水性電解質を運ぶパイプ、管、チャネル、または任意の他の流体通路であってもよい、1つ以上の電解質伝導部材A、Bを含んでもよい。第1の電解質伝導部材は、電解質供給Aであってもよい。第2の伝導部材は、電解質帰還Bであってもよい。電解質は、電解質供給の中の電解質装填器および注入ポンプから流れてもよく、電解質帰還の中の電解質装填器および注入ポンプへ流れてもよい。いくつかの実施形態では、ポンプ、弁、圧力差、または任意の他の機構が、電解質流動を開始し、引き起こすために使用されてもよい。いくつかの実施形態では、電解質流を停止および／または開始し得る、弁、スイッチ、または係止機構が提供されてもよい。

【0250】

重力に支援された電解質流金属アノードバッテリーは、再装填電解質充填管Aと、使用済み電解質帰還管Bと、制御弁Cと、電子コントローラD、ポンプEと、電解質貯蔵タンクへの供給ラインFと、上部マニホールドへの供給ラインGと、上部供給制御弁H1、112と、上部電解質流量コントローラ11、12と、ポートJ-1、J-2、J-3と、貯蔵タンクKと、貯蔵タンクからの電解質帰還ラインLとを含んでもよい。いくつかの実施形態では、重力支援流動設計では、重力は、セルに電解質を押し込むようにポンプに要求することなく、セルに電解質を押し込み得る。重力流・電解質溢流設計では、吸い上げ作用物質が必要とされない。

【0251】

電解質充電管Aは、液体電解質を重力流金属アノードバッテリーに提供してもよい。制御弁Cは、電解質が金属アノードバッテリーに提供されるかどうか、および電解質／流速がどのようなべきかを判定してもよい。制御弁は、命令を制御弁に提供する電子コントロ

10

20

30

40

50

ーラDによって、指図されてもよい。これらの命令は、どれだけ多くの電解質流を制御弁が許容するかを決定してもよい。命令は、コントローラによって自動的に提供されてもよい。コントローラは、命令をコントローラに提供し得る、外部プロセッサと通信していてもしていなくてもよい。いくつかの実施形態では、コントローラは、ユーザインターフェースを有してもよく、またはユーザインターフェースを有し得る外部デバイスと通信してもよい。いくつかの実施形態では、ユーザが、ユーザインターフェースと通信できてもよく、または命令をコントローラに提供してもよく、それは制御弁に提供される命令に影響を及ぼし得る。

【0252】

いくつかの実施形態では、金属空気バッテリーは、電解質流動および循環を支援し得る、ポンプEを有してもよい。いくつかの実施形態では、ポンプは、金属アノードバッテリーの貯蔵タンクK内に提供されてもよい。貯蔵タンクからの電解質帰還ラインLは、貯蔵タンクKから制御弁Cへ電解質を提供してもよい。貯蔵タンクからの電解質帰還ラインは、ポンプに接続されてもよい。ポンプは、電解質帰還ラインを通して制御弁へ電解質を付勢してもよい。電子コントローラは、電解質が戻ることができるかどうか、および／または電解質が戻ることができる流速を決定し得る命令を、制御弁に提供してもよい。

【0253】

貯蔵タンクへの供給ラインFが提供されてもよい。電解質は、制御弁Cから貯蔵タンクKへ流れてもよい。上部マニホールドへの供給ラインGも提供されてもよい。電解質は、制御弁から上部マニホールドへ流れてもよい。いくつかの実施形態では、1つのマニホールドが提供されてもよい。他の実施形態では、複数の上部マニホールドが提供されてもよい。上部マニホールドは、相互と流体連通していてもしていなくてもよい。いくつかの実施形態では、供給ラインGを通して提供される電解質は、1つ以上の上部供給制御弁H1、H2によって制御されてもよい。いくつかの実施形態では、制御弁は、各上部マニホールドに対して提供されてもよい。制御弁は、各上部マニホールドの中への電解質流を調節してもよい。電子コントローラDは、上部供給制御弁と通信してもよい。電子コントローラは、命令を上部供給制御弁に提供してもよい。いくつかの実施形態では、電子コントローラによって提供される命令は、有線接続上で提供されてもよく、または無線で提供されてもよい。

【0254】

いくつかの実施形態では、上部電解質流量コントローラ11、12は、上部マニホールドから下側のセルへの電解質流を制御してもよい。流量コントローラは、電解質を小滴に分解し、連続電気伝導性ストリームを形成しない。流量コントローラは、上部マニホールドから下層のセルへ移送されている流体の速度を制御してもよい。

【0255】

いくつかの実施形態では、上部マニホールドおよび／または貯蔵タンクKは、ポートJ-1、J-2、J-3を有してもよい。いくつかの実装では、ポートは、電子コントローラDと連通していてもよい。いくつかの実施形態では、ポートは、1つ以上の測定値を得るためのアクセスを提供してもよい。測定値は、命令を電解質管理システムの他の部分に提供し得る、電子コントローラに伝達されてもよい。例えば、測定値に基づいて、電子コントローラは、電解質の流速を調整させ、電解質の温度を調整させ、電解質のpHを調整させ、または電解質の組成を調整させてもよい。

【0256】

電気接続が、バッテリーシステム内に提供されてもよい。例えば、電気接続は、バッテリーの(+)側で提供されてもよく、電気接続は、バッテリーの(-)側で提供されてもよく、第2の充電プラグに接続されてもよい。充電プラグ2は、配電網公共施設等の壁コンセントに差し込まれてもよい。配電網／公共施設からのACをDCに変換してバッテリーを充電し得る、AC・DC整流器が提供されてもよい。バッテリーが放電されるにつれて、バッテリーからのDCをACに変換し得る、インバータが提供されてもされなくてもよい。

【0257】

いくつかの実施形態では、バッテリーシステムの電圧が監視されてもよい。いくつかの実施形態では、全体的なシステムの電圧が監視されてもよく、各モジュールの電圧が個別に監視されてもよい。電圧が予想外に降下する時、これは、1つ以上のセルに関連する問題を示す場合がある。いくつかの実施形態では、システムは、電圧が降下するときに電解質流速を増加させてもよい。

【0258】

いくつかの実施形態では、バッテリーおよび／または電解質の1つ以上の特性が、単一の点で監視されてもよい。例えば、電解質のpH、電解質の温度、電解質の組成が、貯蔵タンクの内側等の単一の点で測定されてもよい。本発明は、高価で複雑な感知システムを必要とすることなく、システムが調整される必要があるかどうかを決定し得る、簡易監視システムを含んでもよい。

10

【0259】

V I I I . 亜鉛めっき品質を向上させ、不溶性亜鉛種を形成する添加剤

各再充電サイクル中に、良質の亜鉛被覆をめっきすることによって、内部抵抗（IR）を低く保つことができる。このセルの寿命における主要な要因は、いかなる特定電極形状も維持される必要がないことである。このバッテリー電解質では、継続するセル循環が、金属電極を損傷させない。バッテリーシステムは、金属電極上の亜鉛堆積を向上させ得る、任意の数の周知の添加剤を含んでもよい。添加剤の実施例は、種々の分子量のポリエチレングリコール、および／またはチオ尿素を含んでもよいが、それらに限定されない。これらの添加剤を用いて、新しい平滑で安定した高伝導性の亜鉛被覆が、各セル再充電サイクル中にめっきされ得る。次いで、この亜鉛層は、次のセル放電中に、容易な酸化を受けて溶解亜鉛イオンを形成するために容易に利用可能である。このバッテリーシステムでは、いかなる正確な物理的形狀も亜鉛めっき中に形成される必要がない。重力が堆積またはめっき亜鉛を定位置で担持するのに役立つため、（他のバッテリーシステムでは極めて一般的である）金属電極故障が、ここでは故障モードとして最小限化または低減されて得る。これは、非常に長いサイクル寿命のバッテリーを達成するのに役立つ。

20

【0260】

別の実施例は、（セル放電中の金属電極における酸化中に）生成される亜鉛イオンを亜鉛金属電極または金属電流コレクタに近接近してとどませる、他の添加剤を含んでもよい。これは、次いで、これらの亜鉛種がセル充電中に（過剰な移動を伴わずに）容易に還元されるであろうため重要である。したがって、水平に配向されたセルの底部に沈殿することができる不溶性亜鉛種を形成し得る、水溶性添加剤電解質（金属電極において形成される Zn^{2+} イオンと1回接触している）を有することが有用となる。不溶性亜鉛種は、亜鉛電極近傍にとどまり得、セル再充電中の後続の電気化学的還元のために、より容易に利用可能であり得る。バッテリーシステムは、望ましい沈殿を制御し得る添加剤を含んでもよい。そのような添加剤は、以下の水溶性種のうちのいずれかを含んでもよい。不溶性亜鉛種を形成する水溶性種の実施例は、安息香酸塩、炭酸塩、ヨウ素酸塩、およびステアリン酸塩を含むが、それらに限定されない。

30

【0261】

いくつかの実施形態では、本明細書で説明される特性のうちのいずれかを有する添加剤は、単独で、または組み合わせて、尿素、チオ尿素、ポリエチレングリコール、安息香酸塩、炭酸塩、ヨウ素酸塩、ステアリン酸塩、水溶性触媒界面活性剤、またはアロエベラを含んでもよいが、それらに限定されない。いくつかの実施形態では、アロエベラ抽出物を添加することが、亜鉛腐食を低減し得る。

40

【0262】

I X . 再充電中に酸素形成を向上させる電解質添加剤としての可溶性触媒

空気接触電極自体に組み込まれる固体触媒に加えて、再充電中のセル性能を向上させるように、水溶性マンガン塩等の他の物質を添加することができる。酸素がセル再充電中に生成されるため、酸素の気泡が容易に逃散することを可能にすることも有用である。これは、生成された気泡を壊すように（シメチコンまたはDowex等の）消泡剤の役割を果

50

たす、界面活性剤を添加することによって、達成することができる。バッテリーシステムは、発泡を防止し、ガス放出を可能にする、添加剤を含んでもよい。添加剤は、シメチコン、Dowex、アロエベラ、または他の界面活性剤のうちの1つ以上を含んでもよい。

【0263】

空気接触電極はまた、形成された酸素の気泡が溢流穴縁近傍の共通充填ポートを介して4セルクアドから流出するのを支援するように、平行面に対して小角度で載置することでもできる。いくつかの実施形態では、空気接触電極の表面積の大部分が電解質に適合することが確実にされ得るように、展伸チタンもまた、わずかなネガティブクラウンまたは型打ちした周辺ガス放出チャンネルとともに配置することができる。あらゆる気泡またはガスが、共通充填ポートを介して容易に逃散し得る。これらの構成はまた、平坦性公差の問題に対処し、水平化の問題を軽減させる。

10

【0264】

X. 形成された塩素を排除する電解質添加剤としての尿素

バッテリーシステムは、セル再充電中に塩素および／または次亜塩素酸塩発生を防止または最小限化するように、電解質への添加剤を含んでもよい。尿素が、塩素生成を制御するように、水性バッテリー電解質に添加されてもよい。尿素および塩素は、塩化物および良性ガス状生成物（例えば、 N_2 、 CO_2 、および H_2 ）を形成するように反応してもよい。セル充電中に、仮に遊離塩素が電解質の中で形成される場合、それは、（すでに電解質構成要素である）付加的な塩化物を形成するように、可溶性尿素と容易に反応し得る。尿素との塩素の反応からの生成されたガスは、有害ではなく、安全に放出され得る。尿素が電解質に添加され、補充されない場合には、セルが充電されるにつれて（および塩素ガスが生成された場合）、尿素は、形成された塩素と反応し、使い果たされ、後続の充電サイクル中に生成される塩素ガスを除去するために利用可能ではない場合がある。

20

【0265】

本発明の実施形態に従って提供されるセル設計では、電解質は、周期的に試験されてもよく、塩素レベルが所定のレベルを上回る場合、付加的な尿素が必要に応じて添加されてもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、手動で試験されてもよい。他の実施形態では、塩素レベルを自動的に試験し、必要であれば、付加的な尿素を添加して塩素と反応させ、および塩素を除去するように、1つ以上のセンサが提供されてもよい。いくつかの実施形態では、尿素は、必要に応じて手動で添加されてもよい。代替実施形態では、尿素は、塩素レベルが所定のレベルを上回るときに自動的に添加されてもよい。いくつかの実施形態では、所定のレベルは、重量で5%尿素の範囲内であってもよいが、典型的には、数ppmの尿素となる。

30

【0266】

いくつかの実施形態では、バッテリー電解質システムは、セル充電中に水素発生を防止し得る添加剤を含んでもよい。添加剤は、塩化スズ、塩化鉛、塩化水銀、塩化カドミウム、または塩化ビスマス等の高水素過電圧塩化物塩を含んでもよいが、それらに限定されない。

【0267】

XI. 亜鉛／電解質スラリーを用いた急速再充電

40

水平セル設計を用いて、（例えば、長距離移動用途のために）セルが急速に再充電され得る、システムが提供されてもよい。放電中に形成される塩化亜鉛粒子は、このスラリーを吸引することを介して、セルから廃棄物タンクまたは貯留槽の中へ急速に除去されてもよい。この使用済み電解質液体は、水平セルの中へ再び送出され得る、電解質スラリーの中の新たな亜鉛ペレットに置換されてもよい。固体亜鉛粒子が、セルの底部（金属電極）に定着し得る。この機械的再充電は、数分しかかからないことが見込まれる。

【0268】

いくつかの実施形態では、図4Bに示されるように、1つ以上の水平セルが、筐体内にあってよく、またはバッテリー筐体の一部を形成してもよい。筐体は、タンクに接続されてもよい。いくつかの実施形態では、使用済み電解質液体は、タンクに戻されてもよい。

50

電解質液体は、帰還パイプ、管、チャネル、導管、または任意の他の流体連通装置を介して戻されてもよい。いくつかの実施形態では、タンクは、電解質液体を筐体へ供給してもよい。電解質は、供給パイプ、管、チャネル、導管、または任意の他の流体連通装置を介して供給されてもよい。いくつかの実施形態では、同じタンクが、使用済み電解質液体を受け取り、新たな電解質液体を提供してもよい。電解質液体は、システム内で循環してもよい。いくつかの実施形態では、タンクは、筐体へ再び供給される前に使用済み電解質液体を処理し得る、1つ以上の処理プロセスを有してもよい。例えば、新たな亜鉛ペレットが、電解質に添加されてもよい。他の実施形態では、異なるタンクが、使用済み電解質液体を受け取り、新たな電解質液体を提供するために使用されてもよい。新たな電解質は、システムに進入してもよく、使用済み電解質は、システムから除去されてもよい。

10

【0269】

使用済みセルからの塩化亜鉛粒子は、周知の電気化学的技法によって、局所的に、または何らかの地域施設（精製所またはタンク貯蔵所の同等物）で再生することができる。そのような修正は、このシステムを、典型的にはバッテリーとして構想されるものから、むしろ流動型セルまたは亜鉛空気燃料電池に変換するであろう。しかしながら、上記の利点の全てが依然として利用可能となり、外部亜鉛の循環を伴わずに、各セルの中へ収まることができる亜鉛の量のみから利用可能となる放電サイクルよりも、長い放電サイクルを達成することができる。別の燃料補給方法は、従来の送出ステーションと同様に、高速で便利な燃料補給のために、劣化した電解質が新たな電解質と交換され得る、電解質注入として表すことができる。

20

【0270】

XII. 金属アノードバッテリー筐体およびアセンブリ

前述のように、金属アノードバッテリーシステムは、バッテリー筐体を含んでもよい。この筐体は、1つ以上の封入された個々のセルを含有し得る、任意の数の構成を有してもよい。いくつかの実施形態では、セル自体が、筐体の一部を形成してもよい。例えば、セルは、セルフフレームが筐体の一部を形成し得るように、積み重ねられてもよい。いくつかの実施形態では、筐体は、流体密封であってもよい。例えば、筐体は、液密および／または気密であってもよい。いくつかの実施形態では、筐体は、1つ以上の放出機構を含んでもよい。

【0271】

30

A. 共有4セル「クアッド」および電解質充填／排出ポートシステムを伴うプラスチック筐体

プラスチックセルフフレームのレイアウトおよび設計は、空間効率、強度、成形性、および低下した内部抵抗による最小限化または低減した内部抵抗損失のために、最適化または改良することができる。

【0272】

本発明の実施形態によるセルフフレーム設計は、4つの個別に囲まれ、水平に配向されたセルによって共有され得る、共通中央電解質管理システムを組み込んでもよい。他の実施形態では、中央電解質管理システムは、1個、2個、3個、4個、5個、6個、7個、8個、9個、10個、11個、12個、13個、14個、15個、16個、17個、18個、19個、20個、またはそれ以上のセルを含むが、それらに限定されない、任意の数のセルによって共有されてもよい。この設計は、マニホールドシステムの最適な「中央」間隔、物理的積層性、および電氣的接続性を可能にし得る。

40

【0273】

図5は、エネルギー貯蔵システムのバッテリースタック構成の実施例を示す。プラスチックフレーム500a、500b、500c、500dの外壁は、筐体壁502を形成してもよい。いくつかの実施形態では、4つのセル504a、504b、504c、504dが、共有中央電解質管理システム506を伴うクアッド504を形成してもよい。

【0274】

任意の数のセルが、相互の上に積み重ねられてもよい。例えば、4つのセル504c、

50

504e、504f、504gが、相互の上に積み重ねられてもよい。いくつかの実施形態では、1個以上、2個以上、3個以上、4個以上、5個以上、6個以上、7個以上、8個以上、9個以上、10個以上、12個以上、15個以上、20個以上、30個以上、または50個以上のセルが、相互の上に積み重ねられてもよい。1つ以上の空気流通路508a、508b、508c、508dが、各セルに対して提供されてもよい。複数の垂直に積み重ねられたセルが、所望の電圧を達成するように選択されてもよい。垂直に積み重ねられたセルが直列に接続される場合、垂直に積み重ねられたセルの数は、増加した電圧レベルに対応してもよい。本明細書の他の場所で説明されるように、セントロードが、セル間の直列接続を作成するために使用されてもよい。

【0275】

任意の数のクアッドまたはクアッドのスタックが、相互に隣接して提供されてもよい。例えば、第1のクアッド504が、第2のクアッド510に隣接してもよい。クアッドの1つ以上の横列および／またはクアッドの1つ以上の縦列が、エネルギー貯蔵システムの中で提供されてもよい。いくつかの実施形態では、エネルギー貯蔵システムは、クアッドの $i \times j$ アレイを含んでもよく、 i および j は、1、2、3、4、5、6、7、7、8、9、10、11、12、13、14、15、またはそれ以上を含むが限定されない、1以上の任意の整数である。他の実施形態では、セルまたはクアッドは、交互構成、同心構成を有してもよく、または相互に対して任意の方式で位置付けられてもよい。間隙が、隣接するセルまたはクアッドの間に提供されてもされなくてもよい。代替として、隣接するセルおよび／またはクアッドは、相互に電氣的に接続されてもよい。いくつかの実施形態では、1つ以上のセルまたは1つ以上のクアッドが、隣接するセルまたはクアッドと共通フレームを共有してもよい。他の実施形態では、各セルまたはクアッドは、隣接するセルまたはクアッドのフレームに接触してもしなくてもよい、独自のフレームを有してもよい。

【0276】

以前に議論されたように、任意の数のセルが、共通中央液体電解質流管理システムを共有してもよい。4つの四辺形セルが、共通中央電解質管理システムを共有し、クアッドを形成してもよい。他の実施例では、6つの三角セルが、共通中央電解質管理システムを共有してもよく、または3つの六角セルが、共通中央電解質管理システムを共有してもよい。セル形状の任意の組み合わせが使用されてもよく、1つ以上のセルの角が、共通中央電解質管理システムを共有してもよい。クアッドの任意の言及はまた、共通中央電解質管理システムを共有し得る、他の数または構成のセルに適用されてもよい。水平および／または垂直横断伝導性接続が提供されてもよい。これは、接続の冗長性を提供し得る。

【0277】

B. 独特なマニホールドおよび重力制御液滴システム設計

図6は、本発明の実施形態による、エネルギー貯蔵システム用の中央電解質管理システムの実施例を示す。複数のセル600a、600b、600cが、共通電解質管理システムを共有してもよい。電解質管理システムは、各セルの穴縁602a、602b、602cを含んでもよい。穴縁は、セル内で液体電解質を含有することを支援してもよい。電解質管理システムはまた、1つ以上の傾斜または垂直部分604a、604b、604cを含んでもよい。傾斜または垂直部分は、セルに流入するように電解質を指向してもよい。いくつかの実施形態では、穴縁および傾斜または垂直部分の組み合わせが、セルより上側から提供される電解質を捕捉してもよい。いくつかの実施形態では、1つ以上の支持突出606a、606b、606cが提供されてもよい。中央電解質管理システムはまた、溢流電解質が、下層のセルおよび／または下側の電解質捕捉タンクへ滴下することを可能にする、角柱突出608a、608b、608cを含んでもよい。

【0278】

一実施例では、電解質液体が、第1のセル600aの溢流穴縁602aによって捕捉されてもよい。電解質液体は、傾斜または垂直部分604aを下方に流れ、セル内に含有されてもよい。電解質液体は、第1のセルから溢流する場合、溢流穴縁を越え、角柱突出608aの中へ流れてもよい。液体電解質は、第1のセルから溢流する場合、溢流穴縁を越

10

20

30

40

50

え、角柱突出608aの中へ流れてもよい。角柱突出を通して流れた後、液体は、穴縁602dおよび第1のセルより下側に位置している第2のセル600dの傾斜または垂直部分604dによって捕捉されるであろう。電解質は、第2のセルによって捕捉され、第2のセル内に含有されてもよい。第2のセルが溢流しているか、または後に溢流する場合、電解質流体は、第2のセルの角柱突出608dを通して流れ、第3のセル600eによって捕捉されてもよく、または下側の付加的なセルまで下向きに流れ続けてもよい。

【0279】

最初にバッテリーシステムを液体電解質で充填するときに、上にあるセルが最初に充填されてもよく、次いで、液体電解質は、下層のセルまたはクアッドの中へ溢流し得、それは、次いで、どれだけ多くの垂直セルの層が提供されても、さらなる下層のセルまたはクアッドに流入し得る。最終的に、垂直スタック構成の中のセルの全ては、電解質で充填されてもよく、過剰な電解質は、セルの下に位置付けられる底貯留トレイによって捕捉されてもよい。

10

【0280】

電解質管理システムの特徴のうちのいずれかは、セルフフレームと一体であってもよく、あるいはセルフフレームから分離していてもよく、または分離可能であってもよい。いくつかの実施形態では、構成要素特徴は、射出成形されてもよい。

【0281】

電解質管理システムは、各空気電極の下部分との一定で均一な電氣的接触を確保するように、各4セル「クアッド」の中の液体電解質液面を継続的に管理してもよい。電解質が空気接触電極の下部分（例えば、610a）に接触し得るように、十分な電解質がセルに提供されてもよい。いくつかの実施形態では、下部分は、金属電極／アノードであってもよい。他の実施形態では、電解質が空気電解質オーバーヘッドの底部分612aに接触することを確実にするように、十分な電解質がセルに提供されてもされなくてもよい。空気接触電極の底部分は、放電中にカソードであってもよい。

20

【0282】

図3は、角に電解質管理システムを有する、セルの付加的な図を提供する。

【0283】

好ましい実施形態では、角柱突出または穴縁は、セルの間を流れる伝導性液体の任意の潜在的接続を途絶または断絶するように構成されてもよい。角柱突出は、電解質液体を小さいサイズの個々の滴に分解してもよい。角柱突出は、任意の溢流電解質の流速を制御し得る。

30

【0284】

電解質管理システムは、効率的な電解質溢流および管理を可能にするために有用であり得る。溢流電解質は、下側のセルによって捕捉されてもよく、または下側のタンクによって捕捉されるまで下向きに流れてもよい。

【0285】

電解質管理システムはまた、不要な生成されたガスが安全に放出されることを可能にし得る。いくつかの実施形態では、ガスは、上向きまたは下向きのいずれか一方で、角柱部分によって形成される通路を通して放出されてもよい。

40

【0286】

有利には、電解質管理システムは、重力制御液滴システムを介して、セルを液体電解質で補充してもよい。セルは、頭上に位置するセルから、または電解質源からの溢流によって補充されてもよい。例えば、図4Aに示されるように、電解質は、上部担持タンクに供給されてもよい。電解質は、任意の他の方式でセルまたは保持タンクに供給されてもよい。

【0287】

本発明の実施形態で提供されるように、共通再充填ポートとともに各セル用の重力支援溢流が一般化され、放電および充電中に液体電解質液面が変化し得る、任意の他のエネルギー貯蔵デバイスで使用されてもよい。そのような液体管理システムは、本明細書で説明

50

される亜鉛空気セル等の金属空気セルに限定される必要はない。他の種類のエネルギー貯蔵セルもまた、同様の液体管理システムを利用することから利益を享受し得る。液体電解質液面は、液体が各個別空気接触電極の下部分のみに触れるように、自動的に調整されてもよい。

【0288】

この設計への付加的な修正は、一方の側面に含有された陥凹空洞を伴って各セルを加工することを伴う。この空洞は、過剰な電解質体積が必要に応じて安全に貯蔵され得る、液体貯留部として機能してもよい。電解質体積が減少するときに、この空洞の中に貯蔵された過剰な液体は、重力を介して自動的に流れ、セルを再充填するために使用されてもよく、したがって、空気接触電極の電解質対面側（底部分）の全ての部分が液体電解質と接触したままであることを確実にする。

10

【0289】

C. 信頼性のための圧縮設計

図5は、バッテリスタック構成の図を提供する。前述のように、いくつかの実施形態では、セルのフレームの外面が、筐体を形成することができる。いくつかの実施形態では、全ての重要な密閉表面が、追加された長期密閉信頼性のために、垂直圧縮荷重を受けてもよい。例えば、圧縮荷重は、圧縮荷重をフレームに分配することができる、セルのスタックに印加されてもよい。これは、フレームとともに圧縮させ、シールを形成させる。圧縮荷重は、セルのスタックとともに圧縮する方向に提供されてもよい。圧縮荷重は、セルの金属電極または空気接触電極によって形成される平面と垂直な方向に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、圧縮荷重は、垂直方向に提供されてもよい。

20

【0290】

セントロードアセンブリが、一連の個々の密閉セルを形成するように、対応するプラスチックフレームの間に挟持されてもよい。以前に議論されたように、1つのセルの金属電極が別のセルの空気接触電極に電氣的に接続されるときに、セントロードが形成されてもよい。一実施形態では、この電気接続は、金属電極が空気接触電極の周囲で圧着されるときに形成されてもよい。これは、セル間の直列接続を可能にし得る。いくつかの実施形態では、圧縮力がセルの間に印加されてもよい。圧縮力は、金属電極と空気接触電極との間の接続に印加されてもよい。金属電極および空気接触電極を接合する力を印加することによって、金属電極と空気接触電極との間の電気接続を向上させ得る。いくつかの実施形態では、金属電極および空気接触電極の接触点が、プラスチックフレームの間に挟持されてもよく、圧縮荷重が、フレームと接点との間に圧縮力を提供してもよい。電解質が、セントロードとのフレーム接触を介して、1つのセルから別のセルへ流れることを防止し得る、流体密封シールが形成されてもよい。このシールは、接着剤で完成または支持されてもよい。

30

【0291】

（セルのフレームを形成してもよい）外壁および内部仕切りは、各セルの内部構造を適正に収容して密閉し、重要なセル接合点および密閉表面に圧縮荷重を印加するように設計されている、構造部材であってもよい。これは、個々のセルが垂直に積み重ねられるときに、容易に組み立てられた信頼性のある設計および有利な構造システムを提供する。図1および図2は、どのようにして個々のセルが垂直に積み重ねられ得るかを示す。いくつかの実施形態では、スタックは、フレームおよび／または金属電極と空気電極との間の接続に印加され得る圧縮力で、荷重されてもよい。

40

【0292】

D. 金属電極、空気接触電極サブアセンブリ

図1は、金属電極と空気接触電極との間の接続を示す。いくつかの実施形態では、型打ち方法が、空気接触電極を覆って金属電極を圧着し、空気が通過するためのハットセクションを形成する。いくつかの実施形態では、金属電極の一部分が、空気接触電極の第1の側面上の縁および空気接触電極の第2の側面上の縁に接触するように、金属電極は、空気接触電極を覆って圧着されてもよい。他の実施形態では、空気接触電極の一部分が、金属

50

電極の第1の側面上の縁および金属電極の第2の側面上の縁に接触するように、空気接触電極は、金属電極を覆って圧着されてもよい。金属電極および空気接触電極は、種々の構成で相互に屈曲され、または折り重ねられるように、任意の方式でともに圧着されてもよい。いくつかの実施形態では、それらは、いかなる屈曲または折り畳みも必要とすることなく、相互に接触するように、ともに圧着され、または別様に取り付けられる。上述のような電気接続を形成する他の方法を使用することができる。

【0293】

金属アノード接触電極アセンブリは、空気経路の両側に沿って電气流接続を形成するように圧着される、異なる材料を利用してもよい。いくつかの実施形態では、金属電極の材料の実施例は、（亜鉛粉末アマルガム等の）亜鉛、または水銀を含んでもよい。空気接触電極の材料の実施例は、炭素、Teflon、またはマンガンを含んでもよい。

10

【0294】

金属電極が、上側の電解質プールの密閉床を提供する一方で、空気接触電極が下側の電解質プール用の密閉カバーを形成する、電極アセンブリが提供されてもよい。例えば、図1に示されるように、金属電極104aは、電解質プール106aの床を形成してもよい。空気接触電極102aは、電解質プール用のカバーを形成してもよい。金属電極および／または空気接触電極は、密閉されてもよい。

【0295】

金属電極および空気接触電極によって形成されるセントロードは、任意の寸法を有してもよい。寸法（例えば、長さまたは幅）のうちの1つ以上は、約Aインチ、1/2インチ、1インチ、2インチ、3インチ、4インチ、5インチ、6インチ、7インチ、8インチ、9インチ、10インチ、11インチ、12インチ、またはそれ以上であってもよい。

20

【0296】

E. セル間の横断伝導性設計

図7は、金属電極・空気接触電極接続を伴うバッテリスタック構成の付加的な図を示す。セントロードの隣接する圧着フランジまたは他の延長部が重複または接触し、反復可能なモジュール式の水平および垂直に電気的に接続された直列構成を作成する、金属電極・空気接触電極アセンブリ構成が提供されてもよい。

【0297】

第1のセルは、フレーム部材700a、700cを含んでもよく、金属電極702aを有してもよい。金属電極は、下層のセルの空気接触電極704bの周囲に圧着されてもよい。いくつかの実施形態では、隣接するセル702cの金属電極は、その下層のセル704dの空気接触電極の周囲に圧着されてもよい。いくつかの実施形態では、金属電極702aおよび空気接触電極704bによって形成される電気接続は、金属電極704cおよび空気接触電極704dによって形成される電気接続と電気的に連通していてもよい。例えば、金属電極702cのうちの1つが、他方の金属電極702aに接触してもよい。代替として、隣接するセルの間の電気接続は、相互に接触する金属電極および／または空気接触電極の任意の組み合わせによって形成することができる。いくつかの実施形態では、覆っているセルおよび下層のセルと隣接するセルの間の電気接続（例えば、702c、704d、702a、704bの間の接続）が、フレーム（例えば、700c、700d）の間に提供されてもよい。

30

40

【0298】

図7は、圧着および折り畳みによって、どのようにして金属電極および空気接触電極が電気接続を行い得るかという実施例を示す。しかしながら、相互に折り重ねられる、または接触する金属電極と空気接触電極との間の接点の任意の組み合わせが、本発明の種々の実施形態に従って使用されてもよい。金属電極および空気接触電極の位置は、本発明の代替実施形態では、逆転されてもよく、金属電極位置に関する任意の議論は、空気接触電極位置に適用されてもよく、その逆も同様である。

【0299】

重複する、または別様に適合する圧着フランジは、システム信頼性、簡索性、および融

50

通性のための直列または直列・並列電気接続を可能にし得る。例えば、そのようなシステムの1つの利点は、セルフフレームの中のあらゆる横列が、重複する圧着フランジを介して、電氣的に直列に接続され得るため、より少ないワイヤおよび接続点が必要とされることであり得る。

【0300】

図9Aは、電気接続を伴うセルフフレームアセンブリの底面図を提供する。1つ以上のセル900a、900b、900c、900dが、共通電解質管理システム902を伴うクアッドを形成してもよい。セルの底部は、金属電極で形成されてもよい。1つ以上のフレーム構成要素904a、904b、904c、904d、906a、906bが提供されてもよく、セルを分離する。いくつかの実施形態では、隣接するセルに対して、セル間の電気接続が提供されてもよい。例えば、電気接続は、第1のセル900aと第2のセル900bとの間等の、横列内の2つ以上のセルの間に提供されてもよい。電気接続は、セル間のフレーム904a近傍に提供されてもよい。電気接続は、第1のセル900aと第2のセル900cとの間等の、縦列内の2つ以上のセルの間に提供されてもよい。電気接続は、セル間のフレーム906a近傍に提供されてもよい。電気接続は、横列または縦列内の隣接するセルの任意の組み合わせに対して提供されてもよい。

10

【0301】

いくつかの実施形態では、電気接続は、隣接するセルの間に提供されない。いくつかの実施形態では、電気接続は、覆っているセルと下層のセルとの間のみに提供されてもよく、スタックを形成する。

20

【0302】

図9Bは、フレームアセンブリおよび1つ以上のセントロードの図を示す。フレーム880は、1つ以上の単一セルまたはクアッド、あるいは複数の単一セルまたはクアッドを提供してもよい。1つ以上のセントロード882a、882bは、金属電極884および空気接触電極886で形成されてもよい。セントロードは、フレーム内に嵌合するように成形されてもよい。いくつかの実施形態では、フレームの側面部分がセルの壁を形成し、セントロードの金属電極がセルの床を形成するように、フレームは、セントロード上に静置してもよい。複数の隣接するセントロード、例えば、882a、882bは、相互に電氣的に接続されてもよい。例えば、セントロードは、金属電極および空気接触電極画相互に接触する点888を有してもよい。第1のセルの接触点は、第2のセルの接触点に接触してもよい。いくつかの実施形態では、セントロードは、空気トンネル890が金属電極と空気接触電極との間に提供されるように、形成されてもよい。

30

【0303】

フレーム880は、フレームに一体的に形成され得る、電解質分配アセンブリ892を含んでもよい。電解質分配アセンブリは、電解質が下層のセルへ流れることを可能にし得る、スロット894を含んでもよい。電解質分配アセンブリは、電解質がスロットの中へ溢流する時を判定し得る、溢流穴縁896を含んでもよい。いくつかの実施形態では、溢流穴縁の高さは、セルまたは全体的なバッテリーシステムが傾転されるときに対する公差を提供してもよい。たとえ全体的なバッテリーシステムが傾転されても、溢流穴縁が十分高ければ、十分な電解質が溢流する前にセル内で保持される。

40

【0304】

フレームはまた、フレームから突出し得る、柵898を含んでもよい。金属電極884は、柵に接触してもよい。いくつかの実施形態では、流体密封シールが、金属電極と柵との間に形成されてもよい。金属電極と空気接触電極との間の接点888は、フレーム881の底部分に接触してもよい。フレームの底部分は、接点の上に静置してもよい。流体密封シールは、形成されてもされなくてもよい。フレームの底部分883は、隣接するセントロードの間に形成される接点の上に静置してもよい。

【0305】

F. 積み重ね可能な構成およびモジュール式アセンブリ

図5は、共通フレームのうちの2つの間に複数のセントロードを本質的に挟持する、1

50

つのプラスチックフレーム構成要素を利用する設計を示す。これは、簡略化した設計を有利に提供し得る。例えば、示されるように、フレームが提供されてもよく、複数のセルに跨設されることができる格子パターンを形成する。格子パターンフレームは、相互の上に積み重ねることができる。いくつかの実施形態では、格子パターンフレームは、単一の一体部品で形成されてもよい。代替として、格子パターンフレームは、相互に接続され得る、複数の部品で形成されてもよい。複数の部品は、着脱可能であってもなくてもよい。セントロッド 512 a、512 b は、フレーム 514 a、514 b、514 c の間に提供されてもよい。

【0306】

フレーム設計は、水管理システムを含んでもよい。水管理システムは、前述のように、水入口、上昇した溢流ポート、および角柱液滴縁を示し得る、図 4 で提供されてもよい。水管理システムは、1 つ以上のセル内で所望の電解質液面を確保するために使用されてもよい。

【0307】

積み重ねられたときに、プラスチックフレーム設計は、水の溢流、電解質の液滴補充、およびガス排出を可能にする、一連の垂直管またはパイプを形成することができる。図 4 および図 6 に関して以前に議論されたように、電解質管理システムが提供されてもよい。フレームが相互に積み重ねられるときに、電解質管理システムは、セルのスタックに対して提供されてもよい。

【0308】

積み重ね可能なフレームアセンブリ構成は、モジュール式であるとともに効率的であり得る。プラスチック特徴は、その下のセルより下側の金属電極および上側の空気接触電極の嚙合形状に一致してもよく、それは、より少ない部品を伴うモジュール式構成を可能にし得る。図 1 および図 2 は、金属電極および空気接触電極接続に一致するように成形され得る、フレームの中の特徴を伴うセルのスタックの実施例を提供する。金属電極および空気接触電極接続の形状に応じて、フレームは、接続形状に一致するように成形されてもよい。いくつかの実施形態では、1 つ以上の隆起、溝、チャネル、突出、または穴が、金属電極・空気接触電極接続の対応する形状の特徴を補完するように、プラスチックフレーム上に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、相補的な形状は、フレームが 1 つ以上の方向へ水平に推移することを防いでもよい。任意の特徴が、セルと一体であってもよく、またはセルから分離可能であってもよい。いくつかの実施形態では、フレーム特徴は、射出成形されてもよい。

【0309】

G. モジュール式設置および利用構成

フレーム設計を拡大または縮小することによって、複数のバッテリー構成を達成することができる。例えば、フレーム設計は、単一セルフフレーム、クアッドセルフフレーム、または単一フレームの中の複数のクアッドを含むことができる。各グループ化（例えば、単一セル、クアッドセル、複数のクアッド）に対するフレーム設計は、単一の一体部品で形成することができる。代替として、フレーム設計は、複数の部品を含むことができる。

【0310】

いくつかの実施形態では、複数のフレームはまた、相互に隣接して提供されてもよい。例えば、複数の単一セルフフレーム、クアッドセルフフレーム、またはマルチクアッドフレームが、相互に隣接して提供されてもよい。相互に隣接して提供されるフレームは、コネクタを使用して相互に接続されてもされなくてもよい。いくつかの実施形態では、フレームを相互に対して担持するように、力が提供されてもよい。

【0311】

フレームは、電力および貯蔵受け取りに応じて、任意の所望の高さまで積み重ねられてもよい。任意の数のフレームが、相互の上に積み重ねられてもよい。例えば、1 個以上、2 個以上、3 個以上、4 個以上、5 個以上、6 個以上、7 個以上、8 個以上、9 個以上、10 個以上、12 個以上、15 個以上、20 個以上、30 個以上、60 個以上、90 個以

10

20

30

40

50

上、120個以上、または150個以上のフレームが、相互の上に積み重ねられてもよい。いくつかの実施形態では、各フレームは、約1/8インチ、1/4インチ、1/2インチ、3/4インチ、1インチ、1.25インチ、1.5インチ、2インチ、2.5インチ、3インチ、4インチ、5インチ、6インチ、8インチ、10インチ、または12インチの高さであってもよい。いくつかの実施形態では、フレームのスタックの全体的高さは、約1インチ以上、3インチ以上、6インチ以上、1フィート以上、2フィート以上、3フィート以上、5フィート以上、10フィート以上、または20フィート以上であってもよい。

【0312】

個々のフレームのスタックは、空気循環を最適化するように種々の方向に配向されてもよい。例えば、空気トンネルが、セル内に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、空気トンネルは、セルの間に提供されてもよい。例えば、連続空気トンネルが、隣接するセルの間に形成されてもよい。空気トンネルは、セルの縦列および／またはセルの横列に対して提供されてもよい。いくつかの実施形態では、空気トンネルは、相互と平行であってもよい。他の実施形態では、1つ以上の空気トンネルは、相互と垂直であってもよい。いくつかの実施形態では、空気トンネルは、直線で形成されてもよく、または他の実施形態では、空気トンネルは、屈曲または湾曲を有してもよい。いくつかの実施形態では、セルがわずかに傾転されてもよいときに、空気トンネルは、実質的に水平に配向されてもよいが、セルの傾転に適応するようにわずかな昇降を有してもよい。空気は、平行空気トンネルについては同じ方向に流れてもよく、または反対方向に流れてもよい。いくつかの実施形態では、空気トンネルは、単一の高さに限定されてもよい。他の実施形態では、空気トンネルがスタックの複数の高さにわたって提供されることを可能にし得る、通路が提供されてもよい。これらの構成の任意の組み合わせが利用されてもよい。スタックまたは一連のスタックを、種々の構成で利用し、種々の筐体に設置することができる。例えば、スタックの高さは異なってもよい。同様に、スタックの高さにつき提供されるセルの数は異なってもよい。いくつかの実施形態では、個々のセルサイズまたは形状が均一であってもよい一方で、他の実施形態では、個々のセルサイズまたは形状は異なってもよい。筐体サイズは、スタックのサイズに応じて異なってもよい。例えば、全体的なエネルギー貯蔵システムは、約数インチ、フィート、数10フィート、または数100フィートの1つ以上の寸法（例えば、高さ、幅、長さ）を有してもよい。各寸法は、同じ桁数以内であってもよく、または様々な桁数以内であってもよい。スタックまたは一連のスタックは、電解質の交換または補充、および該支持システムの包装を介して、燃料電池システムとして構成することができる。例えば、亜鉛空気燃料電池システムは、亜鉛金属の添加および酸化亜鉛の除去を含んでもよい。前述のように、亜鉛ペレットが電解質に添加されてもよい。酸化亜鉛または塩化亜鉛が、廃棄物タンクに除去されてもよい。

【0313】

H. 絶縁貨物コンテナおよびHVAC機械利用

図8Aは、本発明の実施形態による、バッテリスタック用の絶縁貨物コンテナおよびHVAC機械利用の実施例を示す。複数のモジュール800a、800b、800cが、筐体802内に提供されてもよい。各モジュールは、最上トレイ804、セルの1つ以上のスタック（1つ以上の高さ／層の単一セル、クアッドセル、および／または任意の数のセルを含み得る）806、および底トレイまたはスキッド808を有してもよい。図8Hも参照されたい。セルの各スタックは、マニホールドを有する場合があります、それにより、電解質を所与のスタックまたはスタックの一部に送る、または断絶することができる。同様に、あるスタックへの電気接続を分離および断絶することができる。

【0314】

一実施例では、960個のクアッドセルの16個のモジュール800a、800b、800cが提供されてもよい。それぞれ8個のモジュールを有する、2つの横列が提供されてもよい。本発明の種々の実施形態では、1個以上、2個以上、3個以上、4個以上、5個以上、6個以上、7個以上、8個以上、9個以上、10個以上、12個以上、15個以

上、20個以上、30個以上、50個以上、または100個以上のモジュールを含むが、それらに限定されない、任意の数のモジュールが提供されてもよい。いくつかの実施形態では、モジュールは、1つ以上の横列および／または1つ以上の縦列に配列されてもよい。いくつかの実施形態では、モジュールは、アレイに配列されてもよい。筐体802は、モジュールに適合するように成形されてもよい。いくつかの実施形態では、筐体は、約40、45、50、または52フィートの長さであってもよい。

【0315】

モジュールは、任意の寸法を有してもよい。いくつかの実施形態では、モジュールは、約50インチ×44インチであってもよい。一実施例では、モジュールは、15個以上または以下のクアドセルの80または120個以上のスタックを備えてもよい。しかしながら、モジュールは、1層以上、2層以上、3層以上、5層以上、10層以上、20層以上、30層以上、40層以上、50層以上、60層以上、70層以上、80層以上、90層以上、100層以上、120層以上、150層以上、または200層以上を含むが、それらに限定されない、スタックの中の任意の数の高さ／層で形成されてもよい。各スタック層は、任意の数の単一またはクアドセルを含んでもよい。例えば、各スタック高さ／層は、高さ／層につき、1個以上、2個以上、3個以上、4個以上、5個以上、6個以上、7個以上、8個以上、9個以上、10個以上、12個以上、14個以上、16個以上、20個以上、25個以上、30個以上、36個以上、40個以上、50個以上、または60個以上の単一セルまたはクアドセルを含んでもよい。

【0316】

いくつかの実施形態では、モジュールは、最上トレイ804を含んでもよい。最上トレイは、電解質を受け入れるように構成されてもよい。いくつかの実施形態では、最上トレイは、電解質を1つ以上のセルに分配するように構成されてもよい。最上トレイは、セルの電解質管理システムと流体連通していてもよい。いくつかの実施形態では、最上トレイは、1つ以上のセルと流体連通していてもよい。最上トレイは、1つ以上の突出を含んでもよい。1つ以上の突出は、トレイを覆うカバーのための構造支持を提供してもよい。最上トレイは、1つ以上のチャネルまたは溝を含んでもよい。いくつかの実施形態では、最上トレイは、下位層への流体連通を提供する、1つ以上の穴または通路を含んでもよい。

【0317】

モジュールはまた、底トレイまたはスキッド808を含んでもよい。いくつかの実施形態では、底トレイまたはスキッドは、スタックのオーバーヘッドから溢流し得る、電解質を収集してもよい。底トレイまたはスキッドは、収集された電解質を含有してもよく、またはそれを他の場所に移送してもよい。

【0318】

モジュール式設計は、最適化された様式で、種々の標準ISO貨物コンテナの中に嵌合するように作成されてもよい。いくつかの実施形態では、筐体は、ISO貨物コンテナであってもよい。筐体は、約20フィート(6.1m)、40フィート(12.2m)、45フィート(13.7m)、48フィート(14.6m)、および53フィート(16.2m)の長さを有してもよい。ISOコンテナは、約8フィートの幅を有してもよい。いくつかの実施形態では、コンテナは、約9フィート6インチ(2.9m)、または4フィート3インチ(1.3m)、または8フィート6インチ(2.6m)の高さを有してもよい。モジュール式設計はまた、航空貨物コンテナ等の任意の他の種々の標準コンテナに適合するように作成されてもよい。モジュール式設計は、エネルギー貯蔵システムが以前から存在するコンテナまたは構造内に嵌合するための融通性を提供してもよい。

【0319】

モジュール式設計は、完全HVAC解決法として絶縁コンテナに取り付けられた既存の冷蔵および空気処理機器を利用してもよい。

【0320】

従来の冷却は、冷却通気孔をエンクロージャの外側に適正に配置することによって、達成されてもよい。

【0321】

いくつかの実施形態では、バッテリーシステムは、1つ以上のバッテリーモジュールと、1つ以上の電解質管理システムと、1つ以上の空気冷却アセンブリとを含んでもよい。いくつかの実施形態では、バッテリーモジュールは、最上トレイと、底トレイと、1つ以上のセルスタックとを含んでもよい。いくつかの実施形態では、セルのスタックは、1つ以上の層または高さのセルを含んでもよい。いくつかの実施形態では、1つ以上の高さまたは層のセルは、単一のセル、セルのクアッド、複数のセル、またはセルの複数のクアッドを含んでもよい。例えば、層は、セルの $m \times n$ アレイまたはクアッドの $m \times n$ アレイでできていてもよく、 m および/または n は、独立して、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、またはそれ以上を含むが、それらに限定されない、1以上の任意の整数から選択されてもよい。各モジュールは、電解質管理システムの1つ以上の部分を組み込んでもよい。いくつかの実施形態では、各クアッドは、電解質管理システムの1つ以上の部分を共有してもよい。

10

【0322】

いくつかの実施形態では、モジュールは、50 kW/300 kWhモジュールであってもよい。他の実施形態では、モジュールは、任意の他の電力/エネルギーを有してもよい。例えば、モジュールは、10 kW以上、20 kW以上、30 kW以上、50 kW以上、70 kW以上、100 kW以上、200 kW以上、300 kW以上、500 kW以上、750 kW以上、1 MW以上、2 MW以上、3 MW以上、5 MW以上、10 MW以上、20 MW以上、50 MW以上、100 MW以上、200 MW以上、500 MW以上、または1000 MW以上を提供してもよい。モジュールはまた、50 kWh以上、100 kWh以上、200 kWh以上、250 kWh以上、300 kWh以上、350 kWh以上、400 kWh以上、500 kWh以上、700 kWh以上、1 MWh以上、1.5 MWh以上、2 MWh以上、3 MWh以上、5 MWh以上、10 MWh以上、20 MWh以上、50 MWh以上、100 MWh以上、200 MWh以上、500 MWh以上、1000 MWh以上、2000 MWh以上、または5000 MWh以上を提供してもよい。

20

【0323】

図8Bは、本発明の実施形態による、バッテリーモジュールの底部分を示す。底部分は、1つ以上の層/高さ836のセルを含み得る、1つ以上のスタック820を含んでもよい。バッテリーモジュールは、セルの層の下にバッテリースタック支持材824を含んでもよい。スタック支持材は、下部タンク822の下にスタックを支持してもよい。下部タンクは、スタックから流れ得る電解質を含有するように構成されてもよい。スタック支持材は、電解質がスタックの底にある空気接触電極等のスタックの底に接触することを防止するように構成されてもよい。他の実施形態では、スタック支持材は、電解質がスタックの底に接触することを可能にし得るが、下部タンクの複数部分を覆って吊るされたスタック支持材を保つための支持を提供してもよい。

30

【0324】

いくつかの実施形態では、熱成形され得る、下部電解質貯蔵タンクが、電解質溢流を受け取り、バッテリーシステム内で電解質を循環させることを支援してもよい。例えば、下部タンクは、電解質を試験タンクに指向し、次いで、電解質を1つ以上のスタックに分配し得る、上部タンクに指向してもよい。下部タンクは、パイプ、チャネル、または当技術分野で公知である流体を分配するための任意の他の通路を含み得る、1つ以上の流体分配部材826に流体的に接続されてもよい。

40

【0325】

バッテリーモジュール内のスタック820は、1つ以上の層または高さ836を含んでもよい。高さまたは層は、フレーム830を含んでもよい。フレームは、射出成形され、または任意の他の方式で形成されてもよい。いくつかの実施形態では、単一の一体的に形成されたフレームが、1つの層またはレベルにつき提供されてもよい。他の実施形態では、複数のフレームまたはフレームの分離可能な部分が、1つの層またはレベルにつき提供さ

50

れてもよい。いくつかの実施形態では、フレームは、電解質管理システム 8 3 2 の一部分を含んでもよい。電解質管理システムは、フレーム内で一体的に形成されてもよい。フレームの層が垂直に積み重ねられたときに、電解質管理システムの複数部分は、垂直に整合させられ、電解質が層内のセル 8 3 4 に分配されることを可能にし得る。

【0 3 2 6】

セル 8 3 4 は、フレーム 8 3 0 によって包囲され、電極 8 2 8 によって支持されるものとして形成されてもよい。好ましい実施形態では、セルの底部分を形成する電極の表面は、金属電極であってもよい。電解質は、セルに流入し、電極によって支持され、フレームによって含有されてもよい。電解質の任意の溢流は、電解質管理システム 8 3 2 に流入してもよく、下層のセルに分配されてもよく、または下部タンク 8 2 2 まで流れてもよい。

10

【0 3 2 7】

図 8 C は、バッテリーシステムの中の複数のバッテリーモジュールを示す。いくつかの実施形態では、バッテリーシステムは、床 8 4 0 または基礎、あるいは 1 つ以上の壁 8 4 2 または被覆を含み得る、筐体を含んでもよい。前述のように、いくつかの実施形態では、筐体は、運送用コンテナ等の標準コンテナであってもよい。

【0 3 2 8】

バッテリーシステムは、電解質管理システムを含んでもよい。いくつかの実施形態では、電解質管理システムは、蒸発が起るときに一貫した電解質混合を確保するように、システム内の電解質の循環、あるいは貯水または給水を支援し得る、1 つ以上のタンク 8 4 4 a、8 4 4 b を含んでもよい。これらのタンクは、システム内の電解質を濾過することを支援し、または添加剤をシステム内の電解質に提供することを支援してもよい。いくつかの実施形態では、1 つ以上のポンプ、弁、あるいは陽圧源または陰圧源等の圧力差が、電解質システム内で使用されてもよく、それにより、電解質循環を支援する。いくつかの実施形態では、タンクは、システムからの入口および／または出口を有してもよい。入口および／または出口は、廃棄物または濾過された物質を除去する、添加剤を提供する、ガスまたは過剰な流体を放出する、またはシステムの中へ新たな流体を提供するために使用されてもよい。いくつかの実施形態では、1 つ以上の電解質伝導部材 8 4 6 が、バッテリーシステム内で提供されてもよい。電解質伝導部材は、直接的に、またはマニホールドを介して、タンクからスタックの上部タンクへ流体を輸送することが可能なパイプ、チャネル、または任意の他のアセンブリであってもよい。電解質伝導部材は、タンク 8 4 4 a、8 4 4 b から 1 つ以上のモジュール 8 5 0 へ電解質を移送してもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、モジュールの上部トレイまたはタンクへ移送されてもよい。いくつかの実施形態では、電解質伝導部材は、モジュールからタンク 8 4 4 a、8 4 4 b へ電解質を移送するために使用されてもよい。電解質伝導部材は、モジュールの底トレイまたはタンクからタンク 8 4 4 a、8 4 4 b へ電解質を移送されてもよい。

20

30

【0 3 2 9】

バッテリーシステムは、空気流アセンブリを含んでもよい。空気流アセンブリは、空気をバッテリーシステム内で循環させてもよい。いくつかの実施形態では、バッテリーシステムは、空気をモジュール内で流れさせてもよい。いくつかの実施形態では、空気流アセンブリは、空気をセル間の空気トンネルの中で流れさせてもよい。いくつかの実施形態では、1 つ以上の空気トンネルが、スタックの各層の間に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、空気流トンネルは、水平に配向されてもよい。いくつかの実施形態では、空気流トンネルは、実質的に水平に配向されてもよく、および／またはわずかな傾転（例えば、1 ～ 5 度）を有してもよい。空気流アセンブリは、ファン、ポンプ、陽圧源または陰圧源等の圧力差、あるいは空気を流れさせ得る任意の他のアセンブリを含んでもよい。いくつかの実施形態では、空気流アセンブリは、空気を 1 つ以上のモジュールのトンネル内で流れさせてもよい。いくつかの実施形態では、空気は、異なるモジュールのトンネルの間に流れてもよい。セルは、空気トンネルが隣接するセルおよび／または隣接するモジュールの間で連続的に形成され得るように、構成されてもよい。他の実施形態では、トンネルの途切れが、セルの間またはモジュールの間に発生してもよい。

40

50

【0330】

いくつかの実施形態では、バッテリーシステムはまた、1つ以上のインバータバンク848を含んでもよい。インバータバンクは、DCをAC電力に変換してもよい。

【0331】

図8Dは、複数のバッテリーモジュールを含む、バッテリーシステムの上面図を示す。前述のように、筐体がバッテリーシステムに対して提供されてもよい。筐体は、床860、および／または壁あるいは天井を含み得る被覆あるいはドア862を含んでもよい。1つ以上のタンク864、またはパイプ等の電解質伝導部材866が、提供されてもよい。電解質伝導部材は、タンクを1つ以上のモジュール870と流体的に接続してもよい。いくつかの実施形態では、各モジュールは、電解質伝導部材を介して、タンクに直接流体的に接続されてもよい。いくつかの他の実施形態では、1つ以上のモジュールは、他のモジュールを介してタンクに間接的に接続されてもよい。いくつかの実施形態では、電解質伝導部材は、モジュールの最上部において1つ以上のモジュールに接続されてもよい。電解質伝導部材は、電解質を1つ以上のモジュールの最上トレイに提供するように構成されてもよい。

10

【0332】

任意の数のモジュール870が、バッテリーシステム内に提供されてもよい。例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、またはそれ以上のモジュールが、バッテリーシステム内に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、バッテリーシステムは、1MW、6時間のエネルギー貯蔵コンテナであってもよい。他の実施形態では、バッテリーシステムは、100kW、200kW、300kW、500kW、700kW、1MW、2MW、3MW、5MW、7MW、10MW、15MW、20MW、30MW、またはそれ以上のシステムであってもよい。いくつかの実施形態では、バッテリーシステムは、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、6時間、7時間、8時間、9時間、10時間、11時間、12時間、13時間、14時間、15時間、またはそれ以上のシステムであってもよい。

20

【0333】

いくつかの実施形態では、標準モジュールについては、システムが500k~2MW、2~12MWH等の特徴を有してもよい、およびシステムが低い費用を有することが予測されるといった、特徴のうちの1つ以上が該当してもよい。そのような特徴は、一例のみとして提供される。それは、本発明を限定することを目的としていない。

30

【0334】

モジュールは、バッテリーシステム内に任意の構成を有してもよい。例えば、モジュールの1つ以上の横列および／または縦列が提供されてもよい。いくつかの実施形態では、モジュールのアレイが提供されてもよい。例えば、それぞれ12個のモジュールの2つの横列が提供されてもよい。

【0335】

いくつかの実施形態では、電解質伝導部材は、各モジュールを通り越し得る、パイプであってもよい。いくつかの実施形態では、パイプは、モジュールの最上部において各モジュールと流体的に連通してもよい。パイプは、電解質を各モジュールの上部トレイへ移送してもよい。いくつかの実施形態では、パイプは、真っ直ぐなパイプとして、モジュールの第1の横列を通り越し得る、次いで、真っ直ぐなパイプとして、モジュールの第2の横列の周囲で屈曲して方向転換し、それを通り越し得る。代替として、パイプは、任意の他の屈曲またはジグザグ構成を有してもよい。

40

【0336】

いくつかの実施形態では、バッテリーシステムはまた、1つ以上のインバータバンク868を含んでもよい。インバータバンクは、DCをAC電力に変換してもよい。

【0337】

図8Eは、空気流アセンブリを含む、バッテリーシステムの実施例を示す。バッテリーアセ

50

ンブリは、前端および後端を伴うコンテナを有してもよい。いくつかの実施形態では、コンテナは、熱的に絶縁され、および／または電氣的に絶縁されてもよい。いくつかの実施形態では、コンテナは、前述のもの、または冷凍コンテナ等の標準コンテナであってもよい。いくつかの実施形態では、コンテナは、約40フィートの長さであってもよい。

【0338】

1つ以上のモジュールは、コンテナ内に含有されてもよい。いくつかの実施形態では、最大で36個のモジュールが、コンテナ内に提供されてもよい。モジュールは、各横列が12個のモジュールを有する、モジュールの2つの横列が提供されるように、コンテナの中で配列されてもよい。したがって、バッテリーシステムは、深さが12個のモジュールおよび幅が2個のモジュールである、配列を有してもよい。いくつかの実施形態では、1800個のクアッドセルが、1つのモジュールにつき提供されてもよい。モジュールは、高さが120個のセルであってもよく（例えば、120の層または高さを有する）、1つの層または高さにつき15個のクアッドセルを有してもよい。いくつかの実施形態では、バッテリーシステムは、合計約50,000個のクアッドセルを有してもよい。

10

【0339】

図8Eは、空気流アセンブリの実施例を提供する。空気流アセンブリは、コンテナ内に提供されてもよい。コンテナの床Aは、Tバー、溝、チャネル、突出、隆起、または他の形状を含んでもよい。下部空気流マニホールドBが提供されてもよく、またはTフローリングがいくつかの冷凍コンテナで利用されてもよい。いくつかの実施形態では、下部マニホールドの中の空気は、横方向に流れてもよい。いくつかの実施形態では、空気は、空気流アセンブリの中央通路Cに向かって流れてもよい。いくつかの実施形態では、空気は、中央通路の中で上昇してもよい。1つ以上の空気トンネルDが、1つ以上のモジュールに対して提供されてもよい。空気トンネルは、水平配向を有してもよい。空気トンネルは、セルのセントロードの一部として提供されてもよい。空気は、中央通路から、セルの間で横方向に空気を送る1つ以上の空気トンネルの中へ流れてもよい。

20

【0340】

空気トンネルDから、空気は、周辺通路Eへ横方向に流れてもよい。1つ以上の周辺通路が提供されてもよい。いくつかの実施形態では、2つの周辺通路E、Fが提供されてもよい。空気は、周辺通路に沿って上昇してもよい。周辺通路は、モジュールKとコンテナ壁Iとの間に提供されてもよい。いくつかのファンあるいは空気循環または排除システムの実施形態では、上部空気マニホールドHには、上部空気マニホールドケーシングGが提供されてもよい。上部空気マニホールドは、周辺通路から空気を受け取りてもよい。いくつかの実施形態では、空気が中央通路から上部空気マニホールドの中へ直接上昇することを防止するように、遮断物Jが提供されてもよい。これは、空気のうちのいくらかを空気トンネルに流れさせてもよい。代替実施形態では、いくらかの空気が、中央通路から上部マニホールドの中へ上昇してもよい。いくつかの実施形態では、空気は、上部空気マニホールドに沿って縦方向に流れてもよい。例えば、空気は、利用領域を伴うコンテナの側面から、コンテナの他方の端へ流れてもよい。

30

【0341】

図8Fは、空気流アセンブリの付加的な図を提供する。空気流アセンブリは、コンテナ内に提供されてもよい。コンテナの床Aは、Tバー、溝、チャネル、突出、隆起、または他の形状を含んでもよい。空気は、床特徴の間で床の上に提供された空間に沿って流れてもよい。下部空気流通路またはトンネルBが提供されてもよい。いくつかの実施形態では、下部通路の中の空気は、横方向に流れてもよい。いくつかの実施形態では、空気は、空気流アセンブリの中央通路Cに向かって流れてもよい。いくつかの実施形態では、空気は、中央通路の中で上昇してもよい。1つ以上の空気トンネルDが、1つ以上のモジュールに対して提供されてもよい。空気トンネルは、水平配向を有してもよい。空気トンネルは、セルのセントロードの一部として提供されてもよい。空気は、中央通路から、セルの間で横方向に空気を送る1つ以上の空気トンネルの中へ流れてもよい。

40

【0342】

50

空気トンネルDから、空気は、周辺通路Eへ横方向に流れてもよい。1つ以上の周辺通路が提供されてもよい。いくつかの実施形態では、2つの周辺通路が提供されてもよい。空気は、周辺通路に沿って上昇してもよい。周辺通路は、モジュールとコンテナ壁Iとの間に提供されてもよい。いくつかの実施形態では、上部空気マニホールドJには、上部空気マニホールドケーシングが提供されてもよい。上部空気マニホールドは、周辺通路から空気を受け取りてもよい。いくつかの実施形態では、空気が中央通路から上部空気マニホールドの中へ直接上昇することを防止するように、遮断物Hが提供されてもよい。これは、空気のうちのいくらかを空気トンネルに流れさせてもよい。代替実施形態では、いくらかの空気が、中央通路から上部マニホールドの中へ上昇してもよい。いくつかの実施形態では、空気は、上部空気マニホールドに沿って縦方向に流れてもよい。例えば、空気は、利用領域を伴うコンテナの側面から、コンテナの他方の端へ流れてもよい。

10

【0343】

上部電解質供給タンクGが、モジュールの一部として提供されてもよい。下部電解質受け取りタンクFもまた、モジュールの一部として提供されてもよい。いくつかの実施形態では、コンテナIは、表面K上に静置してもよい。

【0344】

いくつかの実施形態では、供給空気は、床および下部マニホールドを通して提供される空気であってもよい。次いで、供給空気は、中央通路を通して上昇し、空気トンネルを通して流れてもよい。帰還空気は、周辺通路を通して上昇し、上部マニホールドを通して流れてもよい。本発明の代替実施形態では、空気は、他の方向に流れてもよい（例えば、上部マニホールドから供給されてもよく、反対方向に空気トンネルを通して流れてもよい）。

20

【0345】

図8Gは、空気流構成の代替実施例を示す。いくつかの実施形態では、空気は、コンテナに沿って縦方向に流れてもよく、横方向に分割される必要がない。空気は、コンテナに沿って縦方向に戻って循環させられてもさせられなくてもよい。

【0346】

いくつかの実施形態では、モジュールは、コンテナの床の上に配置されてもよい。いくつかの実施形態では、コンテナの床は、床Tバーを有してもよい。いくつかの実施形態では、床は、モジュールより下側に空間を提供しながらモジュールを支持し得る、1つ以上の溝、チャネル、スロット、突出、または隆起を有してもよい。いくつかの実施形態では、空気は、モジュールの下で空間内で流れてもよい。これは、温度調節に役立ち得る。

30

【0347】

いくつかの実施形態では、利用領域が、コンテナ内に、およびモジュールに隣接して提供されてもよい。例えば、モジュールは、6×7フィートの利用領域を提供するように、コンテナ内に位置付けられてもよい。いくつかの実施形態では、ユーザが、利用領域にアクセスすることができてもよい。ユーザは、利用領域の中のコンテナに進入することができてもよい。いくつかの実施形態では、利用領域は、コンテナの後端に提供されてもよい。

【0348】

40

いくつかの実施形態では、プレナムがコンテナ内に提供されてもよい。プレナムは、前端におけるコンテナの壁から突出してもよい。プレナムは、曲線状であってもよく、約半分上でモジュールと接触してもよい。いくつかの実施形態では、空気供給が、プレナムの一方の部分において提供されてもよく、空気取入口が、プレナムの他方の部分において提供されてもよい。例えば、空気供給が、プレナムの裏面において提供されてもよく、空気取入口が、プレナムの上部分において提供されてもよく、またはその逆も同様である。いくつかの実施形態では、空気供給は、冷たい処理された空気を含んでもよい。空気供給は、プレナムの供給側に提供されたモジュールを通して、第1の水平方向に流れてもよい。例えば、空気供給がプレナムの裏面上に提供される場合、空気は、モジュールの下半分を通して水平に第1の方向に流れてもよい。空気は、モジュールの1つ以上の空気トンネル

50

を通過して流れてもよい。

【0349】

空気がコンテナの他方の端における利用領域に到達したときに、空気は、モジュールの他方の部分へ進んでもよい。例えば、空気は、モジュールの上半分へ上昇し、プレナムの上部分に向かって戻り、第2の方向に流れてもよい。いくつかの実施形態では、第2の方向は、水平であってもよく、および／または第1の方向の反対側であってもよい。空気は、プレナムの上部分における帰還空気取入口に到達してもよい。プレナムは、コンテナの前端において提供されてもよい。代替として、空気は、再び循環させられる必要がなく、コンテナの利用領域側における取入口によって受け入れられてもよい。コンテナの利用領域側は、第1の空気供給へ戻って流れ得る、第2の空気供給を提供してもしなくてもよい。キャリアユニットもまた、コンテナの前端において提供されてもよい。キャリアユニットは、空気の取入れを受け入れてもよく、それを冷却してもよく、空気の温度を変化させ、および／または維持してもよく、空気をフィルタにかけてもよく、および／または空気の組成を変化させ、あるいは維持してもよい。

10

【0350】

X I I I . プラント構成の均衡

A . 電解質循環および処理システム

図4Aで以前に説明され、示されたように、いくつかの構成要素から成る電解質循環および処理システムが提供されてもよい。いくつかの実施形態では、プラント（空気および水／電解質管理システム）の別個の均衡が提供されてもよい。電解質循環および処理システムは、以下のうちの1つ以上を含んでもよい。

20

【0351】

a) 本システムに進入する前に任意の水を脱イオン化および／または濾過するデバイス

【0352】

b) 種々の塩および他の化学物質を導入し、脱イオン水と混合する化学タンク。これは、電解質の一部分を形成してもよい。

【0353】

c) バッテリ電解質を測定し、処理する、タンクまたは一連のタンク。

【0354】

d) バッテリシステムの全体を通して電解質を分配するポンプまたは一連のポンプ。

30

【0355】

e) 電解質の体積、温度、pHレベル、およびシステムの動作の他の尺度を測定および監視する、種々のセンサ。

【0356】

f) バッテリへ、およびバッテリから液体電解質を分配する、供給および帰還ライン。

【0357】

g) 液体電解質の流量を制御する、および制御ボックスから電気接続を制御する、種々のセンサおよび弁。

【0358】

図8Hは、コンテナ内のバッテリシステムの実施例を提供する。1つ以上のタンク（例えば、処理／貯蔵タンク、電解質タンク）が、提供されてもよく、流体コネクタおよび弁を介して1つ以上のモジュールに接続されてもよい。例えば、電解質は、マニホールドを通して提供され、次いで、電解質をシステム内のモジュールのうちのそれぞれに移送する、別個の流体コネクタの中へ個別に分割されてもよい。例えば、システム内のモジュールの各上部タンクは、マニホールドと流体連通してもよく、そこから流体を受け取りてもよい。いくつかの実施形態では、1つ以上のユーザインターフェースが提供されてもよい。

40

【0359】

いくつかの実施形態では、気密仕切りが、モジュールとコンテナの他の部分との間に提供されてもよい。例えば、オペレータまたは他のユーザがアクセスし得る、サービスまたは利用領域が提供されてもよい。例えば、オペレータまたは他のユーザが進入することが

50

できる、サービス通路が提供されてもよい。いくつかの実施形態では、サービスまたは利用領域は、タンク、ユーザインターフェース、または電子制御機器を含んでもよい。一実施例では、気密仕切りは、モジュールからサービスまたは利用領域を分離してもよい。

【0360】

B. 空気循環および調節システム

図8Aは、本発明の実施形態による、絶縁貨物コンテナおよびHVAC機械利用の実施例を示す。エネルギー貯蔵システムは、いくつかの構成要素から成る空気循環および調節システムを含んでもよい。図8Eは、空気循環システムの実施例を提供する。

【0361】

一連の空気流プレナムが、セルの間で空気流を均等に制御し、分配するように提供されてもよい。強制空気冷却は、特に良好な内部ヒートシンクおよびプレナム型エンクロージャ設計と併用されたときに、対流よりも効果的であり得る。加熱空気は、通気孔を通してエンクロージャ内に低温空気も引き込み得る、ファンまたは送風機によって、機器エンクロージャから除去されてもよい。冷却機器に応じて、エンクロージャを通して、少量から大量の空気を移動させることができる。

【0362】

いくつかの実施形態では、1つ以上の温度センサが提供されてもよい。温度センサによって検出される温度に基づいて、ファンまたは送風機は、空気流速を制御するように変化させられ、および／または維持されてもよい。バッテリーを通して空気を付勢する、ファンシステムが提供されてもよい。

【0363】

システムは、不要な汚染物質を濾過しながら酸素を導入するように、新鮮空気補給および濾過システムを含んでもよい。いくつかの実施形態では、周囲空気よりも高い酸素含有量を有することが望ましくあり得る。

【0364】

バッテリー筐体の内側の気温を測定および制御する、HVACシステムが提供されてもよい。

【0365】

システムはまた、バッテリー筐体内の空気を加湿または除湿する、湿度制御システムを含んでもよい。1つ以上の湿度センサが提供されてもよい。湿度制御システムは、湿度センサからの測定値に基づいて、空気の湿度を変化させ、および／または維持してもよい。

【0366】

いくつかの実施形態では、種々の他のシステムと通信する、一連のセンサが提供されてもよい。

【0367】

C. 電氣的接続性および管理

バッテリー内の電力潮流を促進し、バッテリーと配電網または他の電源との間で電力を分配する、電気システムが提供されてもよい。いくつかの実施形態では、電気システムは、バッテリーと配電網または他の電源あるいは電力シンクとの間に電力潮流を提供するかどうかを決定してもよい。電気システムは、バッテリーと電源または電力シンクとの間の電力潮流の方向および／または量を決定してもよい。

【0368】

D. 測定および制御システム

中央測定システムは、コンピュータ化制御システムにリンクされる種々のセンサから成ってもよい。いくつかの実施形態では、コンピュータ化制御システムは、1つ以上のプロセッサおよびメモリを含んでもよい。コンピュータ化制御システムは、種々のセンサから回収される測定値を収集してもよい。コンピュータ化制御システムは、測定値に基づいて1つ以上の計算を行ってもよい。任意のアルゴリズム、計算、または他のステップが、そのようなステップを行うためのコード、論理、命令を含み得る、有形コンピュータ可読媒体を使用して実装されてもよい。そのようなコンピュータ可読媒体は、メモリの中に記憶

されてもよい。1つ以上のプロセッサが、そのようなメモリにアクセスし、その中のステップを実装してもよい。

【0369】

コンピュータ化制御システムは、種々の他の機械システムにリンクされてもよい。いくつかの実施形態では、コンピュータ化制御システムは、1つ以上の機械システムに措置を行うように命令してもよい。例えば、コンピュータ化制御システムは、ポンプに、より大量の電解質を最上トレイの中へ送出するように命令してもよい。コンピュータ化制御システムは、複数のモジュールの間の電解質の分配に影響を及ぼし得る、1つ以上の弁に命令してもよい。別の実施例では、コンピュータ化制御システムは、より遅い速度でファンを吹かせてもよい。いくつかの実施形態では、システムは、1つ以上のセンサから受信される測定値に基づいて、1つ以上の命令を発行してもよい。任意の命令が、有線接続を介して、または無線で、コントローラによって提供されてもよい。

10

【0370】

コンピュータ化制御システムは、電話および／または移動体通信ネットワークにリンクされてもよい。いくつかの実施形態では、コンピュータ化制御システムは、コンピュータ等の処理デバイスを含んでもよい。処理デバイス、または任意の特定の種類の処理デバイスの任意の議論は、パーソナルコンピュータ、サーバコンピュータ、あるいはラップトップコンピュータ、PalmベースのデバイスまたはWindows（登録商標）デバイス等の携帯情報端末（PDA）、携帯電話または（GPS等の）位置認識携帯電話等の電話、ネットワーク接続されたローミングデバイス等のローミングデバイス、無線Eメールデバイスまたはコンピュータネットワークと無線通信することが可能な他のデバイス等の無線デバイス、あるいはネットワーク上で通信し、電子トランザクションを取り扱い得る任意の他の種類のネットワークデバイスを含んでもよいが、それらに限定されない。いくつかの実施形態では、コンピュータ化制御システムは、複数のデバイスを含んでもよい。場合によっては、コンピュータ化制御システムは、クライアント・サーバアーキテクチャを含んでもよい。いくつかの実施形態では、処理デバイスは、特に、1つ以上のステップまたは計算を行うように、あるいは任意のアルゴリズムを行うようにプログラムされてもよい。コンピュータ化制御システムは、移動体通信ネットワーク、他の電話ネットワーク、ローカルエリアネットワーク（LAN）、または（インターネット等の）広域ネットワークを含むが、それらに限定されない、任意のネットワーク上で通信してもよい。任意の通信が、有線通信および／または無線通信を通して提供されてもよい。

20

30

【0371】

いくつかの実施形態では、ユーザがコンピュータ化制御システムと相互作用してもよい。ユーザは、コンピュータ化制御システムの遠隔にいてもよく、ネットワーク上でコンピュータ化制御システムと通信してもよい。代替として、ユーザは、コンピュータ化制御システムのユーザインターフェースにおいて局所的に接続されてもよい。

【0372】

E. 環境設置および筐体構成

概して、モジュール式バッテリーおよびそのシステムは、サイズ、体積、または規模によって制限されない。一般的な工業用キャビネット、コンテナ、建築物、および他の構造は、バッテリーおよびそのシステムを収容するように構成することができる。

40

【0373】

バッテリーおよびその支持システムは、移動および静止構成のために構成することができる。例えば、バッテリーおよびその支持システムは、例えば、建築物、運送用コンテナ、船、および自動車の中に提供することができる。

【0374】

XI V. 燃料電池構成

本発明のいくつかの実施形態によれば、他の場所で説明されるエネルギー貯蔵システムが、燃料電池構成で利用されてもよい。燃料電池構成では、各セルは、電解質の移送または注入のための供給入口および排出出口弁によって支援されてもよい。いくつかの実施形

50

態では、それは、重力ベースのフローバッテリーの電解質移送システムを利用してもよい。例えば、供給入口が、セルより上側に提供されてもよく、排出出口が、セルより下側に提供されてもよい。他の実施形態では、（クアッドまたは層等の）一群のセルが、供給入口および排出出口によって支持されてもよい。

【0375】

燃料電池構成は、遠隔の便利な移送または注入ポートを介して、使い果たした電解質を除去し、新たな電解質を追加する機構を提供してもよい。

【0376】

XV. 市場採用および適応シナリオ

本明細書の他の場所で議論される実施形態を含み得る、エネルギー貯蔵システムは、環境に優しい発電とともに有利に使用されてもよい。環境に優しい発電機の実施例は、風力ファーム、太陽光ファーム、または潮流ファームを含んでもよい。エネルギー貯蔵システムはまた、化石燃料蒸気発電機または原子力発電機等の従来の発電機とともに使用されてもよい。いくつかの実施形態では、エネルギー貯蔵システムは、発電機からのエネルギーを貯蔵してもよい。他の実施形態では、それは、発電機によって產生されるエネルギーを補完または転換することができてよい。

【0377】

エネルギー貯蔵システムは、配電で使用されてもよい。例えば、それは、地域電力利用、局所電力利用、遠隔貯蔵、および移動貯蔵とともに使用されてもよい。

【0378】

エネルギー貯蔵システムまた、電力貯蔵、管理、およびバックアップにおける用途を有してもよい。例えば、エネルギー貯蔵は、政府および軍事用途、商業および工業用途、共同体および施設用途、住宅および個人用途（燃料電池またはバッテリー）に使用されてもよい。いくつかの実施形態では、過剰なエネルギーは、エネルギー貯蔵システムの中に貯蔵され、必要なときに使用されてもよい。エネルギー貯蔵システムは、郊外変電所または都市基盤に位置するようにエネルギーの密度が高くてよい。

【0379】

輸送用途が、エネルギー貯蔵システムに対して提供されてもよい。例えば、エネルギー貯蔵システムは、機関車およびレールに電力供給するために使用されてもよい。エネルギー貯蔵システムはまた、（陸または水上の）貨物運送に使用されてもよい。エネルギー貯蔵システムはまた、大量輸送およびバス輸送に使用されてもよい。例えば、エネルギー貯蔵システムは、大量輸送車両上の燃料電池またはバッテリーとして提供されてもよい。同様に、エネルギー貯蔵システムは、自動車用途を有してもよく、自走車両用の燃料電池またはバッテリーとして提供されてもよい。おそらく、車両上のエネルギー貯蔵システムは、再充電可能であってもよい。

【0380】

XVI. 扁平な四角ピラミッドセル設計が充電電解質体積を補う

再充電可能亜鉛空気セルでは、電解質体積は、典型的には、一定のままではない。

【0381】

セル放電中に、亜鉛金属（比較的高い密度を伴う）が、より低い密度の亜鉛種に変換されるにつれて、電解質体積が増加し得る。セル充電中に、逆反応が起こり、電解質体積が減少し得る。電解質体積はまた、水の蒸発により減少し得る。

【0382】

電解質体積のこれらの変化は、セル性能に悪影響を及ぼす場合がある。電解質体積が低くなりすぎた場合、金属電極と空気接触電極との間にある伝導電解質が不十分な場合がある。これは、セル抵抗の増加を引き起こす場合があり、それは順に、セル性能に悪影響を及ぼし得る。同様に、電解質体積が過大に増加する場合、過剰な電解質は、空気接触電極の細孔の中へ付勢され得る。空気接触電極の細孔に浸透して氾濫する電解質は、酸素ガスが細孔の内側で容易に拡散すること（および電気化学的に還元されること）を防止する。加えて、増加した電解質体積は、空気接触電極に圧力を印加することができ、電極の機械

的劣化を引き起こし得る。これは、セル性能を劣化させる。

【0383】

動作する完全バッテリスタックの中のこれらの常に変化する電解質体積を制御することは、電解質体積の変化を自動的に補い得る、フィードバック機構を有することによって、達成され得る。付加的な電解質がセルによって必要とされるときに（例えば、電解質液面が減少するときのセル充電中に）、電解質は、貯留部から個々のセルの中へゆっくりと滴下することが許容されてもよい。セル放電中に、電解質体積が膨張するにつれて、セル内の過剰な電解質は、溢流ポートを介して貯蔵のために貯留部に送達されてもよい。

【0384】

前述の実施形態は、4つの水平に位置付けられたセルが交わる接合点に位置する、充填ポートおよび退出ポートを組み込む、4セル水平設計を含んでもよい。この中空充填／退出ポートは、必要に応じて、個々のセルの中へ、および個々のセルから外へ、電解質が滴下することを可能にしてもよい。いくつかのこれらの4セルアセンブリが相互の上に積み重ねられる際に、4セルアセンブリの上側の充填／退出ポートは、下部4セルアセンブリより正確に上側に位置付けられてもよい。このようにして、いくつかの垂直に積み重ねられた4セルアセンブリは、共通貯留部に接続される共通充填／退出ポートを共有してもよい。

【0385】

別の水平4セル設計が、本発明の別の実施形態に従って提供されてもよい。水平設計は、このアセンブリの中の各セルが、充填／退出ポートに向かって（片側のみで）上向きにわずかに傾斜している（傾転される）ように、4セルアセンブリを組み立てることを伴ってもよい。これは、ガスがより容易に漏出することを可能にすることによって、ガス発生を物理的に補ってもよい。

【0386】

図10は、水平アセンブリの中の4つのセル（セル1、セル2、セル3、セル4）の上の（見下ろす）上面図を図示する。セルは、共通充填および退出ポート（Oによって示される）を共有するように位置付けられてもよい。各個別セルの角は、Oに向かってわずかに上向きに傾転される。したがって、Oから最も遠い各個別セルの角は、下向きに傾転されてもよい。

【0387】

この設計を視覚化する別の方法は、四角ピラミッドとして位置付けられる4つの個々のセルを想像することとなる（ピラミッドの頂点は、4つのセルが交わる点となる）が、典型的なピラミッドの場合のような鋭い上向きの傾斜面の代わりに、このピラミッドは、傾転角が水平からわずか1～5度になるまで平らにされた。4セルアセンブリの中の各個別セルの傾転角は、0.25度以下、0.5度以下、0.75度以下、1度以下、2度以下、3度以下、4度以下、5度以下、6度以下、7度以下、または10度以下を含むが、それらに限定される任意の値を有してもよい。好ましくは、各セルが同じ角度で傾転されてもよい一方で、他の実施形態では、個々のセルは種々の角度で傾転されてもよい。この扁平な四角ピラミッド設計は、放電／充電サイクル中の電解質管理およびガス発生に役立つことを目的としている。

【0388】

これは、図11Bの側面図に示されている。ここで、スタックアセンブリの中のセル1150a、1150b、1150cのうちのそれぞれは、充填ポートに向かって水平から上向きにわずかに傾転されてもよい。いくつかの実施形態では、約1.5度の傾転が提供されてもよい。上部水タンク1152は、1つ以上の排水管1154を有してもよい。排水管は、制御された量の電解質が、上部水タンクから下側のセルへ流れることを可能にし得る。いくつかの実施形態では、3／4インチ内径の排水管が提供されてもよい。

【0389】

設計は、マニホールド1158内に1つ以上のスペーサ1156を含んでもよい。このマニホールドは、上部水タンクと下層のセルとの間に間隙を提供してもよい。いくつかの実施形態では、スペーサは、上部水タンクと個々のセルとの間の間隙を持続するのに役立つ

10

20

30

40

50

ち得る。いくつかの実施形態では、スぺーサは、セルと上部水タンクとの間に支持を提供してもよい。

【0390】

1つ以上の流れ制御特徴1166が、上部水タンクから下層のセルへ提供されている電解質の流速を制御してもよい。いくつかの実施形態では、流れ制御特徴は、突出してもよく、または垂直に整合させられてもよい。流れ制御特徴は、電解質を小さい滴に分解してもよい。いくつかの実施形態では、流れ制御特徴は、電気接続が上部水タンクの中の電解質といずれか1つの個別の下層のセルの中の電解質との間に形成されることを防いでもよい。流れ制御特徴からの滴は、下層のセルによって捕捉されてもよい。いくつかの実施形態では、下層のセルは、溢流部分を伴うポートを有してもよい。流れ制御特徴は、溢流部分を覆って垂直に整合させられてもよい。垂直に整合させられたセルのポートもまた、垂直に整合させられてもよい。いくつかの実施形態では、滴は、セルの電解質プール1160に流入してもよい。上部セルからの電解質は、下層のセルへ流れてもよい。いくつかの実施形態では、各セルは、下層のセルに提供されている電解質の速度も制御し得る、セル流れ制御特徴1164を有してもよい。セル流れ制御特徴は、電解質を滴に分解し、電気接続がセルの中の電解質と下層のセルの中の電解質との間で形成されることを防止してもよい。いくつかの実施形態では、流れ制御特徴は、上側および／または下側のセルの流れ制御特徴と実質的に垂直な一直線上にあってもよい。代替として、それらは、交互または他の配列を有してもよい。1つ以上の空気路1162が、セルの間に提供されてもよい。

【0391】

以前に議論されたように、個々のセルは、電解質を受け取るセルの部分が上向きに傾転されてもよいように、傾転されてもよい。電解質は、電解質を受け取るセルの部分から、セルの他方の端へ流れてもよい。

【0392】

わずかに傾転したセル配向は、セルがスタックに組み立てられるときに、いくつかの明確な利点を有する。第1の利点は、一定の再現可能なセル抵抗が、金属電極と空気接触電極との間で依然として維持されることである。これは、厳格な制御下で電解質抵抗を保つのに役立つ。

【0393】

第2の利点は、ガス気泡形成を管理することを伴う。セル充電サイクル中に、水が還元されている際に、酸素ガス気泡が必然的に生成される。この傾転電極設計は、これらの生成されたガス気泡が、電極の上部分に向かって容易に移動することを可能にし得、次いで、電極の角近傍で安全に放出され得る。ガス気泡を片側に容易に移動させることは、電解質の中に閉じ込められたガス気泡による、増加した電解質抵抗という潜在的問題を排除する。傾転設計は、ガス漏出を可能にし、フローバッテリー構成の中のスラリー流を促進するように、わずかに角度を成してもよい。

【0394】

第3の利点は、充電サイクル中に（電解質が貯留部から各個別セルに添加されるときに）、傾転セル設計が、添加した電解質が各個別セルに容易に進入し、それを充填することを可能にすることである。

【0395】

各セルの傾転角は、大きくある必要がない。個々のセルの傾転角が過度に急勾配に作られた場合、任意の添加した電解質がセルの底に向かって流れ、空気接触電極の下部分から氾濫することが明確である。

【0396】

好ましい傾転角は、水平からわずか1～5度の範囲内にあってもよい。これは、電解質が各セルの底の中で実質的に集まらないが、生成されるガス気泡が迂回させられ、アセンブリの最上開口部に向かって上昇し、容易に退出することができるように、十分に低くあり得る。

【0397】

図11Aは、本発明の実施形態によれば、エネルギー貯蔵システムの上面図を示す。いくつかの実施形態では、エネルギー貯蔵システムは、貫流セルのように機能してもよい。代替として、それは、貫流セルとして機能する必要がない。上部水タンクは、床1100を有してもよい。排水管1102が提供されてもよく、電解質が下側の1つ以上のセルへ流れることを可能にする。いくつかの実施形態では、1つ以上の流れ制御特徴1104が、下層のセルに移動する電解質の流速を制御するように提供されてもよい。いくつかの実施形態では、流れ制御特徴は、電解質を小滴に分解してもよい。いくつかの実施形態では、流れ制御特徴は、各下層のセルに対して提供されてもよい。例えば、4つの水平に配向されたセル（平面的なクアッドを形成する）が共通電解質管理システムを共有している場合、4つの流れ制御特徴が提供されてもよい。各流れ制御特徴は、各自の対応するセルを覆って突出してもよい。直接下側の層の中の下層のセルの数に対応してもしなくてもよい、任意の数の流れ制御特徴が提供されてもよい。例えば、1個、2個、3個、4個、5個、6個、7個、8個、9個、10個、またはそれ以上の流れ制御特徴が提供されてもよい。

10

【0398】

クアッドセルはまた、セルに向かって下向きに傾斜し得る、中央部分を有してもよい。中央部分上に落下し得る電解質は、下向きに下層のセルへ流れてもよい。いくつかの実施形態では、中央部分は、射出成形されてもよい。

【0399】

当技術分野で公知である、1つ以上の特徴、特性、構成要素、材料、またはステップは、本発明内に組み込まれてもよく、その逆も同様である。例えば、それらの全体で参照することにより本明細書に組み込まれる、米国特許第4,168,349号、米国特許第4,463,067号、米国特許第5,126,218号、米国特許第7,582,385号、米国特許第7,314,685号、米国特許第5,716,726号、米国特許第4,842,963号、米国特許第4,038,458号、米国特許第5,242,763号、米国特許第5,306,579号、米国特許第6,235,418号、米国特許公報第2006/0141340号、米国特許公報第2008/0096061号、PCT公報第WO 2007/144357号を参照されたい。

20

【0400】

XVI. 実施例

一実施例では、試験セルが提供されてもよい。図13は、本発明の実施形態による、経時的なセル電圧の実施例を示す。本システムが本明細書で説明されるように稼働することを実証するように、350000秒の試験時間が提供された。

30

【0401】

初期試験セルを用いて、安定した電圧範囲が生じた。セルの初期バージョンには物理的劣化がなかった。例えば、図13に示されるように、電圧は、350000秒にわたって比較的安定したままであった。大部分で、電圧は、0.9から2.1ボルトの間で循環した。

【0402】

先述の内容から、特定の実装が図示および説明されているが、種々の修正をそれに行うことができ、本明細書で検討されることを理解されたい。また、本発明が本明細書内で提供される具体的実施例によって限定されることは意図されない。本発明は、前述の明細書を参照して説明されているが、本明細書の好ましい実施形態の説明および図示は、限定的な意味で解釈されるように意図されていない。さらに、本発明の全ての側面は、種々の条件および変数に依存する、本明細書で説明される具体的描写、構成、または相対的割合に限定されないことを理解されたい。本発明の実施形態の形態および詳細の種々の修正が、当業者に明白となるであろう。したがって、本発明はまた、任意のそのような修正、変形例、および同等物も対象とするものであることが検討される。

40

【図 1】

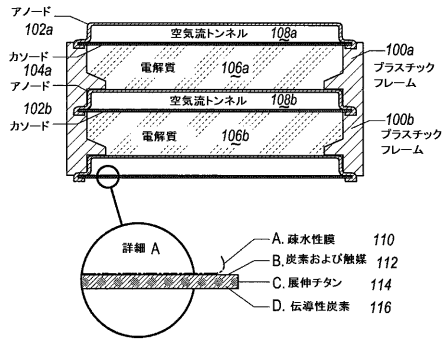


FIG. 1

【図 2】

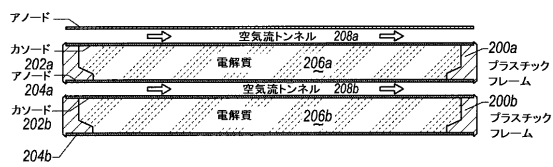


FIG. 2

【図 3】

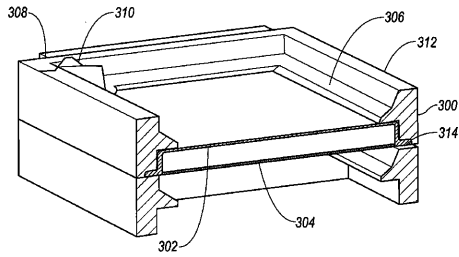


FIG. 3

【図 4 A】

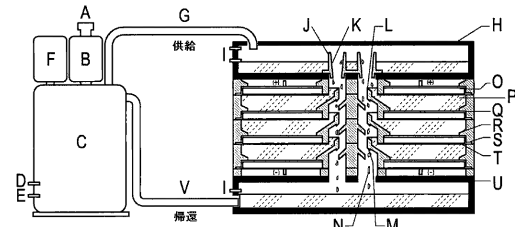


FIG. 4A

【図 4 B】

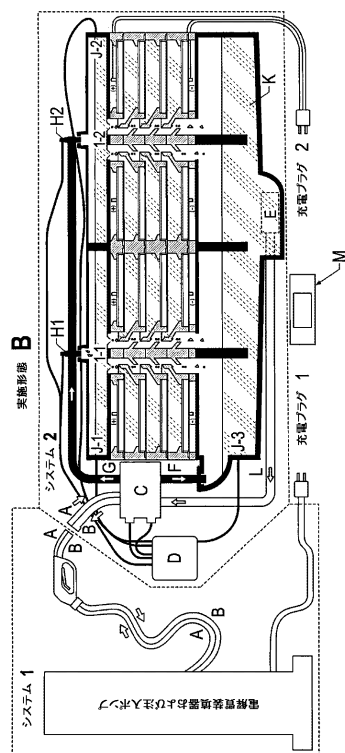


FIG. 4B

【図 5】

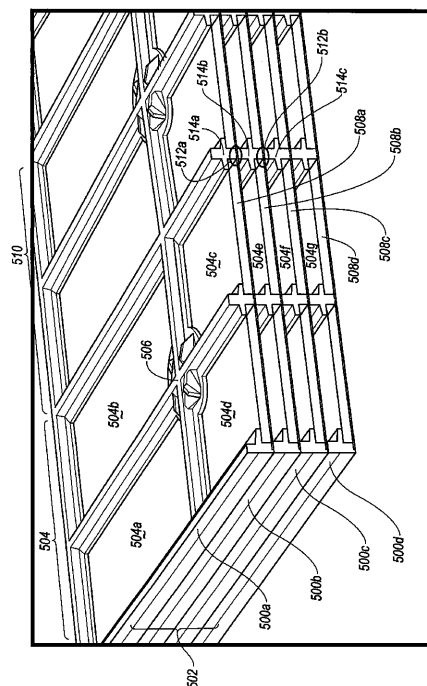


FIG. 5

【図 6】

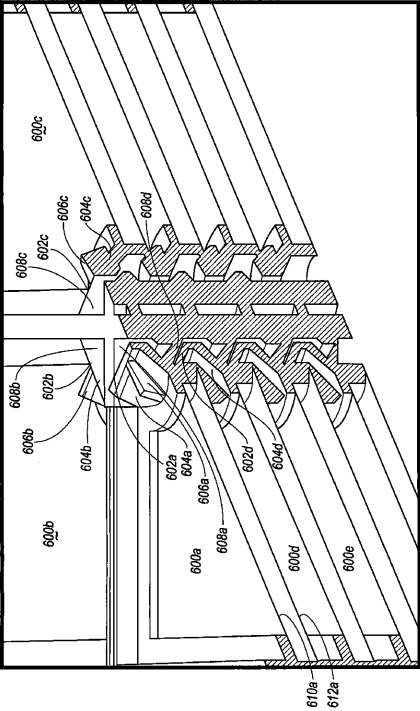


FIG. 6

【図 7】

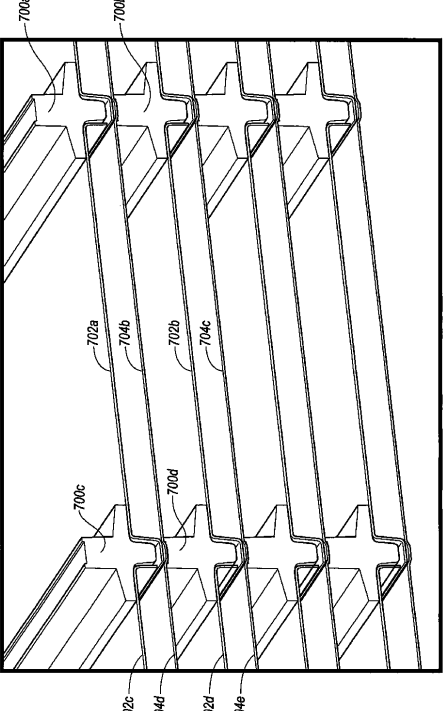


FIG. 7

【図 8 A】

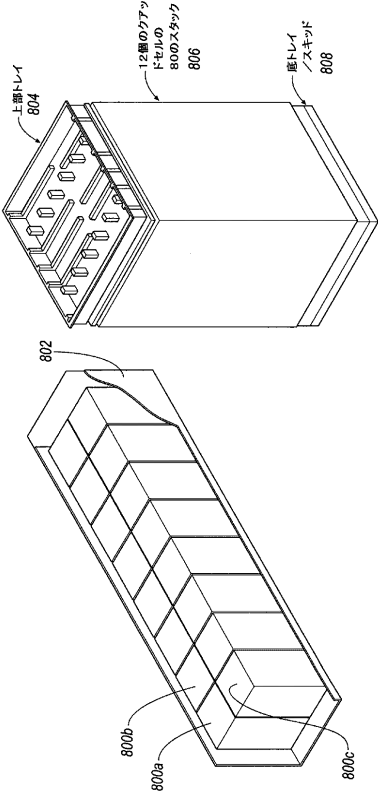


FIG. 8A

【図 8 B】

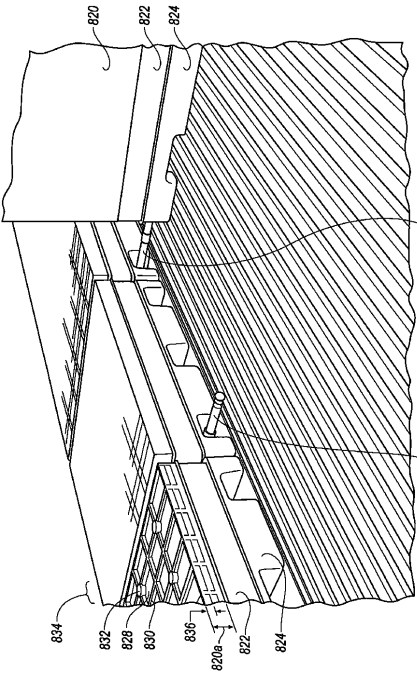
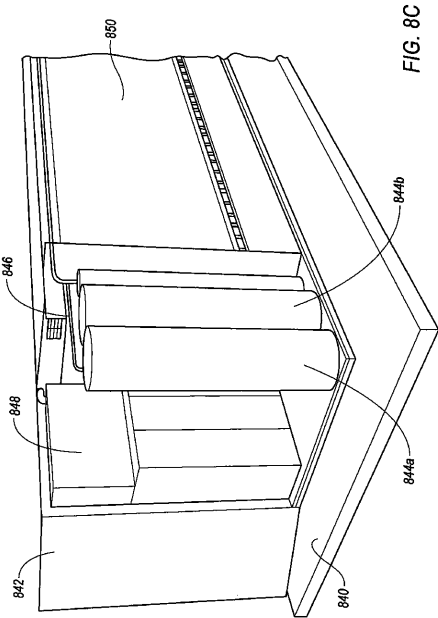
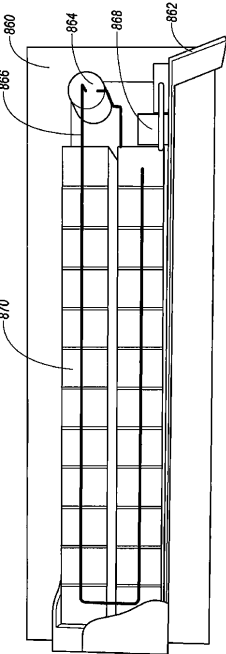


FIG. 8B

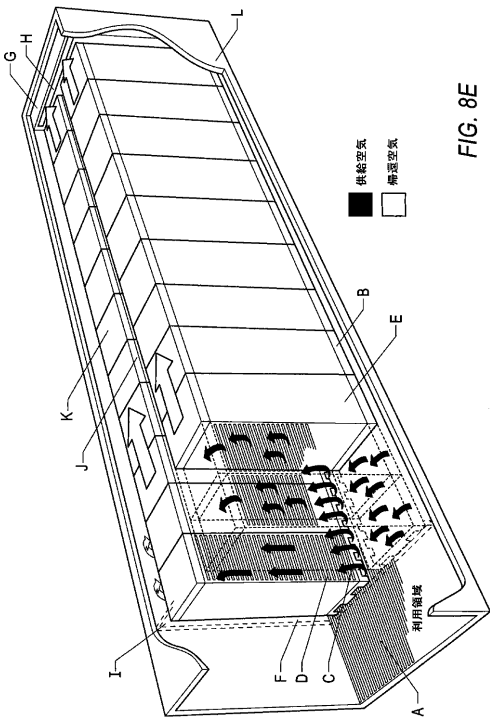
【図 8 C】



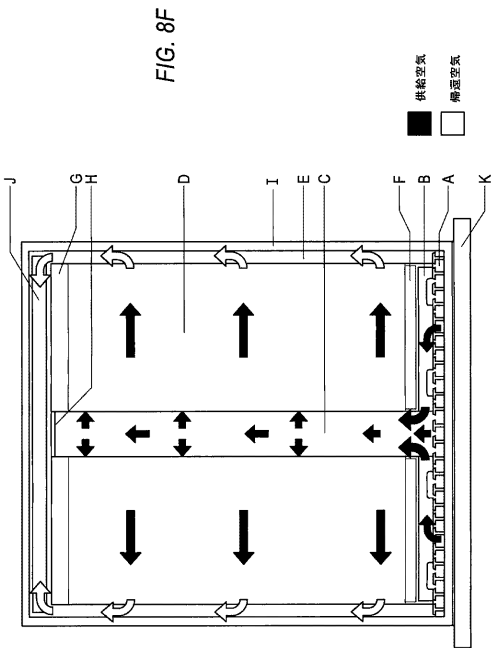
【図 8 D】



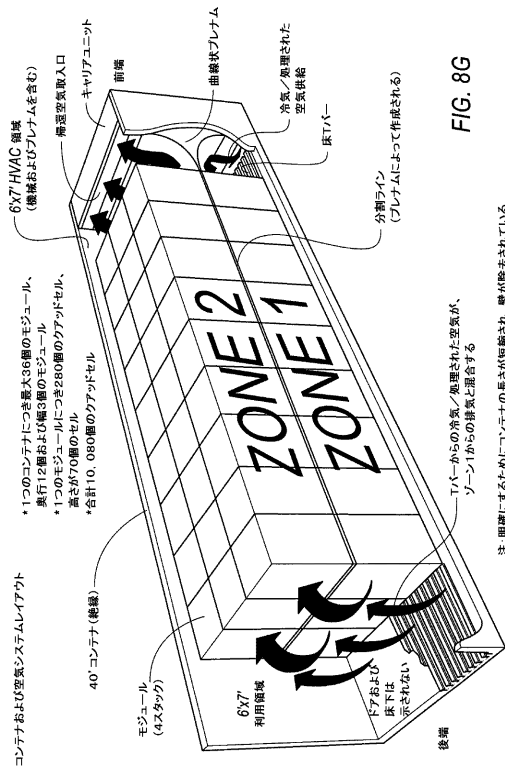
【図 8 E】



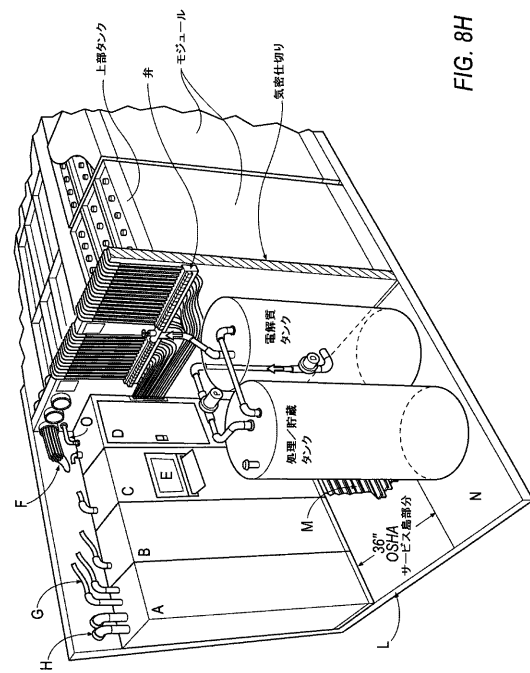
【図 8 F】



【図 8 G】



【図 8 H】



【図 9 A】

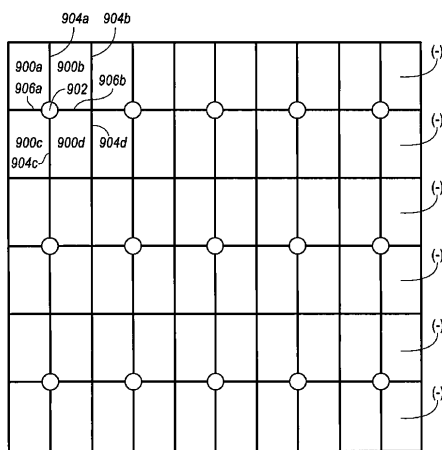
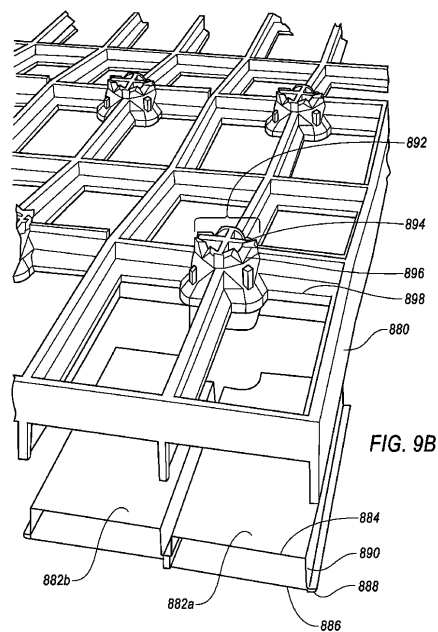


FIG. 9A

【图 9 B】



【図 10】

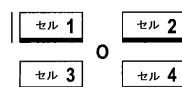


FIG. 10

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/96 B
- (74)代理人 230113332
弁護士 山本 健策
- (72)発明者 アメンドラ, スティーブン
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 8 0 4 0, イーストン, スタンプ ロード 1 5 4 0
- (72)発明者 バインダー, マイケル
アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 1 2 1 9, ブルックリン, 4 9 ストリート 1 4 5 5
- (72)発明者 ブラック, フィリップ ジェイ.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 7 2 3 3, マッコネルズバーグ, ウッドランド ドライ
ブ 3 2 8
- (72)発明者 シャープーゴールドマン, ステファニー
アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 8 8 1 6, イースト ブランズウィック, ウィンター
ベリー コート 8
- (72)発明者 ジョンソン, ロイス
アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 8 8 1 7, エジソン, ステート ルート 2 7 1 5
9 4
- (72)発明者 クンツ, マイケル
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 8 3 5 3, セーラーズバーグ, ルート 7 1 5 6 7 0
- (72)発明者 オスター, マイケル
アメリカ合衆国 ニュージャージー 0 7 7 0 1, レッド バンク, ナベシンク リバー ロ
ード 7 1 9
- (72)発明者 シューク, テシア
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 8 0 1 8, ベツレヘム, シャファー ストリート 2 1
0
- (72)発明者 ジョンソン, リーガン
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 7 3 2 0, フェアフィールド, フェアフィールド ステ
ーション レーン 2 8

審査官 井原 純

- (56)参考文献 特開2010-062073 (JP, A)
特開昭52-122844 (JP, A)
特開2011-146339 (JP, A)
米国特許出願公開第2010/0196768 (US, A1)
特開平04-223054 (JP, A)
特開平10-270097 (JP, A)
特開2010-176941 (JP, A)
特開2009-129736 (JP, A)
特開2003-178816 (JP, A)
国際公開第2007/072739 (WO, A1)
特開平04-229564 (JP, A)
特開2010-062041 (JP, A)
特開2009-289616 (JP, A)
特開2011-243364 (JP, A)
特開2004-311131 (JP, A)
特表平08-504998 (JP, A)

特開2010-176907 (JP, A)
特開2011-194328 (JP, A)
特表2013-532359 (JP, A)
特開2001-313093 (JP, A)
特表2004-537151 (JP, A)
国際公開第2004/082060 (WO, A1)
特表2008-544463 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 12/08
H01M 4/86
H01M 4/90
H01M 4/96