



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113519080 A

(43) 申请公布日 2021.10.19

(21) 申请号 201980092972.9

(22) 申请日 2019.12.24

(30) 优先权数据

62/785,619 2018.12.27 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.08.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/068473 2019.12.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/139881 EN 2020.07.02

(71) 申请人 劲量品牌有限责任公司

地址 美国密苏里州

(72) 发明人 I·波兹多尔 M·赛弗森

T·鲁布扎姆 K·施奈茨

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int.Cl.

H01M 6/04 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/52 (2006.01)

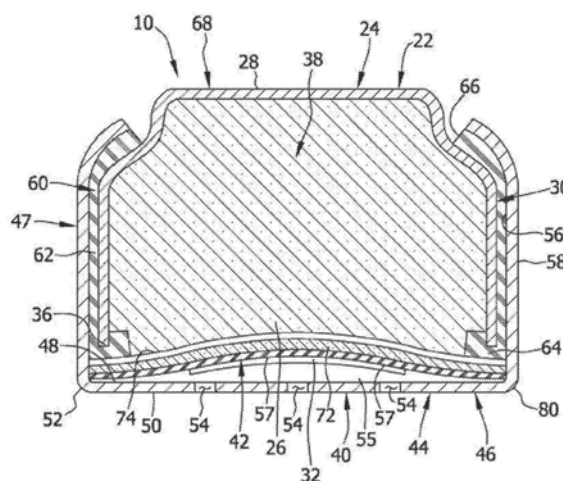
权利要求书4页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

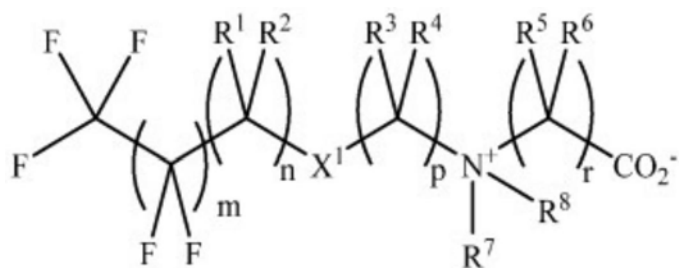
具有最小空气通道的金属-空气电池

(57) 摘要

本技术提供包括空气阴极、阳极、水性电解质和外壳的电池组，其中水性电解质包括两性表面活性剂，外壳包括一个或多个用于界定总的空隙空间面积（“通气面积”）的空气通道口，其中（1）该电池组是13号金属-空气电池组，并且由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.050mm^2 至约 0.115mm^2 ；或（2）该电池组是312号金属-空气电池组，并且由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.03mm^2 至约 0.08mm^2 。



1. 一种电池组,其包含空气阴极、阳极、水性电解质和外壳,其中:
 电池组是13号金属-空气电池组;
 外壳包含一个或多个用于界定通气面积的空气通道口;
 由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.050mm^2 至约 0.115mm^2 ;和
 水性电解质包含两性含氟表面活性剂。
2. 权利要求1的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.05mm^2 至约 0.10mm^2 。
3. 权利要求1的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.060mm^2 至约 0.950mm^2 。
4. 权利要求1的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.060mm^2 至约 0.085mm^2 。
5. 权利要求1的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.07mm^2 至约 0.09mm^2 。
6. 权利要求1的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.08mm^2 至约 0.085mm^2 。
7. 权利要求1的电池组,其中阳极包含锌。
8. 权利要求1的电池组,其还包含二氧化碳清除剂。
9. 权利要求8的电池组,其中二氧化碳清除剂包含氢氧化锂、氢氧化钙、过氧化锂、胺或橄榄石。
10. 权利要求8的电池组,其还包含空气扩散垫,并且空气扩散垫包含二氧化碳清除剂。
11. 权利要求8的电池组,其还包含外壳的内表面,所述内表面包含二氧化碳清除剂的涂层。
12. 权利要求8的电池组,其还包含由外壳和在电池组内的空气扩散层界定的储气室,并且二氧化碳清除剂作为粉末或膜沉积在储气室的表面上。
13. 权利要求1的电池组,其中两性含氟表面活性剂包含不能断裂成全氟辛酸的短链全氟取代基。
14. 权利要求1的电池组,其中两性含氟表面活性剂包含甜菜碱官能团。
15. 权利要求1的电池组,其中两性含氟表面活性剂包含式(I)化合物:



式(I)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地是氢、烷基、链烯基或环烷基;

X^1 是 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^a-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^a-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、或 $-\text{SO}_2\text{O}-$;

R^a 是H或烷基;

m和p各自独立地是0、1、2、3、4、5或6；和

n和r各自独立地是1、2、3、4或5。

16. 权利要求15的电池组，其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H；

R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基；

X^1 是 SO_2 或 $-SO_2NR^a$ ；

R^a 是H；

n是2或3；

p是2、3、4或5；

m是3、4、5或6；和

r是1。

17. 权利要求15的电池组，其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H；

R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基；

X^1 是 SO_2 ；

n和p是2；

m是4、5或6；和

r是1。

18. 权利要求1的电池组，其中水性电解质包含表面活性剂体系。

19. 权利要求18的电池组，其中表面活性剂体系包含两性含氟表面活性剂。

20. 权利要求19的电池组，其中表面活性剂体系包含 **CHEMGUARD®S-111**，

CHEMGUARD®S-500，**CAPSTONE®FS-50**，**CAPSTONE®FS-51**，**APFS-14**，

DYNAX DX3001，**ZONYL®FSK**，**ZONYL®FS-500**，或其中任何两种或更多种的组合。

21. 权利要求1-20中任一项的电池组，其中水性电解质还包含氢氧化锂。

22. 权利要求21的电池组，其中水性电解质包含约500ppm至约20,000ppm的氢氧化锂。

23. 一种电池组，其包含空气阴极、阳极、水性电解质和外壳，其中：

电池组是312号金属-空气电池组；

外壳包含一个或多个用于界定通气面积的空气通道口；

由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.03mm^2 至约 0.08mm^2 ；和

水性电解质包含两性含氟表面活性剂。

24. 权利要求23的电池组，其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.04mm^2 至约 0.07mm^2 。

25. 权利要求23的电池组，其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.04mm^2 至约 0.06mm^2 。

26. 权利要求23的电池组，其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.04mm^2 至约 0.05mm^2 。

27. 权利要求23的电池组，其中阳极包含锌。

28. 权利要求23的电池组，其还包含二氧化碳清除剂。

29. 权利要求28的电池组, 其中二氧化碳清除剂包含氢氧化锂、氢氧化钙、过氧化锂、胺或橄榄石。

30. 权利要求28的电池组, 其还包含空气扩散垫, 并且空气扩散垫包含二氧化碳清除剂。

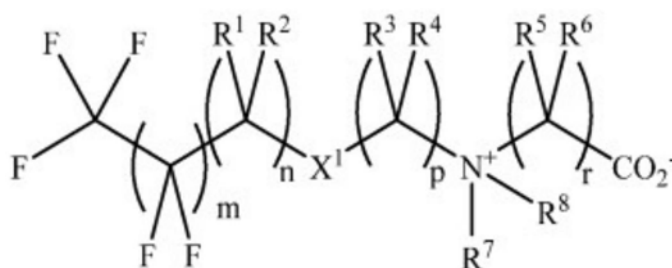
31. 权利要求28的电池组, 其还包含外壳的内表面, 所述内表面包含二氧化碳清除剂的涂层。

32. 权利要求28的电池组, 其还包含由外壳和在电池组内的空气扩散层界定的储气室, 并且二氧化碳清除剂作为粉末或膜沉积在储气室的表面上。

33. 权利要求23的电池组, 其中两性含氟表面活性剂包含不能断裂成全氟辛酸的短链全氟取代基。

34. 权利要求23的电池组, 其中两性含氟表面活性剂包含甜菜碱官能团。

35. 权利要求23的电池组, 其中两性含氟表面活性剂包含式(I)化合物:



式(I)

其中

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地是氢、烷基、链烯基或环烷基;

X^1 是 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(O)NR^a-$ 、 $-SO_2NR^a-$ 、 $-CO_2-$ 、或 $-SO_2O-$;

R^a 是H或烷基;

m和p各自独立地是0、1、2、3、4、5或6; 和

n和r各自独立地是1、2、3、4或5。

36. 权利要求35的电池组, 其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H;

R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基;

X^1 是 SO_2 或 $-SO_2NR^a$;

R^a 是H;

n是2或3;

p是2、3、4或5;

m是3、4、5或6; 和

r是1。

37. 权利要求35的电池组, 其中:

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H;

R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基;

X^1 是 SO_2 ;

n和p是2;

m是4、5或6; 和

r是1。

38. 权利要求23的电池组,其中水性电解质包含表面活性剂体系。

39. 权利要求38的电池组,其中表面活性剂体系包含两性含氟表面活性剂。

40. 权利要求38的电池组,其中表面活性剂体系包含 **CHEMGUARD®** S-111, **CHEMGUARD®** S-500, **CAPSTONE®** FS-50, **CAPSTONE®** FS-51, APFS-14, DYNAX DX3001, **ZONYL®** FSK, **ZONYL®** FS-500,或其中任何两种或更多种的组合。

41. 权利要求23-40中任一项的电池组,其中水性电解质还包含氢氧化锂。

42. 权利要求41的电池组,其中水性电解质包含约500ppm至约20,000ppm的氢氧化锂。

具有最小空气通道的金属-空气电池

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年12月27日递交的美国临时申请No.62/785,619的权益和优先权,将其全部内容引入本文以为任何和所有目的提供参考。

[0003] 领域

[0004] 本技术总体涉及金属-空气电池组的领域及其用途。

[0005] 概述

[0006] 一方面,本技术提供电池组,其包括空气阴极、阳极、水性电解质和外壳,其中外壳包括一个或多个用于界定通气面积的空气通道口(access ports),并且水性电解质包含两性含氟表面活性剂和任选地包含氢氧化锂。当电池组是13号金属-空气电池组时,由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.050mm^2 至约 0.115mm^2 。当电池组是312号金属-空气电池组时,由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.03mm^2 至约 0.08mm^2 。

[0007] 附图简述

[0008] 图1是描绘示例性电化学电池的横截面示意图。

[0009] 图2是按照工作实施例使用本技术的13号电池实施方案相对于对比“标准”电池根据ANSI/IEC试验10/2mA在80%RH(相对湿度)下放电所得的容量数据的箱形图。

[0010] 图3是按照工作实施例使用本技术的312号电池实施方案相对于对比“标准”电池根据ANSI/IEC试验10/2mA在80%RH(相对湿度)下放电所得的容量数据的箱形图。

[0011] 图4是按照工作实施例使用本技术的312号电池实施方案相对于对比“标准”电池根据ANSI/IEC试验10/2mA在20%RH(相对湿度)下放电所得的容量数据的箱形图。

[0012] 图5是按照实施例在将 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流引入施加到使用三种不同电解质的金属-空气电池的阴极时的相对于纯锌参比物的电位图。

[0013] 详细描述

[0014] 下面描述各种实施方案。应该指出,这些具体实施方案无意作为穷举性描述或作为对本文所述的更宽泛方面的限制。在特定实施方案中相关描述的一个方面不一定局限于该实施方案,并且可以用任何其它实施方案实施。

[0015] 本领域技术人员能理解本文使用的“约”的含义,并根据具体使用情况在一定程度上变化。如果本领域普通技术人员不清楚该术语的使用,考虑到其使用情境,“约”是指特定项的最多+或-10%-例如,“约10重量%”被理解为是指“9重量%至11重量%”。要理解的是,当“约”在一项之前时,该项应被解释为公开了“约”该项以及没有被“约”修饰的该项-例如“约10重量%”公开了“9重量%至11重量%”以及公开了“10重量%”。

[0016] 除非本文中另有说明或明显与上下文相悖,在描述要素的文本中(尤其在以下权利要求的文本中)使用的冠词“一个”和“一种”和“该”和类似指示词应被解释为涵盖单数和复数。除非另有说明,本文中的数值范围的列举仅旨在充当逐一提到落在该范围内的各单独数值的简写法,并且各单独数值就像在本文中逐一列举那样并入本说明书。除非本文中另有说明或明显与上下文相悖,本文中描述的所有方法可以按任何合适的顺序进行。除非另有说明,本文中提供的任何和所有实例或示例性措辞(如“例如”)仅仅用于更好地阐明实

施方案,并且对权利要求的范围没有限制作用。说明书中的措辞都不应被解释为指明任何未提出权利要求的要素是必不可少的。

[0017] 一般而言,“被取代的”表示在如下文定义的烷基、链烯基、炔基、芳基或醚基团(例如烷基)中所含的与氢原子连接的一个或多个键连被与非氢或非碳原子的键连代替。被取代的基团也包括这样的基团:其中一个或多个与氢或碳原子的键连被一个或多个与杂原子之间的键连代替,包括双键或三键。因此,除非另有说明,被取代的基团将被一个或多个取代基取代。在一些实施方案中,被取代的基团是被1、2、3、4、5或6个取代基取代的。取代基的例子包括以下基团:卤素(即F、Cl、Br和I);羟基;烷氧基、烯氧基、炔氧基、芳氧基、芳烷氧基、杂环基氧基和杂环基烷氧基;羰基(oxo);羧基;酯;氨基甲酸酯;肟;羟基胺;烷氧基胺;芳烷氧基胺;硫醇;硫化物;亚砷;砷;磺酰基;磺酰胺;胺;N-氧化物;肼;酰肼;脒;叠氮化物;酰胺;脲;脘;胍;烯胺;酰亚胺;异氰酸酯;异硫氰酸酯;氰酸酯;硫氰酸酯;亚胺;硝基;腈(即CN);等等。

[0018] 本文使用的“烷基”包括具有1至约20个碳原子的直链和支化烷基,其通常具有1-12个碳原子或在一些实施方案中具有1-8个碳原子。烷基可以是被取代或未取代的。直链烷基的例子包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基和正辛基。支化烷基的例子包括但不限于异丙基、仲丁基、叔丁基、新戊基和异戊基。代表性的被取代的烷基可以是被例如以下基团取代一次或多次:氨基、硫代、羟基、氰基、烷氧基和/或卤代基团,例如F、Cl、Br和I基团。本文使用的术语“卤代烷基”是具有一个或多个卤代基团的烷基。在一些实施方案中,卤代烷基表示全卤代烷基。

[0019] 环烷基是环状的烷基,例如但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。在一些实施方案中,环烷基具有3-8个环成员,其中在其它实施方案中,环碳原子的数目是在3至5、6或7的范围内。环烷基可以是被取代的或未取代的。环烷基也包括多环的环烷基,例如但不限于降冰片基、金刚烷基、龙脑基、埃烯基、异埃烯基和皆烯基,以及稠合环,例如但不限于十氢化萘基等。环烷基也包括被如上定义的直链和支化烷基取代的环。代表性的被取代的环烷基可以是单取代或被多于一次取代的,例如但不限于:2,2-、2,3-、2,4-、2,5-或2,6-二取代的环己基,或单取代、二取代或三取代的降冰片基或环庚基,其可以被例如烷基、烷氧基、氨基、硫代、羟基、氰基和/或卤代基团取代。

[0020] 链烯基是直链、支化或环状的具有2至约20个碳原子且还包括至少一个双键的烷基。在一些实施方案中,链烯基具有1-12个碳原子,或通常具有1-8个碳原子。链烯基可以是被取代的或未取代的。链烯基包括例如乙烯基,丙烯基,2-丁烯基,3-丁烯基,异丁烯基,环己烯基,环戊烯基,环己二烯基,丁二烯基,戊二烯基,以及己二烯基。链烯基可以按照与烷基相似的方式被取代。二价链烯基,即具有两个连接点的链烯基,包括、但不限于CH-CH=CH₂, C=CH₂, 或C=CHCH₃。

[0021] 术语“烷氧基”表示羟基(OH),其中H已经被本文定义的具有1-12个碳原子的烷基取代。在一些实施方案中,烷氧基包含1-7或1-4个碳原子。烷氧基可以例如是甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,正丁氧基,仲丁氧基,叔丁氧基,戊氧基,异戊氧基,3-甲基丁氧基,2,2-二甲基丙氧基,正己氧基,2-甲基戊氧基,2,2-二甲基丁氧基,2,3-二甲基丁氧基,正庚氧基,2-甲基己氧基,2,2-二甲基戊氧基,2,3-二甲基戊氧基,环丙氧基,环丁氧基,环戊基氧基,环己基氧基,环庚基氧基,1-甲基环丙氧基等等。在一些实施方案中,烷氧基包含0-C₁-

C₆-烷基。在其它实施方案中,烷氧基包含O-C₁-C₄-烷基。

[0022] 本文使用的术语“胺”(或“氨基”)表示-NR¹⁰⁰R¹⁰¹基团,其中R¹⁰⁰和R¹⁰¹独立地是氢,或是如本文定义的被取代或未取代的烷基、链烯基、炔基、环烷基、芳基、芳烷基、杂环烷基或杂环基。在一些实施方案中,胺是烷基氨基,二烷基氨基,芳基氨基,或烷基芳基氨基。在其它实施方案中,胺是NH₂,甲基氨基,二甲基氨基,乙基氨基,二乙基氨基,丙基氨基,异丙基氨基,苯基氨基,或苄基氨基。

[0023] 本文使用的术语“卤素”或“卤代”表示溴、氯、氟或碘。在一些实施方案中,卤素是氟。在其它实施方案中,卤素是氯或溴。

[0024] 本文使用的术语“羟基”可以表示-OH或其离子形式,-O⁻。

[0025] 本文使用的术语“腈”或“氰基”表示-CN基团。

[0026] 本文使用的术语“硫代”表示-S-基团,或醚,其中氧被硫代替。

[0027] 本文使用的术语“两性含氟表面活性剂”表示包含以下基团的含氟表面活性剂:

[0028] 至少一个阳离子性基团和/或能被质子化成阳离子性基团的基团,例如伯、仲、叔和/或季胺基团;和

[0029] 至少一个阴离子性基团和/或能脱质子化成阴离子性基团的基团,例如羧基、磺酸基团、磷酸根基团、膦酸根基团,其是任何一种或多种的盐。

[0030] 本文使用的术语“甜菜碱官能团”表示中性化合物,其具有带正电荷的阳离子性官能团和带负电荷的官能团。在一些实施方案中,阳离子性官能团可以是季铵或**磷**阳离子,其不含氢原子。在一些实施方案中,带负电荷的官能团可以是羧酸根基团。

[0031] 本文使用的术语“短链全氟取代基”表示C₁-C₇全氟取代基。

[0032] 本文使用的术语“锌阳极”表示包含锌作为阳极活性材料的阳极。

[0033] 除非另有说明,本文使用的术语“ppm”表示以重量计的份数/每百万份。

[0034] 现在发现,通过在具有限定空气通道的电池外壳中组合使用含有氟化两性表面活性剂和氢氧化锂的电解质,可以出人意料地改进在金属-空气电化学电池中的氧利用率。发现电解质配制剂能提高闭合电池电压,且同时允许降低在给定引入电流的情况下电池所需的氧浓度,并同时保持所期望的闭合电路电压。这种在氧利用率方面的较高效率以及较高的电池电压使得能使用通向电池外部的较小的通气面积,减少对水分和CO₂有害影响的暴露。这改进了在低和高湿度条件下以及在具有较高CO₂浓度的环境中的性能。

[0035] 本文描述设计由两性含氟表面活性剂组成的高电压阳极配制剂与电池的组合,从而将电池极限电流降低到尽可能低的水平,同时仍然满足排干率的使用要求。本技术提供一种电池组,其包括空气阴极、阳极、水性电解质和外壳,其中水性电解质包含两性表面活性剂,并且外壳包括一个或多个用于界定总的空隙空间面积(“通气面积”)的空气通道口,其中:

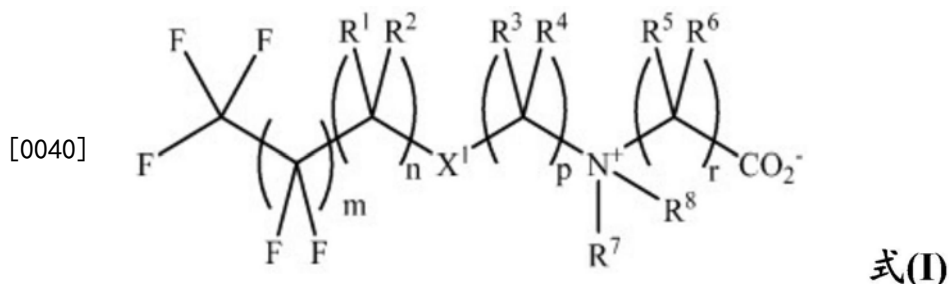
[0036] (1) 电池组是13号金属-空气电池组,并且由所有空气通道口界定的总通气面积是约0.050mm²至约0.115mm²;或

[0037] (2) 电池组是312号金属-空气电池组,并且由所有空气通道口界定的总通气面积是约0.03mm²至约0.08mm²,在本文所述的任何实施方案中,电解质可以包括氢氧化锂(LiOH),如下文所详述。

[0038] 根据本文所述的惊人发现,当在本发明电池组的电解质中使用两性含氟表面活性

剂时,出人意料地发现由空气通道口界定的最小所需总通气面积是十分低的。例如在本发明的改进的电池组中,312号电池的总通气面积可以是 0.0498mm^2 ,这与标准/常规尺寸 0.1329mm^2 相比减少了63%。作为另一个例子,在本发明的改进的电池组中,13号电池的总通气面积可以是 0.0845mm^2 ,这与标准/常规尺寸 0.1537mm^2 相比减少了45%。不受限于任何理论,认为通过高电压和更有效的电解质配制剂(即,包含两性含氟表面活性剂和任选地包含LiOH)可以减少通气面积,其中两性含氟表面活性剂可以帮助减少电压抑制且同时保持充气可靠性,并且在阳极中各组分的组合可以提供在电池电压和电池性能方面的显著改进效果。

[0039] 在本文所述的任何实施方案中,两性含氟表面活性剂可以包含短链全氟取代基,其不能断裂成全氟辛酸。在本文所述的任何实施方案中,两性含氟表面活性剂可以包含甜菜碱官能团。例如,两性含氟表面活性剂可以由式(I)化合物表示:



[0041] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地是氢、烷基、链烯基或环烷基； X^1 是-C(0)-, $-SO_2-$, $-C(0)NR^a-$, $-SO_2NR^a-$, $-CO_2-$, 或 $-SO_2O-$; R^a 是H或烷基；m和p各自独立地是0、1、2、3、4、5或6；并且n和r各自独立地是1、2、3、4或5。在一些实施方案中， R^1 - R^6 是H， R^7 和 R^8 是 C_1 - C_4 烷基，n和p是2，m是4、5或6， X^1 是 SO_2 ；并且r是1。

[0042] 在本文所述的任何实施方案中,两性含氟表面活性剂可以约200ppm至约20,000ppm的量存在于电解质中。因此,在本文所述的任何实施方案中,电解质中的两性含氟表面活性剂的含量可以是约500ppm,约600ppm,约700ppm,约800ppm,约900ppm,约1,000ppm,约2,000ppm,约3,000ppm,约4,000ppm,约5,000ppm,约6,000ppm,约7,000ppm,约8,000ppm,约9,000ppm,约10,000ppm,约11,000ppm,约12,000ppm,约13,000ppm,约14,000ppm,约15,000ppm,约16,000ppm,约17,000ppm,约18,000ppm,约19,000ppm,约20,000ppm,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,在本文所述的任何实施方案中,两性含氟表面活性剂在电解质中的存在量可以是约2000ppm至约15000ppm或约3000ppm至约12000ppm。作为另一个例子,在本文所述的任何实施方案中,在电解质中的两性含氟表面活性剂浓度可以是约4000ppm。

[0043] 电池组可以根据金属-空气电池组的电池设计来配置或与所述电池设计一致,例如锌/氧化银电池组、锌/二氧化锰电池组等。例如,电池组可以设计成适合用于金属-空气纽扣电池的规格。另外,电池组的形状可以使得阳极保持处于略平坦或盘状的位置。

[0044] 在下文中,参考图1进行描述以帮助理解,但是并不限制包括关于本发明金属-空气电池组所述的特征。但是,在本文所述的任何实施方案中,本发明的电池组可以如图1所示。图1显示在电池组的电池10中,负极含有阳极罐组装体22,其具有包括电化学反应活性阳极26的阳极罐24,以及绝缘垫片60。阳极罐24具有底壁28和周向下悬(circumferential downwardly-depending)的侧壁30。侧壁30终止于周边的罐脚36。底壁和侧壁30整体上界定

在阳极罐24内的阳极空隙38,在该空隙中容纳阳极26。

[0045] 阳极罐24可以包括铜合金,其包含铜和金属例如铝、硅、钴、锡、铬、锌和其中任何两种或更多种的混合物。例如,在本文所述的任何实施方案中,整个阳极罐24可以包括铜合金。

[0046] 阴极42包含从隔膜74下方到阴极罐44的区域。所述阴极42区域包括多孔扩散层57、纤维素空气扩散层和阴极活性层72。阴极罐44具有底部46和周向直立的侧壁47。底部46具有总体平坦的内表面48,总体平坦的外表面50,以及在平坦外表面50上界定的外边缘52。多个空气通道口54贯穿阴极罐44的底部46,由此提供使氧气穿过底部46进入相邻的阴极罐组装体40的路径。储气室55将阴极罐组装体40与底部46和相应的空气通道口54隔开。多孔扩散层57和纤维素空气扩散层32填充储气室55。阴极罐的侧壁47具有内表面56和外表面58。

[0047] 如上所述,空气通道口54界定了通气区域,氧气可以经过该区域进入电池,与锌形成伏打电池以产生电流。根据本文所述的惊人发现,当在本发明电池组的电解质中使用两性含氟表面活性剂时,惊人地发现由空气通道口54界定的总通气面积所需的最小值是很低的。如上所述,当金属-空气电池组是13号电池时,在外壳中的由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.05mm^2 至约 0.115mm^2 。因此,在本文所述的13号电池组的任何实施方案中,由所有空气通道口界定的总通气面积可以是约 0.05mm^2 至约 0.10mm^2 ,约 0.06mm^2 至约 0.095mm^2 ,约 0.06mm^2 至约 0.085mm^2 ,约 0.07mm^2 至约 0.09mm^2 ,或约 0.08mm^2 至约 0.085mm^2 。也如上文所述,当金属-空气电池组是312号电池时,在外壳中的由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.03mm^2 至约 0.08mm^2 。因此,在本文所述的312号电池的任何实施方案中,由所有空气通道口界定的总通气面积可以是约 0.04mm^2 至约 0.07mm^2 ,约 0.04mm^2 至约 0.06mm^2 ,或约 0.04mm^2 至约 0.05mm^2 。

[0048] 通过绝缘垫片60将阳极罐组装体22与阴极罐组装体40电隔绝。绝缘垫片60包括周边的侧壁62,所述侧壁62位于阴极罐的直立侧壁47和阳极罐的下悬侧壁30之间。绝缘垫片脚64通常位于阳极罐的罐脚36和阴极罐组装体40之间。绝缘垫片的顶部66是位于其中绝缘垫片60的侧壁62在与电池组顶部相邻处从侧壁30和47之间延伸出来的位置。

[0049] 因此,电池10的外表面68是由阳极罐24顶部的外表面、阴极罐44的侧壁47的外表面58、阴极罐44的底部的外表面50以及绝缘垫片60的顶部的这些部分来界定。

[0050] 绝缘垫片60具有至少两个主要功能。首先,绝缘垫片60用于封闭电池组10,从而防止阳极26和/或电解质在阳极罐30的侧壁外表面和阴极罐47的侧壁内表面56之间从电池泄漏。因此,绝缘垫片60必须具有足够的液体密封性能以防止这种泄漏。通常,此性能可以通过各种可弹性变形的热塑性聚合物材料实现。

[0051] 第二,绝缘垫片60提供电绝缘作用,由此防止在阳极罐24和阴极罐44之间的所有有效的直接电接触。因此,绝缘垫片60的侧壁62必须界定围绕在外表面和内表面56之间的整个电池边界,通常从侧壁47的顶部至侧壁30的底部,并提供电绝缘性能。相似地,绝缘垫片60的脚64必须界定围绕在侧壁30的脚部36、侧壁47下部和阴极罐组装体40的外周部分之间的整个电池边界,并提供电绝缘性能。优良的液体密封性能与优良电绝缘性能的组合是通常通过按照所需配置模制已知的电池级尼龙聚合物材料来实现。

[0052] 为了满足电绝缘要求,绝缘垫片60可以具有优良的介电绝缘性能,可以具有关于

侧壁62的最小厚度,并且可以不具有任何针孔或可能允许电流在侧壁30和47之间传输的其它缺陷。在常规的电化学电池中,绝缘垫片侧壁62的厚度一般是约200至约250微米。对于本发明电池而言,在使用与常规技术的较厚绝缘垫片相同的弹性可变形热塑性尼龙材料的情况下,薄到100微米的厚度是可接受的。

[0053] 根据要使用绝缘垫片的电池组的结构,对于一些电池而言可以选择中间厚度,例如150微米、140微米、127微米等。但是,在电池体积效率是需要考虑的推动性因素的情况下,优选的厚度是更小的,例如120微米或110微米至薄到100微米。因此,优选用于本发明电池10中的绝缘垫片60的厚度范围具有约100微米的下限值。

[0054] 在本文所述的任何实施方案中,多孔扩散层57可以是微孔的疏水性聚合物材料,例如具有约25至约100微米厚度的聚四氟乙烯 (PTFE) 膜,其允许空气通过,且通常不允许电池电解质透过。例如,多孔扩散层57是Teflon™。在本文所述的任何实施方案中,多孔扩散层57可以与空气通道口54组合用于有效地将氧气输送到阴极组装体的活性反应表面区域。

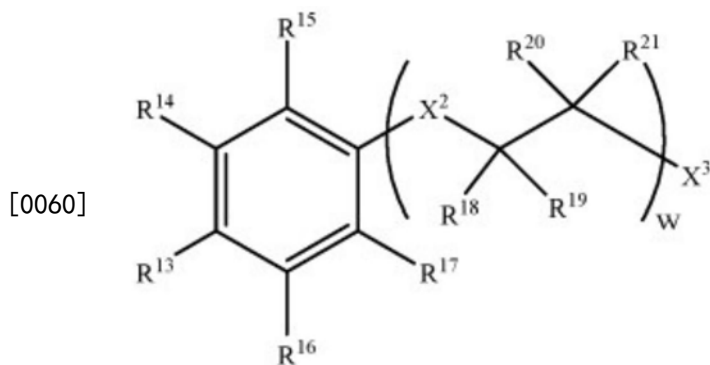
[0055] 纤维素空气扩散层32可以位于多孔扩散层57之下,并用作保护性的横向空气扩散层。具体而言,当电池被激活时,阳极罐组装体22向下压在隔膜74上,并且纤维素空气扩散层32有助于防止空气通道口54被完全覆盖。

[0056] 活性层72可以还包括连接基层,例如导电的织造镍线层(未显示),其能作为集流器与阴极罐交界。在本文所述的任何实施方案中,碳可以形成包围镍线导电层的基质。镍可以用于导电层,这是因为镍在锌空气电池的环境中显示极少腐蚀或不会腐蚀,以及因为镍是优异的电导体。在本文所述的任何实施方案中,在隔膜74和多孔扩散层57之间的阴极组装体的厚度可以是尽可能小的。

[0057] 用于本发明金属-空气电池组的水性电解质可以包含碱,例如氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)或其组合。本文所述任何实施方案的电解质可以包含表面活性剂体系,腐蚀抑制剂(例如氢氧化钡、聚苯胺、聚乙二醇、聚丙二醇和氢氧化锂中的一种或多种),胶凝剂(例如聚丙烯酸酯聚合物),气体抑制添加剂(例如氧化锌、氢氧化铝、LiOH和溴化钙中的一种或多种),氢氧化钾,氢氧化钠,氢氧化铯,硼酸,硼酸钠,硼酸钾,锡酸钠,锡酸钾,或其中任何两种或更多种的组合。

[0058] 表面活性剂体系可以包含至少一种两性含氟表面活性剂。例如,表面活性剂体系可以包含至少两种两性含氟表面活性剂。在本文所述的任何实施方案中,表面活性剂体系可以包含一种或多种两性含氟表面活性剂以及一种或多种以下试剂:腐蚀抑制剂(例如氢氧化钡、聚苯胺、聚乙二醇、聚丙二醇和氢氧化锂中的一种或多种),胶凝剂(例如聚丙烯酸酯聚合物),气体抑制添加剂(例如氧化锌、氢氧化铝、LiOH和溴化钙中的一种或多种),氢氧化钾,氢氧化钠,氢氧化铯,硼酸,硼酸钠,硼酸钾,锡酸钠,以及锡酸钾。在本文所述的任何实施方案中,表面活性剂体系可以是**CHEMGUARD® S-111**,**CHEMGUARD® S-500**,**CAPSTONE® FS-50**,**CAPSTONE® FS-51**,**APFS-14**,**DYNAX DX3001**,**ZONYL® FSK**,**ZONYL® FS-500**,或其中任何两种或更多种的组合。

[0059] 在本文任何实施方案中的电解质和/或表面活性剂体系可以包含额外的表面活性剂,例如己基二苯醚二磺酸,二亚乙基三胺,辛基苯氧基聚乙氧基乙醇,式(III)化合物,或任何其中两种或更多种的组合。式(III)化合物包括:



式(III);

[0061] 其中 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 各自独立地是氢、烷基、链烯基或环烷基； X^2 是O或S； X^3 是OH或SH；且 w 是5-50。在本文所述的任何实施方案中， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 可以各自是氢。在本文所述的任何实施方案中， X^2 可以是O。在本文所述的任何实施方案中， X^3 可以是OH。在本文所述的任何实施方案中， w 可以是5-15。在本文所述的任何实施方案中， w 可以是5-10。在本文所述的任何实施方案中， R^{13} 可以是 C_1 - C_{12} 烷基； R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 和 R^{21} 可以各自是氢； X^2 可以是O； X^3 可以是OH；且 w 可以是5-15。在本文所述的任何实施方案中， R^{13} 可以是辛基，且 w 可以是5-10。在另一个实施方案中， R^{13} 是1,1,3,3-四甲基丁基，且 w 是5-10。

[0062] 在本文任何实施方案中的电解质可以还包括己基二苯醚二磺酸作为己基二苯醚二磺酸表面活性剂体系的一部分。己基二苯醚二磺酸表面活性剂体系可以降低电压抑制。本文所述任何实施方案的己基二苯醚二磺酸表面活性剂体系可以具有约9.0至约10.0磅/加仑的密度，例如密度为约9.8磅/加仑。本文所述任何实施方案的己基二苯醚二磺酸表面活性剂体系可以具有小于约2.0的pH。己基二苯醚二磺酸可以具有在水中约50%的溶解度。

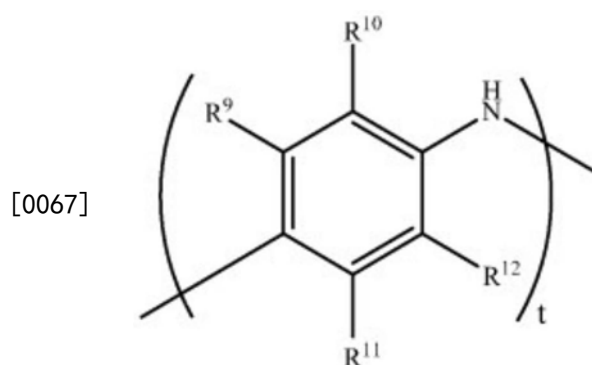
[0063] 本文所述任何实施方案的己基二苯醚二磺酸表面活性剂体系可以包括约70%至约75重量%的磺化苯，1,1'-氧基二-仲己基衍生物。在本文所述的任何实施方案中，己基二苯醚二磺酸表面活性剂体系可以包括约0%至约5%、或约2%至约4重量%的硫酸。本文所述任何实施方案的己基二苯醚二磺酸表面活性剂可以包括约20%至约30%、或约22%至约28重量%的水。在一个示例性实施方案中，己基二苯醚二磺酸表面活性剂是 **Calfax**[®] 6LA-70，其可以从Pilot Chemical Company获得(744East Kemper Road, Cincinnati, Ohio, 452412)，其中 **Calfax**[®] 6LA-70也可以在本文的其它实施方案中用作偶联剂和/或HLB改进剂。因此，术语“表面活性剂”不应以限制意义用于 **Calfax**[®] 6LA-70，而是描述例如己基二苯醚二磺酸和/或己基二苯醚二磺酸表面活性剂体系可能提供的多种功能之一。

[0064] 在本文所述的任何实施方案中，己基二苯醚二磺酸的存在量可以是约500ppm至约5,000ppm，例如约1,000ppm至约4,000ppm或约2,000ppm至约3,000ppm。因此，己基二苯醚二磺酸的存在量可以是约1,000ppm，约2,000ppm，约3,000ppm，约4,000ppm，或约5,000ppm，或在任何两个这些数值之间的任何范围(包括端点)。例如，己基二苯醚二磺酸的存在量可以是约3,000ppm；作为另一个例子，己基二苯醚二磺酸的存在量可以是约4,500ppm。

[0065] 本文所述任何实施方案的电解质可以还包含腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂可以用于帮助保持干净的锌表面，这进而提高电池电压和效率。腐蚀抑制剂和两性含氟表面活性剂都

可以提供在电池电压和电池性能方面的改进效果。腐蚀抑制剂可以改进电导率。腐蚀抑制剂在电解质中的存在量可以是约100ppm至约15,000ppm,例如约200ppm至约300ppm。在本文所述的任何实施方案中,腐蚀抑制剂的存在量可以是约150ppm,约200ppm,约250ppm,约300ppm,约350ppm,或在任何两个这些数值之间的任何范围(包括端点)。在本文所述的任何实施方案中,腐蚀抑制剂的存在量可以是约250ppm。仅仅关于腐蚀抑制剂所述的ppm量是在腐蚀抑制剂在室温下为液体时基于电解质的总重量计,或是在腐蚀抑制剂在室温下为固体时基于在阳极中的锌重量计。

[0066] 本发明任何实施方案的腐蚀抑制剂可以是芳族胺聚合物,氢氧化铟,聚苯胺,聚乙二醇,聚丙二醇,氢氧化锂,或其中任何两种或更多种的组合。例如,腐蚀抑制剂可以包括式(II)化合物:



式(II)

[0068] 其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 各自独立地是氢,被取代或未取代的烷基,被取代或未取代的链烯基,或者被取代或未取代的环烷基;且 t 是100-500。在本文所述的任何实施方案中, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 可以各自是氢。在本文所述的任何实施方案中, t 可以是100-200。在本文所述的任何实施方案中, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 可以各自是氢,且 m 可以是100-200。

[0069] 如上文所述,腐蚀抑制剂可以包括聚苯胺。例如,聚苯胺可以是翠绿亚胺聚苯胺(emeraldine polyaniline)。聚苯胺的翠绿亚胺形式可以是中性的,并在室温下具有高稳定性。本文所述任何实施方案的聚苯胺可以是聚苯胺的非酸掺杂形式,并且不是聚苯胺的导电形式。本文所述任何实施方案的聚苯胺可以用作腐蚀抑制剂,和/或可以提供其它益处且不会限制聚苯胺起到腐蚀抑制剂的作用。因此,作为“腐蚀抑制剂”提及聚苯胺时不会将聚苯胺仅仅限制于该特定功能。例如,聚苯胺可以改进电导率。

[0070] 如上文所述,腐蚀抑制剂可以包括氢氧化铟。在本文所述的任何实施方案中,氢氧化铟的存在量可以基于在阳极中的锌的总重量计为约2,000ppm至约4,000ppm,例如约2,500ppm至约3,500ppm,或约2,750ppm至约3,250ppm。因此,氢氧化铟的存在量可以是约2,000ppm,约2,500ppm,约3,000ppm,约3,500ppm,约4,000ppm,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,在本文所述的任何实施方案中,氢氧化铟的存在量可以基于在阳极中的锌的总重量计为约3,000ppm。

[0071] 电解质可以包含胶凝剂。可以使用本领域的任何合适的胶凝剂,只要不会偏离本发明范围即可。胶凝剂的存在量可以基于电解质的总重量计为约500ppm至约1,500ppm,约750ppm至约1,250,或约900ppm至约1,100ppm。因此,胶凝剂的存在量可以是约500ppm,约600ppm,约700ppm,约800ppm,约900ppm,约1,000ppm,约1,100ppm,约1,200ppm,约1,300ppm,约1,400ppm,或约1,500ppm,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,

在本文所述的任何实施方案中,胶凝剂的存在量可以是约1,000ppm。在本文所述的任何实施方案中,胶凝剂可以是聚丙烯酸聚合物,例如交联的聚丙烯酸聚合物。

[0072] 电解质可以包含聚丙烯酸酯聚合物。聚丙烯酸酯聚合物的存在量可以是约1,000ppm至约5,000ppm。该量可以包括约2,000ppm至约4,000ppm,或约2,500ppm至约3,500ppm。因此,在本文所述的任何实施方案中,聚丙烯酸酯聚合物的存在量可以是约2,000ppm,约2,500ppm,约3,000ppm,约3,500ppm,约4,000ppm,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,聚丙烯酸酯聚合物的存在量可以是约2,000ppm。例如,合适的聚丙烯酸酯聚合物是交联的聚丙烯酸酯聚合物。

[0073] 氧化锌的存在量可以是按电解质的重量计的约1%至约10%。所述量可以包括按电解质的重量计的约1%至约8%,1%至约5%,约1.5至约5%,或约2至约5%。因此,在本文所述的任何实施方案中,氧化锌的存在量可以是按电解质的重量计的约1%,约1.5%,约2%,约2.5%,约3%,约3.5%,或约4%,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,氧化锌的存在量可以是按电解质的重量计的约2%。氧化锌可以提供其它益处,且不会限制氧化锌起到气体抑制添加剂的作用,所以在作为“气体抑制添加剂”提及氧化锌时并不表示将氧化锌仅仅限制于该特定功能。例如,本文所述任何实施方案的氧化锌可以调节锌表面钝化。

[0074] 电解质可以包含氢氧化钾。氢氧化钾的存在量可以是按电解质的重量计的约20%至约45%,例如按电解质的重量计的约25%至约40%、或约30%至约35%。在本文所述的任何实施方案中,氢氧化钾的存在量可以是按电解质的重量计的约45%,约30%,约25%,或约20%,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,氢氧化钾的存在量可以是电解质的约33重量%。

[0075] 电解质可以包含氢氧化钠。氢氧化钠的存在量可以是按电解质的重量计的约20%至约45%,例如约25%至约40%或约30%至约35%。在本文所述的任何实施方案中,氢氧化钠的存在量可以是按电解质的重量计的约45%,约30%,约25%,或约20%,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,氢氧化钠的存在量可以是按电解质的重量计的约33%。

[0076] 在本文所述的任何实施方案中,金属-空气电池组中的电解质可以包含表面活性剂体系和腐蚀抑制剂,其中表面活性剂体系包含两性含氟表面活性剂。所述表面活性剂体系可以还包含气体抑制添加剂。在本文所述的任何实施方案中,表面活性剂体系可以还包含己基二苯醚二磺酸,二亚乙基三胺,或辛基苯氧基聚乙氧基乙醇,式(III)化合物,或其中任何两种或更多种的组合。气体抑制添加剂可以包括材料例如LiOH或ZnO。在本文所述的任何实施方案中,电解质可以包含约500ppm至约20,000ppm的气体抑制添加剂。因此,在电解质中的气体抑制添加剂的含量可以是约500ppm,约600ppm,约700ppm,约800ppm,约900ppm,约1,000ppm,约2,000ppm,约3,000ppm,约4,000ppm,约5,000ppm,约6,000ppm,约7,000ppm,约8,000ppm,约9,000ppm,约10,000ppm,约11,000ppm,约12,000ppm,约13,000ppm,约14,000ppm,约15,000ppm,约16,000ppm,约17,000ppm,约18,000ppm,约19,000ppm,约20,000ppm,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。

[0077] 本文所述任何实施方案的电解质可以包含以下量的LiOH:约500ppm,约600ppm,约700ppm,约800ppm,约900ppm,约1,000ppm,约2,000ppm,约3,000ppm,约4,000ppm,约5,

000ppm,约6,000ppm,约7,000ppm,约8,000ppm,约9,000ppm,约10,000ppm,约11,000ppm,约12,000ppm,约13,000ppm,约14,000ppm,约15,000ppm,约16,000ppm,约17,000ppm,约18,000ppm,约19,000ppm,约20,000ppm,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。

[0078] 本文所述任何实施方案的金属-空气电池组可以包含二氧化碳清除剂以改进电池的性能和寿命。随着空气进入电池,二氧化碳与二氧化碳清除剂反应,从而防止或至少尽可能减少二氧化碳与在电解质中和在空气扩散膜的表面处的碱性组分发生反应。该清除剂允许长时间保持电解质的传导率和阴极的孔隙率。本文所述任何实施方案的电解质中,可以引入能在与电解质中存在的碱性氢氧化物反应之前优先与溶解的二氧化碳反应的材料。

[0079] 示例性的二氧化碳清除剂包括、但不限于:氢氧化锂,氢氧化钙,过氧化锂,氧化锂,胺,橄榄石,或其它碱性氢氧化物。

[0080] 在本文所述的任何实施方案中,二氧化碳清除剂可以用于涂覆阴极罐的空间的内侧,其中通入的空气可以在该空间中在接触阳极活性材料(即锌)之前遇到所述清除剂。例如,如图1所示,储气室55是在电池组电池内的空隙空间。电池的配置使得空气在接触扩散层32之前经由空气通道口54进入电池。因此,二氧化碳清除剂可以施加到在储气室55内的电池内表面上,从而在二氧化碳经由空气通道口54进入电池时去除或至少减少二氧化碳。所述清除剂也可以被包埋在纤维素空气扩散层32、阴极42或多孔扩散层57中的任何一个内或沉积在其中任何一个上。所述清除剂可以作为粉末沉积,通过借助施加溶剂并随后去除溶剂而作为膜沉积,或通过其它实际手段沉积。

[0081] 在本文所述的任何实施方案中,可以将二氧化碳清除剂加入碱性电解质中。在这些实施方案中,选择清除剂以使该材料先与二氧化碳反应,且同时保留存在于电解质中的NaOH或KOH。不受限于任何理论,认为随着CO₂进入锌-空气电池,CO₂可溶解在水性电解质中,由此形成碳酸。碳酸可以随后在与存在于电解质中的NaOH或KOH反应之前与该清除剂反应,从而保持电解质的所需碱度。

[0082] 在本文所述的任何实施方案中,二氧化碳清除剂可以包含在容纳助听器电池(根据本技术)的包装中,从而在使用电池组之前尽可能减少由于暴露于二氧化碳所致的储存损害。例如,该包装可以含有用于盛放锌-空气电池、例如助听器电池组的室,以供储存或销售。该包装可以包括任何以下形式的二氧化碳清除剂:作为粉末,在包装材料上的涂层,或包埋在用于制成包装和室的塑料或纸内。

[0083] 阳极包括阳极活性材料,并且阳极罐组装体可以包围阳极活性材料。在本文所述的任何实施方案中,阳极活性材料可以包括锌,并且该阳极称为“锌阳极”。在这方面应当说明的是,本文使用的阳极“活性材料”可以表示单个化学化合物,其是在电池阳极处的放电反应的一部分并对电池放电容量做出贡献,包括杂质和少量的其它可存在的结构部分。阳极“活性材料”不包括可含有或负载锌活性材料的集流器、电极引线等。

[0084] 对阳极的物理改性也可改进电池工作寿命——独自或与上述化学改性组合。例如,通过降低氢氧离子的扩散阻力,在电解质中有利地具有比常规电池更低的氢氧离子浓度的这种电池可以高效放电。这可例如通过调节锌粒度分布以在阳极中提供类似锌粒度的窄分布实现,由此增强用于氢氧离子的孔隙率(扩散路径)。除改进扩散性质外,本公开的粒度分布还提供用于沉淀ZnO的孔隙位点,由此延迟阳极钝化。这种方法有效地用于锌空气电池组电池的阳极并可与本文所述的其它改进措施结合使用。

[0085] 合适的锌粒度分布是：其中至少70%的粒子具有在100微米尺寸范围内的标准筛目粒度，并且其中分布模式是在约100至约300微米之间。合适的锌粒度分布包括符合上述实验的粒度分布，并具有约100微米、约150微米或约200微米的模式。在本文所述的任何实施方案中，约70%的粒子可以分布在比约100微米更窄的粒度分布范围内，例如约50微米或约40微米或更小。

[0086] 正极可以包括阴极罐组装体40，其包括阴极罐44和阴极42。阴极42的一个示例性实施方案最好地如图1所示。阴极42的活性层72位于隔膜74和多孔扩散层57之间。活性层72优选具有约50微米至约1,250微米的厚度，并促进在电解质中的羟基离子与空气的阴极氧之间的反应。隔膜74可以包括微孔塑料膜和微孔纤维素纸之一或两者，或由它们组成。微孔塑料膜具有约25微米的厚度，并通常由聚丙烯组成。纸材料具有70-90微米的厚度，其基本单位重量是20-25g/m²，并通常由聚乙烯醇和纤维素材料组成。隔膜的主要功能是防止阳极锌粒子与阴极42的其余元件发生物理接触。但是，隔膜74不允许羟基离子和水从该隔膜穿到达阴极组装体。在此，阴极是空气阴极，并且阴极活性层包含碳。

[0087] 阴极罐44的侧壁47通过中间元件80连接到罐底部46。中间元件80的外表面从其在底部46的外表面50的外周52处的下端延伸到其上端，该上端连接沿着大致垂直取向的侧壁47的外表面58。如果有的话，中间元件80的内表面显示在底部46的内表面48和侧壁47的内表面56的连接处。在一些实施方案中，内表面48和56可以在锐角处会合，以使中间元件的内表面为标称尺寸。根据在形成该角时加工角材料的情况下，该角可以加工硬化，由此在中间元件80处形成角结构时相对于底部46和侧壁47加强该角结构。

[0088] 在本文所述的任何实施方案中，罐/外壳可以完全由具有与阴极类似的氢过电压的金属或合金形成（而非镀敷或包覆该罐），只要所选材料可提供足够的强度和延性即可。除镍外，具有这样的氢过电压性质的材料包括例如但不限于钴和金。在一些实施方案中，这样的材料可通过例如镀敷、包层或其它施加方法作为一个或多个涂层涂布到芯层上。提供足够强度和延性的材料也可以作为单层材料代替复合结构使用。单层材料包括CRS或作为芯层的其它合适材料。

[0089] 在本文所述的任何实施方案中，出于成本考虑和由于通常不需要镀后工艺 (post-plating processes) 的预镀钢带是可商购的，可以使用用镍和镍合金镀敷的钢带。罐/外壳中的金属优选具有足够的延性以经得住拉拔过程，又足够强韧和刚性以耐受和经得住电池压接 (crimping) 和闭合过程，并且为电池/电池组提供一级整体结构强度。

[0090] 在本文所述的任何实施方案中，外壳可以包括包镍不锈钢 (nickel-clad stainless steel)；镀镍冷轧钢；**INCONEL**[®] (镍的非磁性合金)；含次要合金元素的纯镍 (例如镍200以及镍200合金的相关家族，例如镍201等)，都可获自Huntington Alloys；或可获自Special Metals的**DURANICKEL**[®] 301。例如，外壳可以由镀镍的不锈钢制成。一些贵金属也可以用作作用于罐/外壳金属的镀层、包层或其它涂层，包括覆盖镀镍钢带，和在制成罐后用镍镀敷的软钢带 (mild steel strip)。

[0091] 如果使用涂布在镍的相反侧上的多个层 (例如CRS)，本公开设想了任选的附加层 (例如第四、第五层等)，这些层在镍和CRS之间，或镍层在CRS和附加层之间。例如，可以在罐拉拔或变薄拉深 (drawn and ironed) 后将金、钴或其它优异的电导体沉积在阴极罐的一部

分或整个外表面上(在镍层外)。作为替代,这样的第四(等等)层可以例如是在CRS和镍之间的结合增强层。

[0092] 当使用镍/不锈钢(SST)/镍/NI/SST/NI的常规原料结构作为片材结构制造罐/外壳时,这种片材结构可以是约0.002英寸至约0.012英寸。这可以包括约0.003英寸至约0.010英寸或约0.004英寸至约0.006英寸-因此,厚度可以是约0.002英寸,约0.003英寸,约0.004英寸,约0.005英寸,或约0.006英寸,或在任何两个这些数值之间的范围(包括端点)。例如,厚度可以是约0.005英寸。在本文所述的任何实施方案中,各镍层可以代表在这种3层结构中的金属片总厚度的约1%至约10%。这可以包括在这种3层结构中的金属片总厚度的约1.5%至约9%,约2%至约8%,约2.5%至约7%,或约3%至约6.5%。例如,各镍层代表在这种3层结构中的金属片总厚度的约2%至约4%。在本文所述的任何实施方案中,各镍层可以代表在这种3层结构中的金属片总厚度的约2%。

[0093] 下面参考以下实施例更详细地说明本发明,所提供的实施例是为了说明目的,并不限制本发明的范围。

实施例

[0094] 实施例1.使用锌阳极和水性电解质制备本发明的具有总通气面积为 0.0498mm^2 的312号电池,其中该水性电解质包含(基于电解质的重量计)31.5%的氢氧化钾、10,000ppm的两性含氟表面活性剂、1.5%的氢氧化锂、2%的氧化锌和1,000ppm聚丙烯酸。也制备对比“标准”电池,不同之处是该标准电池不含两性含氟表面活性剂,并且总通气面积是 0.1329mm^2 。使这些电池根据ANSI/IEC试验10/2mA在80%RH(相对湿度)下放电,其中本发明的电池显示与对比“标准”电池相比改进了约15%的容量。

[0095] 实施例2.使用锌阳极和水性电解质制备本发明的具有总通气面积为 0.0998mm^2 的13号电池,其中该水性电解质按照与关于实施例1电解质所述相同的用量包含氢氧化钾、实施例1的两性含氟表面活性剂、氢氧化锂和实施例1的聚丙烯酸。也制备对比“标准”电池,不同之处是该标准电池不含两性含氟表面活性剂,并且总通气面积是 0.1295mm^2 。使这些电池根据ANSI/IEC试验12/3mA在80%RH(相对湿度)下放电,其中本发明的电池显示与对比“标准”电池相比改进了约7%的容量(图2)。

[0096] 实施例3.使用锌阳极和水性电解质制备本发明的具有总通气面积为 0.0660mm^2 的312号电池,其中该水性电解质按照与关于实施例1电解质所述相同的用量包含氢氧化钾、实施例1的两性含氟表面活性剂、氢氧化锂和实施例1的聚丙烯酸。也制备对比“标准”电池,不同之处是该标准电池不含两性含氟表面活性剂,并且总通气面积是 0.0869mm^2 。使这些电池根据ANSI/IEC试验10/2mA在80%RH(相对湿度)下放电,其中本发明的电池显示与对比“标准”电池相比改进了约13%的容量(图3)。

[0097] 实施例4.使用锌阳极和水性电解质制备本发明的具有总通气面积为 0.0660mm^2 的312号电池,其中该水性电解质按照与关于实施例1电解质所述相同的用量包含氢氧化钾、实施例1的两性含氟表面活性剂、氢氧化锂和实施例1的聚丙烯酸。也制备对比“标准”电池,不同之处是该标准电池不含两性含氟表面活性剂,并且总通气面积是 0.0869mm^2 。使这些电池根据ANSI/IEC试验10/2mA在20%RH(相对湿度)下放电,其中本发明的电池显示与对比“标准”电池相比改进了约4%的容量(图4)。

[0098] 实施例5.为了进一步说明电解质本身对于本发明电池组的性能的贡献,制备三种水性电解质并如下进行评价。这三种电解质是:

[0099] (1) 水性电解质包含33%的氢氧化钾(基于电解质的重量计)和2%的氧化锌(基于电解质的重量计);

[0100] (2) 水性电解质包含33%的氢氧化钾(基于电解质的重量计)、2%的氧化锌(基于电解质的重量计)和7,500ppm的羧基化胺表面活性剂;和

[0101] (3) 本发明的水性电解质,其包含33%的氢氧化钾(基于电解质的重量计)、2%的氧化锌(基于电解质的重量计)和10,000ppm的两性含氟表面活性剂。

[0102] 独立于阳极性能,检测通过使用电解质获得的阴极性能,其中将纯锌参比电极置于接近阴极的溶液中(备注:在所有试验中使用相同的与阴极之间的距离),其中阴极具有在一侧上不受限的空气通道,并在另一侧上暴露于电解质。接着,将 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流引入施加到阴极,并对于每种上述电解质记录相对于纯锌参比物的电位结果。如图5所示,与水性电解质(1)和(2)相比,本发明的水性电解质(3)显示在引入电流相同的情况下具有电压降低程度较少的改进效果。

[0103] 尽管已经例示和描述了某些实施方案,应该理解的是,可根据本领域中的普通技术对其作出变动和修改而不背离在如下权利要求中界定的其更广泛方面中的技术。

[0104] 本文中示例性描述的实施方案可合适地在不存在没有具体公开在本文中的任何要素、限制的情况下实施。因此,例如,术语“包含”、“包括”、“含有”等应该广义地而非限制性地解读。另外,本文所用的这些术语和措辞用作描述性而非限制性术语,并且在这些术语和措辞的使用中无意排除所显示和描述的要素或其部分的任何等同物,但要认识到,在所要求保护的技术范围内可能有各种修改。另外,短语“基本由...组成”被理解为包括具体列举的那些要素和不实质影响所要求保护的技術的基本和新颖特征的那些附加要素。短语“由...组成”排除没有列举的任何要素。

[0105] 本公开不限于本申请中描述的特定实施方案。如本领域技术人员显而易见,可以做出许多修改和变动而不背离其精神和范围。除本文中列举的那些外,在本公开的范围内的功能等同方法和组合物是本领域技术人员由上文的描述显而易见的。这样的修改和变动意图落在所附权利要求书的范围内。本公开仅受所附权利要求书的条款以及这些权利要求书有权享有的等同权利要求的完整范围限制。要理解的是,本公开不限于特定方法、试剂、化合物组合物或生物系统,它们当然可变。还要理解的是,本文所用的术语仅用于描述特定实施方案并且无意构成限制。

[0106] 此外,如果以马库什群组描述本公开的特征或方面,本领域技术人员会认识到,由此也以该马库什群组的任一成员或成员亚组描述本公开。

[0107] 本领域技术人员会理解,出于任何和所有目的,特别是在提供书面描述方面,本文中公开的所有范围也包括任何和所有可能的子范围及其子范围的组合。任何列举的范围容易被确认为充分描述和允许同一范围被拆分成至少两等分、三等分、四等分、五等分、十等分,等等。作为一个非限制性实例,本文中论述的各范围容易拆分成下1/3、中间1/3和上1/3,等等。本领域技术人员也会理解,如“最多”、“至少”、“大于”、“小于”之类的所有词语包括列举的数值并且是指可随后如上论述拆分成子范围的范围。最后,如本领域技术人员理解,一个范围包括各个成员。

[0108] 本说明书中提到的所有出版物、专利申请、授权专利和其它文献经此引用并入本文,就像各个出版物、专利申请、授权专利或其它文献明确地和逐一被指出全文经此引用并入本文。经此引用并入的文本中所含的定义在与本公开中的定义冲突的情况下排除。

[0109] 本技术可以包括但不限于在以下字母编号的段落中列举的特征和特征组合;应理解的是,以下段落不应被解释为限制所附权利要求书的范围或要求所有这些特征必须包括在这些权利要求中:

[0110] A.一种电池组,其包含空气阴极、阳极、水性电解质和外壳,其中:

[0111] 电池组是13号金属-空气电池组;

[0112] 外壳包含一个或多个用于界定通气面积的空气通道口;

[0113] 由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.050mm^2 至约 0.115mm^2 ;和

[0114] 水性电解质包含两性含氟表面活性剂。

[0115] B.段落A所述的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.05mm^2 至约 0.10mm^2 。

[0116] C.段落A或B所述的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.060mm^2 至约 0.950mm^2 。

[0117] D.段落A-C中任一段所述的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.060mm^2 至约 0.085mm^2 。

[0118] E.段落A-C中任一段所述的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.07mm^2 至约 0.09mm^2 。

[0119] F.段落A-E中任一段所述的电池组,其中由所有空气通道口界定的总通气面积是约 0.08mm^2 至约 0.085mm^2 。

[0120] G.段落A-F中任一段所述的电池组,其中阳极包含锌。

[0121] H.段落A-G中任一段所述的电池组,其还包含二氧化碳清除剂。

[0122] I.段落H所述的电池组,其中二氧化碳清除剂包含氢氧化锂、氢氧化钙、过氧化锂、胺或橄榄石。

[0123] J.段落H或段落I所述的电池组,其还包含空气扩散垫,并且空气扩散垫包含二氧化碳清除剂。

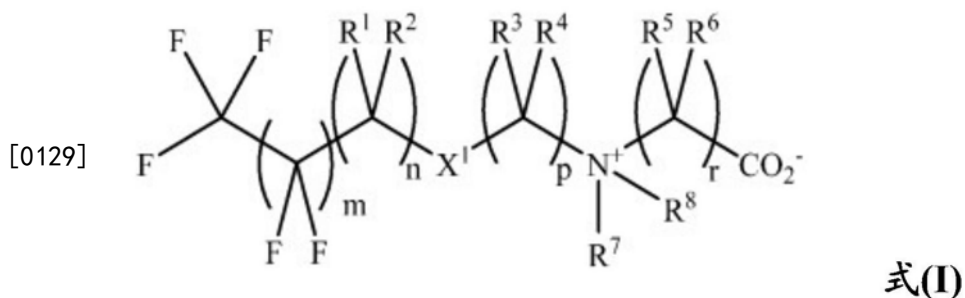
[0124] K.段落H-J中任一段所述的电池组,其还包含外壳的内表面,所述外表面包含二氧化碳清除剂的涂层。

[0125] L.段落H-K中任一段所述的电池组,其还包含由外壳和在电池组内的空气扩散层界定的储气室,并且二氧化碳清除剂作为粉末或膜沉积在储气室的表面上。

[0126] M.段落A-L中任一段所述的电池组,其中两性含氟表面活性剂包含不能断裂成全氟辛酸的短链全氟取代基。

[0127] N.段落A-M中任一段所述的电池组,其中两性含氟表面活性剂包含甜菜碱官能团。

[0128] O.段落A-N中任一段所述的电池组,其中两性含氟表面活性剂包含式(I)化合物:



[0130] 其中

[0131] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 R^8 各自独立地是氢、烷基、链烯基或环烷基；

[0132] X^1 是 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(O)NR^a-$ 、 $-SO_2NR^a-$ 、 $-CO_2-$ 、或 $-SO_2O-$ ；

[0133] R^a 是H或烷基；

[0134] m和p各自独立地是0、1、2、3、4、5或6；和

[0135] n和r各自独立地是1、2、3、4或5。

[0136] P.段落0所述的电池组，其中：

[0137] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H；

[0138] R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基；

[0139] X^1 是 SO_2 或 $-SO_2NR^a$ ；

[0140] R^a 是H；

[0141] n是2或3；

[0142] p是2、3、4或5；

[0143] m是3、4、5或6；和

[0144] r是1。

[0145] Q.段落0或段落P所述的电池组，其中：

[0146] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H；

[0147] R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基；

[0148] X^1 是 SO_2 ；

[0149] n和p是2；

[0150] m是4、5或6；和

[0151] r是1。

[0152] R.段落A-Q中任一段所述的电池组，其中水性电解质包含表面活性剂体系。

[0153] S.段落R所述的电池组，其中表面活性剂体系包含两性含氟表面活性剂。

[0154] T.段落R或段落S所述的电池组，其中表面活性剂体系包含 **CHEMGUARD®** S-111, **CHEMGUARD®** S-500, **CAPSTONE®** FS-50, **CAPSTONE®** FS-51, APFS-14, DYNAX DX3001, **ZONYL®** FSK, **ZONYL®** FS-500, 或其中任何两种或更多种的组合。

[0155] U.段落A-T中任一段所述的电池组，其中水性电解质还包含氢氧化锂。

[0156] V.段落A-U中任一段所述的电池组，其中水性电解质还包含约500ppm至约20,000ppm的氢氧化锂。

[0157] W.一种电池组，其包含空气阴极、阳极、水性电解质和外壳，其中：

- [0182] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H；
- [0183] R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基；
- [0184] X^1 是 SO_2 或 $-SO_2NR^a$ ；
- [0185] R^a 是H；
- [0186] n是2或3；
- [0187] p是2、3、4或5；
- [0188] m是3、4、5或6；和
- [0189] r是1。
- [0190] AK.段落AI或段落AJ所述的电池组，其中：
- [0191] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 各自是H；
- [0192] R^7 和 R^8 各自独立地是 C_1 - C_4 烷基；
- [0193] X^1 是 SO_2 ；
- [0194] n和p是2；
- [0195] m是4、5或6；和
- [0196] r是1。
- [0197] AL.段落W-AK中任一段所述的电池组，其中水性电解质包含表面活性剂体系。
- [0198] AM.段落AL所述的电池组，其中表面活性剂体系包含两性含氟表面活性剂。
- [0199] AN.段落AL或段落AM所述的电池组，其中表面活性剂体系包含**CHEMGUARD® S-111**，**CHEMGUARD® S-500**，**CAPSTONE® FS-50**，**CAPSTONE® FS-51**，**APFS-14**，**DYNAX DX3001**，**ZONYL® FSK**，**ZONYL® FS-500**，或其中任何两种或更多种的组合。
- [0200] A0.段落W-AN中任一段所述的电池组，其中水性电解质还包含氢氧化锂。
- [0201] AP.段落W-A0中任一段所述的电池组，其中水性电解质还包含约500ppm至约20,000ppm的氢氧化锂。
- [0202] 其它实施方案如下文中的权利要求所述。

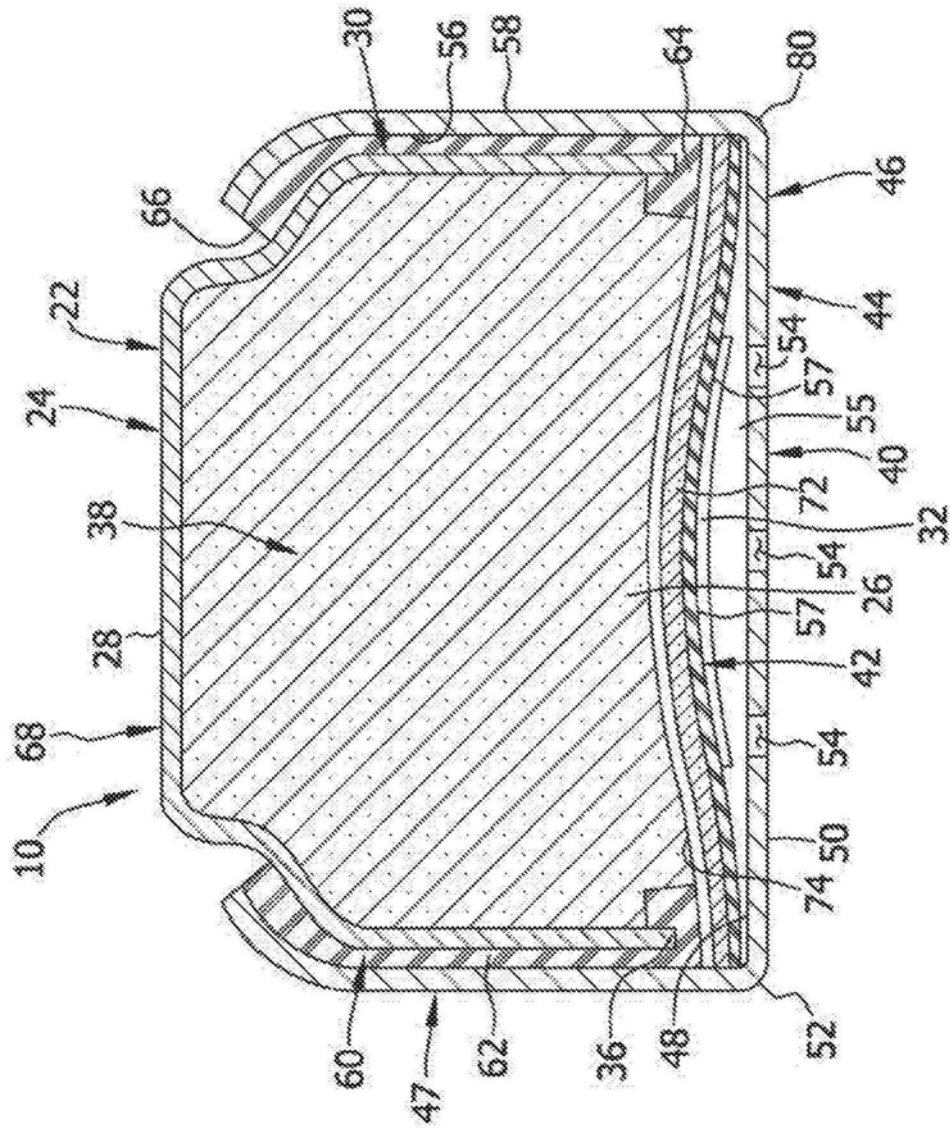


图1

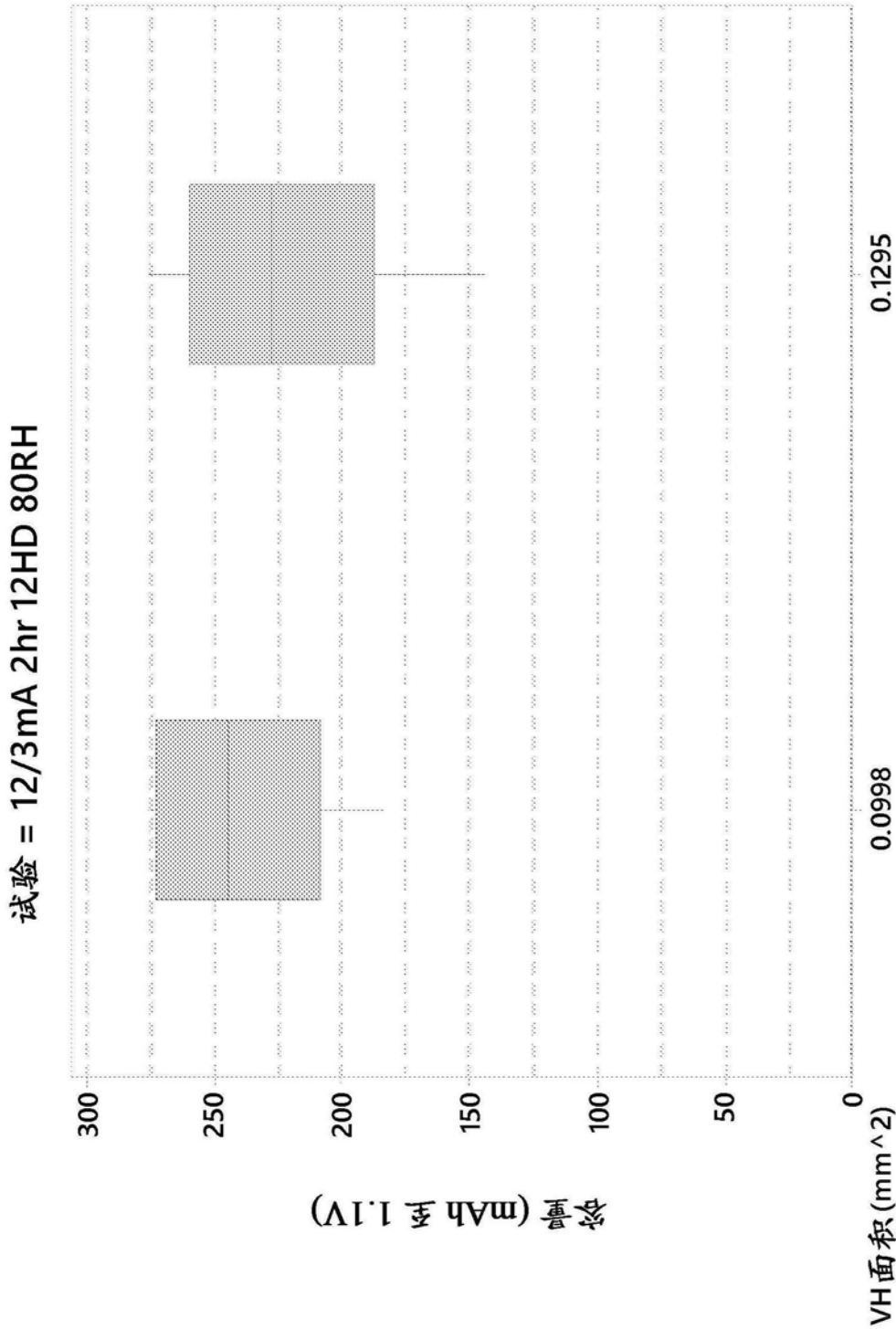


图2

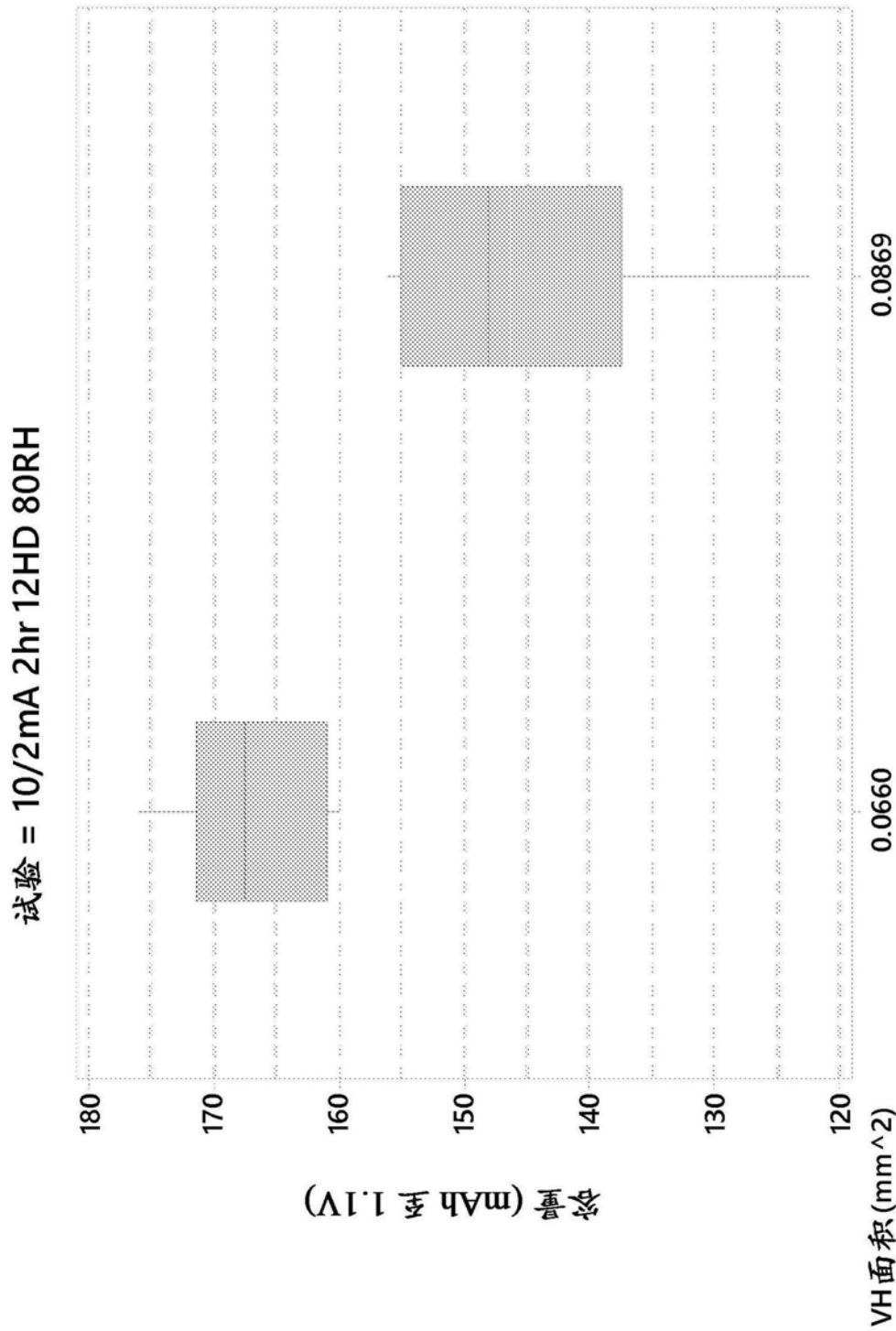


图3

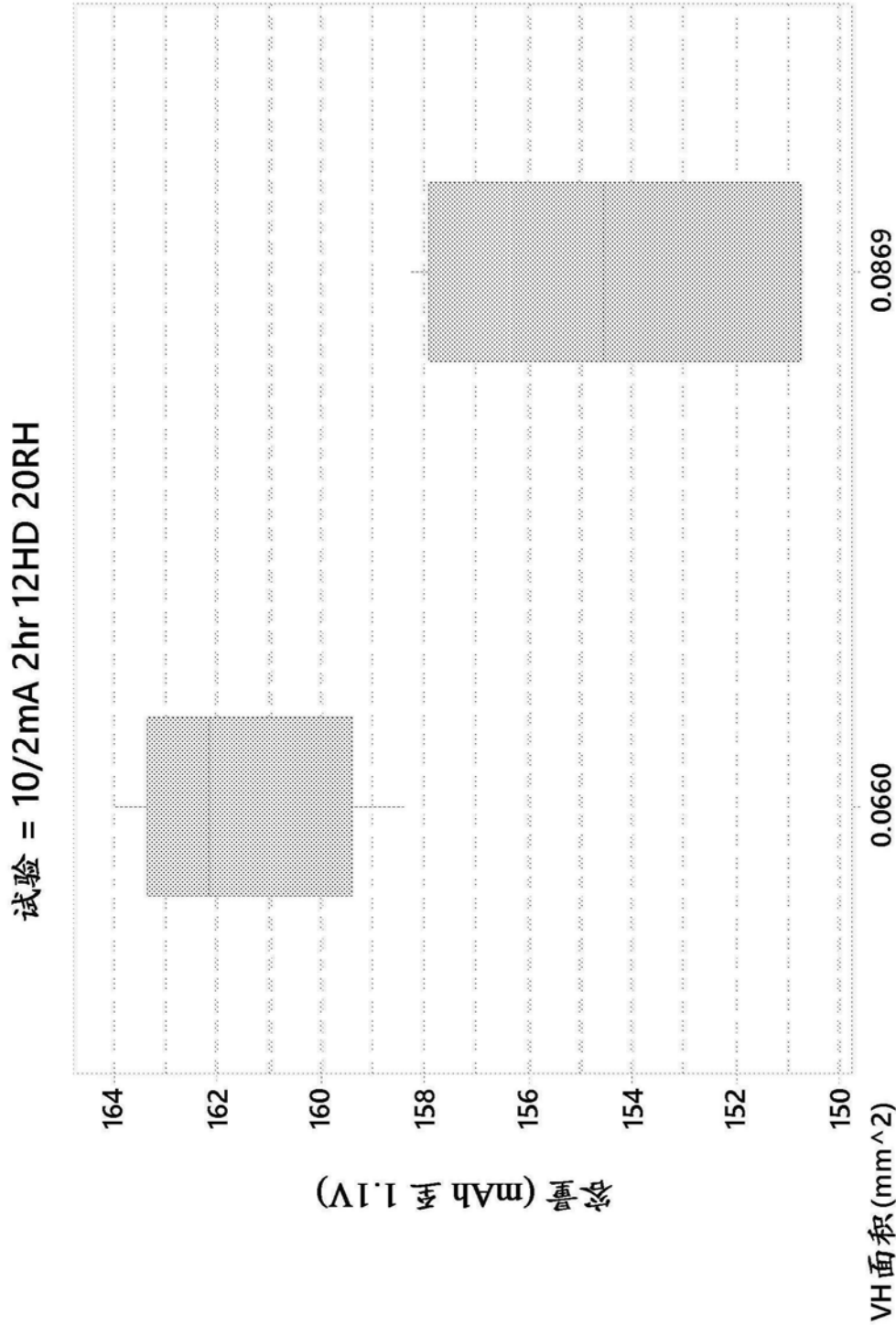


图4

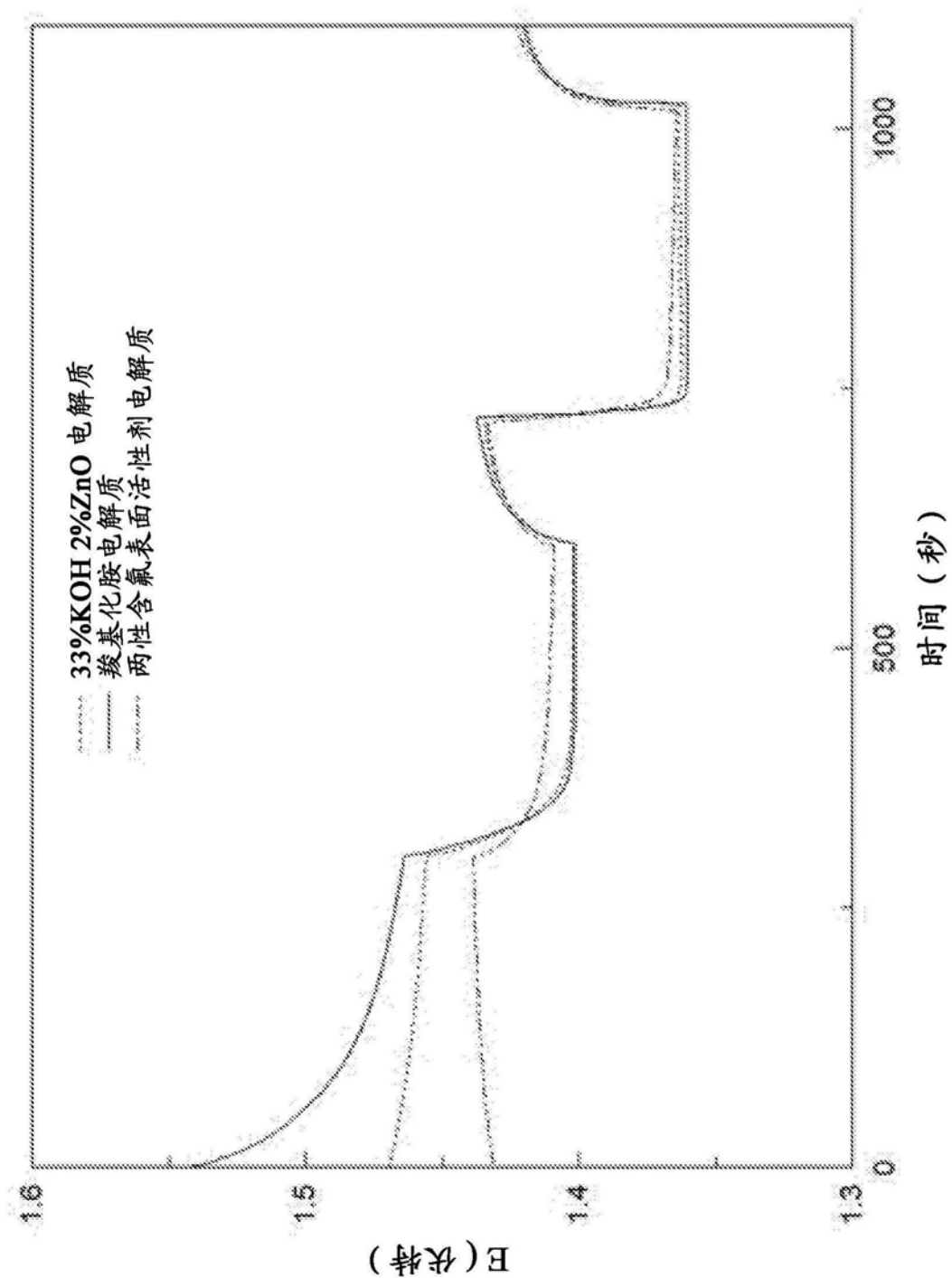


图5