

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808891.6

[51] Int. Cl.

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

H01M 2/00 (2006.01)

H01M 2/38 (2006.01)

H01M 2/10 (2006.01)

H01M 2/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1298074C

[51] Int. Cl. (续)

H01M 2/16 (2006.01)

[22] 申请日 2003.2.20 [21] 申请号 03808891.6

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 20 [33] US [31] 60/358,229

[86] 国际申请 PCT/US2003/005295 2003.2.20

[87] 国际公布 WO2003/071620 英 2003.8.28

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.20

[73] 专利权人 异能公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 蔡则彬 乔治·佐尼-吉·曾

迈克尔·格洛弗 李林峰

威廉·莫里斯

[56] 参考文献

US5360680A 1994.11.1 H01M4/02

US4950561A 1990.8.21 H01M8/02

US5418080A 1995.5.23 H01M12/06

CN1332893A 2002.1.23 H01M12/06

审查员 朱 科

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 韩 宏

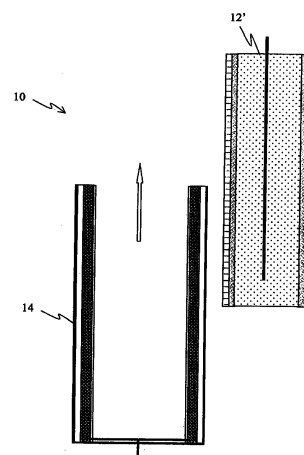
权利要求书 6 页 说明书 26 页 附图 11 页

[54] 发明名称

金属空气电池系统

[57] 摘要

提供一种金属空气电池(10)及电池系统。总体上,该电池(10)包括一包含相对阴极部分的阴极结构(14),以及一被配置以容纳阳极结构(12)的空间。该阳极结构(12)包括一对刚性结构(20)和在刚性结构(20)之间的阳极材料(16),该刚性结构(20)有多个孔(26)以实现离子连通。一分隔件(18)设置于该阳极(12)与阴极(14)之间以电绝缘该阳极(12)与阴极(14)。阳极结构(12)的刚性结构(20)有助于使阳极结构(12)从阴极结构(14)移开。在特定实施例中,阳极结构(12)利用双峰胶凝剂形成,以促进阳极材料(16)及电解质凝胶的均匀分布。



1. 一种金属空气电池，包括：
一阴极结构，其包括相对的阴极部分以及一被配置用于容纳一阳极结构的空間；
该阳极结构包括一对具有多个孔的刚性结构以及在刚性结构之间的阳极材料，其中孔用于实现离子连通；以及
阳极与阴极之间的一分隔件，用于电绝缘阳极与阴极，
其中该阳极结构的刚性结构有助于从阴极结构移开阳极结构。
2. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述阳极结构及阴极结构包括电解质凝胶。
3. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中在所述阳极结构与阴极结构之间维持一间隙。
4. 如权利要求 3 所述的金属空气电池，其中在所述间隙处提供水基凝胶。
5. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构为非传导性。
6. 如权利要求 5 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构为从由塑料、经塑料涂覆的金属、陶瓷、非传导性或经涂覆的碳纤维复合材料以及包括前述至少一种材料的组合组成的组中选择的形式。
7. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构包括

多个孔，用于所述阳极结构的活性材料与阴极结构处产生的氢氧离子之间的离子连通。

8. 如权利要求 7 所述的金属空气电池，其中所述多个孔具有从由多边形、圆形、椭圆形、狭缝或前述至少一个的组合组成的组中选择的形状。

9. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构包括具有开口面积比 70%至 90%的经塑料涂覆的金属蜂巢状网格。

10. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构包括具有开口面积比 78%的经塑料涂覆的金属蜂巢状网格。

11. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构抵消所述阳极结构的阳极材料在电化学转化期间膨胀的趋势。

12. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构彼此连接。

13. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述刚性结构彼此分开。

14. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中电解质嵌入在所述阳极结构中。

15. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述阳极结构包括从由锌、钙、锂、镁、黑色金属、铝、前述至少一种金属的氧化

物，以及包括前述至少一种金属的组合及合金组成的组中选择的金属组分。

16. 如权利要求 15 所述的金属空气电池，其中所述金属组分与选自铋、钙、镁、铝、镉、铅、汞、镓、锡、镉、锗、铟、铊、前述至少一种金属的氧化物，以及包括前述至少一种成分的组合组成的组的组分混合或形成合金。

17. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述阳极结构的形式为，从由粉末、纤维、粉尘、颗粒、薄片、针状及丸粒组成的组中选择的金属组分形式。

18. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述阳极结构由纤维状金属组分形成。

19. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中所述阳极结构包括一具有入口以及出口的管，其中在电池装配期间，呈未固化状态的胶凝剂组成成分经由入口注入，并经由出口扩散遍布于整个电池。

20. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中通过将包括刚性结构的阳极结构引入至其中具有电解质介质的模中，而使凝胶电解质被引入至所述阳极结构。

21. 如权利要求 1 所述的金属空气电池，其中使用一双峰胶凝剂组成成分以促进在所述阳极结构内部的电解质凝胶的均匀分布。

22. 如权利要求 21 所述的金属空气电池, 其中所述双峰胶凝组成成分包括第一类型胶凝剂, 其用于提供具有相对低粘度、带有足够的基体结构以允许一第二类型胶凝剂分散的基体, 该第二类型胶凝剂用于提供胶化溶液的所需粘度, 从而在胶凝期间避免第二类型胶凝剂的沉降或形成非期望的稠密厚块或团。

23. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第一类型胶凝剂是从由长、中、短纤维素纤维、 α -纤维、微晶纤维素以及包括前述至少一种的组合组成的胶凝剂的组中选择的。

24. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第二类型胶凝剂是从由交联聚丙烯酸、聚丙烯酸的钾盐及钠盐、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇、聚(环氧乙烷)、聚丁基乙醇, 以及包括前述至少一种第二类型胶凝剂的组合组成的胶凝剂的组中选择的。

25. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第一类型胶凝剂的浓度在不含金属的碱溶液中为 0.1%至 50%。

26. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第一类型胶凝剂的浓度在不含金属的碱溶液中为 2%至 10%。

27. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第一类型胶凝剂的浓度在不含金属的碱溶液中为 2.5%至 6.5%。

28. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第二类型胶凝剂的浓度在不含金属的碱溶液中为 0.1%至 50%。

29. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第二类型胶凝剂的浓度在不含金属的碱溶液中为 2%至 10%。

30. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述第二类型胶凝剂的浓度在不含金属的碱溶液中为 2.5%至 4.5%。

31. 如权利要求 22 所述的金属空气电池, 其中所述电解质介质包括 3%微晶作为第一类型胶凝剂; 以及 1% CMC 250K 及中粘度 CMC 作为第二类型胶凝剂。

32. 如权利要求 1 所述的金属空气电池, 其中所述阴极结构包括相邻活性阴极部分定位的空气框架, 用于辅助在活性阴极部分表面上分散气流。

33. 一种金属空气电池系统, 包括多个如权利要求 1 所述的电池。

34. 如权利要求 33 所述的金属空气电池系统, 其中每一阴极结构包括一相关联的阴极空气框架, 其可专门用于一个阴极结构或由相邻的多个阴极结构所共享, 其中该空气框架有空气进气口及出气口, 其中多个相邻阴极结构的阴极空气框架的空气进气口及出气口被对准。

35. 如权利要求 33 所述的金属空气电池系统, 其中多个电池被浇铸而形成集成电池系统。

36. 一种负电极结构，包括一对具有多个孔的刚性结构以及在该对刚性结构之间的可耗用电极材料，其中孔用于实现离子连通。

37. 如权利要求 36 所述的负电极结构，还包括在所述可耗用电极材料内部结合的电解质凝胶。

38. 一种形成阳极结构的方法，该阳极结构包括一对具有多个孔的刚性结构以及在该对刚性结构之间的可耗用电极材料，其中孔用于实现离子连通，该方法包括使用一第一类型胶凝剂以及一第二类型胶凝剂，以促进电解质凝胶及活性阳极材料在阳极结构内部的均匀分布。

39. 如权利要求 38 所述的形成阳极结构的方法，其中所述第一类型胶凝剂用于提供一种具有相对低粘度、带有足够的基体结构以允许一第二类型胶凝剂分散的基体，该第二类型胶凝剂用于提供胶化溶液的所需粘度，从而在胶凝期间避免该第二类型胶凝剂的沉降或形成非期望的稠密厚块或团。

金属空气电池系统

技术领域

本发明要求 2001 年 8 月 15 日提交的名称为“Metal Air Cell System”（金属空气电池系统）的美国临时专利申请序列号 No. 60/312,516 的优先权。本发明涉及金属空气电池，特别是涉及一种具有促进有效电池放电的新颖结构及简化的氧化剂管理的金属空气电池系统。

背景技术

电化学电源为电能可利用电化学反应产生的装置。这些装置包括金属空气电化学电池，例如锌空气及铝空气电池。有些金属电化学电池采用金属粒子组成的阳极，金属粒子被馈至电池内且于放电期间被耗用。这种电化学电池通常被称作可补给燃料电池（refuelable battery）。锌空气可补给燃料电池包括一阳极、一阴极以及电解质。该阳极通常由浸泡在电解质中的锌粒子组成。该阴极通常包含半透膜以及电化学反应催化层。电解质通常为离子传导性，但非电传导性的苛性液体（caustic liquid）。

金属空气电化学电池有多项优于传统基于氢的燃料电池的优势。金属空气电化学电池具有高能量密度(瓦*小时/升)、高比能(瓦*小时/千克)且可在环境温度下操作。此外因燃料如锌的供应量丰富，且可呈金属或呈锌氧化物形式存在，故由金属空气电化学电池供应能源实质上不会耗竭。燃料可为固态，因而安全且容易处理与储存。与使用甲烷、天然气或液化天然气来作为氢来源且排放出污染性气体的氢-氧燃料电池相反，金属空气电化学电池形成零排放。

金属空气电化学电池在环境温度下操作，而氢-氧燃料电池通常是在 150℃至 1000℃范围的温度操作。金属空气电化学电池可送出比常规燃料电池(低于 0.8 伏特)更高的输出电压(1.5-3 伏特)。由于这些优势，故金属空气电化学电池可用作固定式或移动式发电厂、电车，或移动电子装置等各项应用的电源。

金属空气电化学电池的主要障碍是金属所特有的容积膨胀，其中电极形状可能是可变的。电极形状的改变通常涉及来自电极某些区域的锌迁移至其它区域，部分原因是由于电池放电期间主动电极材料溶解之故。锌电极的膨胀及形变也可能是由于金属锌容积与其氧化产物亦即氧化锌及氢氧化锌容积间的差异所致。当电极再度沉积于致密固体层上时电极形状扭曲，因而减少可利用的主动电极材料，且妨碍电解质接近电极内部。

另一项障碍涉及金属空气电池的补给燃料。若阳极与阴极间的间隙不够大而无法容纳阳极膨胀，则阴极可能受损，因而造成难以补给燃料或无法补给燃料。阳极与阴极间的间距应该是恒定的。若阳极与阴极间的间距非恒定，则阳极与阴极间的放电将不均匀。这种不均匀放电将造成阳极弯曲或形变。这种阳极弯曲是由于金属氧化的容积改变所引起。当阳极弯曲时，较为接近阴极的阳极区比阳极的其余部分更快速地放电。这将增加形变。因此，不均匀放电被扩大，这一问题持续至弯曲通过例如阳极短路造成电池故障为止。此外，不均匀放电也将减低电池的功率输出。若电池是以极高功率放电，则较为接近阴极的阳极区将被钝化而丧失功能。

为了补给燃料，阳极与阴极间应该有某种距离来提供用于补给燃料动作的间隙。通常该间隙是以电解质及分隔件填补。但这种间隙将提高电池的内部电阻。这种电池内部的电阻将在使用期间发热，发热造成各种损伤。发热耗用来自电池的电源，将使电解质快速干涸，且加速燃料电池的劣化。为了降低内部电阻，阳极与阴极

间距应该小而且均匀。虽然如此，但是间隙又小又均匀通常会牺牲耐用性。在补给燃料的过程中，若阳极与阴极的间距不足，则阳极可能刮伤阴极表面。过大的间隙虽然可降低补给燃料期间阴极受损的机率，但会提高内部电阻。因此，常规的在阳极与阴极间设置足够的间隙，将导致它们之间的内部电阻增高。

因此业界仍然需要有一种金属空气电池，其可补给燃料，其不会泄漏，其可减少因阳极与阴极间的间隙造成的阳极劣化，并且包括用于氧气及热管理的有效系统。

发明内容

前文讨论的及其它的现有技术的问题及缺陷可通过本发明的金属空气电池予以克服或减轻。总体上，该电池包括一种包含相对阴极部分的阴极结构，以及一个配置用于容纳阳极结构的空間。阳极结构包括一对刚性结构，该刚性结构有多个孔以允许离子连通，以及有阳极材料介于刚性结构之间。一分隔件设置于该阳极与阴极间以电绝缘该阳极与阴极。阳极结构的刚性结构有助于使阳极结构从阴极结构移开。

根据本发明的一方面，提供了一种金属空气电池，包括：一阴极结构，其包括相对的阴极部分以及一被配置用于容纳一阳极结构的空間；该阳极结构包括一对具有多个孔的刚性结构以及在刚性结构之间的阳极材料，其中孔用于实现离子连通；以及阳极与阴极之间的一分隔件，用于电绝缘阳极与阴极，其中该阳极结构的刚性结构有助于从阴极结构移开阳极结构。

较佳地，所述阳极结构及阴极结构包括电解质凝胶。

较佳地，在所述阳极结构与阴极结构之间维持一间隙。

较佳地，在所述间隙处提供水基凝胶。

较佳地，所述刚性结构为非传导性。

较佳地，所述刚性结构为从由塑料、经塑料涂覆的金属、陶瓷、非传导性或经涂覆的碳纤维复合材料以及包括前述至少一种材料的组合组成的组中选择的形式。

较佳地，所述刚性结构包括多个孔，用于所述阳极结构的活性材料与阴极结构处产生的氢氧离子之间的离子连通。

较佳地，所述多个孔具有从由多边形、圆形、椭圆形、狭缝或前述至少一个的组合组成的组中选择的形状。

较佳地，所述刚性结构包括具有开口面积比 70%至 90%的经塑料涂覆的金属蜂巢状网格。

较佳地，所述刚性结构包括具有开口面积比 78%的经塑料涂覆的金属蜂巢状网格。

较佳地，所述刚性结构抵消所述阳极结构的阳极材料在电化学转化期间膨胀的趋势。

较佳地，所述刚性结构彼此连接。

较佳地，所述刚性结构彼此分开。

较佳地，电解质嵌入在所述阳极结构中。

较佳地，所述阳极结构包括从由锌、钙、锂、镁、黑色金属、铝、前述至少一种金属的氧化物，以及包括前述至少一种金属的组合及合金组成的组中选择的金属组分。

较佳地，所述金属组分与选自铋、钙、镁、铝、镉、铅、汞、镓、锡、镉、锗、锑、硒、铈、前述至少一种金属的氧化物，以及包括前述至少一种成分的组合组成的组的组分混合或形成合金。

较佳地，所述阳极结构的形式为，从由粉末、纤维、粉尘、颗粒、薄片、针状及丸粒组成的组中选择的金属组分形式。

较佳地，所述阳极结构由纤维状金属组分形成。

较佳地，所述阳极结构包括一具有入口以及出口的管，其中在

电池装配期间，呈未固化状态的胶凝剂组成成分经由入口注入，并经由出口扩散遍布于整个电池。

较佳地，通过将包括刚性结构的阳极结构引入至其中具有电解质介质的模中，而使凝胶电解质被引入至所述阳极结构。

较佳地，使用一双峰胶凝剂组成成分以促进在所述阳极结构内部的电解质凝胶的均匀分布。

较佳地，所述双峰胶凝剂组成成分包括第一类型胶凝剂，其用于提供具有相对低粘度、带有足够的基体结构以允许一第二类型胶凝剂分散的基体，该第二类型胶凝剂用于提供胶化溶液的所需粘度，从而在胶凝期间避免第二类型胶凝剂的沉降或形成非期望的稠密厚块或团。

较佳地，所述第一类型胶凝剂是从由纤维素纤维(长、中、短)、 α -纤维、微晶纤维素以及包括前述至少一种的组合组成的胶凝剂的组中选择的。

较佳地，所述第二类型胶凝剂是从由交联聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸的钾盐及钠盐、羧甲基纤维素(CMC)、羟丙基甲基纤维素、明胶、聚乙烯醇(PVA)、聚(环氧乙烷)(PEO)、聚丁基乙烯醇(PBVA)，以及包括前述至少一种第二类型胶凝剂的组合组成的胶凝剂的组中选择的。

较佳地，所述第一类型胶凝剂的浓度(在不含金属的碱溶液中)为0.1%至50%。

较佳地，所述第一类型胶凝剂的浓度(在不含金属的碱溶液中)为2%至10%。

较佳地，所述第一类型胶凝剂的浓度(在不含金属的碱溶液中)为2.5%至6.5%。

较佳地，所述第二类型胶凝剂的浓度(在不含金属的碱溶液中)为0.1%至50%。

较佳地，所述第二类型胶凝剂的浓度(在不含金属的碱溶液中)为 2%至 10%。

较佳地，所述第二类型胶凝剂的浓度(在不含金属的碱溶液中)为 2.5%至 4.5%。

较佳地，所述电解质介质包括 3%微晶(作为第一类型胶凝剂)；以及 1% CMC 250K 及中粘度 CMC 作为第二类型胶凝剂。

较佳地，所述阴极结构包括相邻活性阴极部分定位的空气框架，用于辅助在活性阴极部分表面上分散气流。

根据本发明的另一方面，提供了一种金属空气电池系统，包括多个如上所述的电池。

较佳地，每一阴极结构包括一相关联的阴极空气框架，其可专门用于一个阴极结构或由相邻的多个阴极结构所共享，其中该空气框架有空气进气口及出气口，其中多个相邻阴极结构的阴极空气框架的空气进气口及出气口被对准。

较佳地，多个电池被浇铸而形成集成电池系统。

根据本发明的再另一方面，提供了一种负电极结构，包括一对具有多个孔的刚性结构以及在该对刚性结构之间的可耗用电极材料，其中孔用于实现离子连通。

较佳地，还包括在所述可耗用电极材料内部结合的电解质凝胶。

根据本发明的再另一方面，提供了一种形成阳极结构的方法，该阳极结构包括一对具有多个孔的刚性结构以及在该对刚性结构之间的可耗用电极材料，其中孔用于实现离子连通，该方法包括使用一第一类型胶凝剂以及一第二类型胶凝剂，以促进电解质凝胶及活性阳极材料在阳极结构内部的均匀分布。

较佳地，所述第一类型胶凝剂用于提供一种具有相对低粘度、带有足够的基体结构以允许一第二类型胶凝剂分散的基体，该第二

类型胶凝剂用于提供胶化溶液的所需粘度，从而在胶凝期间避免该第二类型胶凝剂的沉降或形成非期望的稠密厚块或团。

由后文的详细说明及附图，本领域的技术人员将更明白了解本发明的上述讨论的及其它特色及优点。

附图说明

图 1 和图 2 显示了本发明的金属空气电化学电池系统；

图 3A-6D 显示了阳极结构及阳极结构的制造方法；

图 7A-11 显示了阴极结构及阴极结构的制造方法；以及

图 12A 及 12B 显示了电极结构之间的界面的放大视图。

具体实施方式

金属空气电池包括一阳极，以及阴极具有易去除的阳极结构。这里将描述阳极结构、阴极结构、凝胶组成成分及金属空气电池系统的其它各方面的特征。

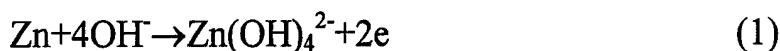
现在参照附图，说明本发明的示例性的实施例。为了清楚说明，各图中所示的类似的结构将以类似的参考编号指示，各可替换实施例中的类似结构也将以类似参考编号表示。

现在参照图 1，图中绘出了总体上为棱柱结构的金属空气电化学电池 10。电池 10 包括在一基本上为 U 字形阴极结构 14 内部的一阳极结构 12。阳极 12 及阴极 14 被维持成电绝缘以及经由分隔件离子连通，这里将进一步描述。

来自空气或其它来源的氧气用作为金属空气电池 10 的空气阴极。当氧到达阴极结构 14 内部的反应位置时，其连同水转成羟基离子。同时释放电子，以作为外部电路中的电力流动。羟基移动通过电解质，到达阳极 12 的金属燃料材料。当羟基到达金属阳极(在阳极 12 包含例如锌的情况下)，氢氧化锌形成于锌表面上。氢氧化锌

分解成为氧化锌，将水释放回碱性溶液。这样完成了反应。

阳极反应为：



阴极反应为：



这样，总的电池反应为：



现在参照图 2，图中显示阳极 12' 被去除，该阳极 12' 中的基本上全部的可耗用燃料已经转换成如前文反应(1)至(4)中通常所述的金属氧化物。在一个实施例中，由于此处所述阳极 12 的该特征，已耗尽的阳极 12' 的去除比常规阳极配置及构造更方便。在另一个实施例中，由于此处所述阴极 14 的这些特征，已耗尽的阳极 12' 的去除实质上比常规阴极配置及构造更容易。在又一个实施例中，由于此处所述阴极 14 与阳极 12 间的方便的界面凝胶的特征，已耗尽的阳极 12' 的去除实质上比常规界面凝胶组成成分更方便。

现在参照图 3A-3C，图中示意性地示出了阳极结构 12。阳极结构 12 包括一个可耗用阳极部分 16，集流器 22 以及框架 24，其中可耗用阳极部分 16 的相对的两个主面上环绕有分隔件 18 及刚性结构 20。分隔件 18 可设置于刚性结构 20 上、阳极部分 16 上或设置于二者之上。例如现在参照图 4A-4C，图中示意性地示出了阳极结构 12'，包括在刚性结构 20 外表面上的阳极 12(图 3A-3C)及分隔件 19 等组件。

特别地，使用含有多个孔 26 的刚性结构 20，来维持阳极结构 12 的结构完整性，从而在可耗用的阳极材料 16 被耗尽时有助于去除，尽管阳极材料 16 在转换（反应(1)至(4)）期间有膨胀的倾向。结构 20 为非传导性。它们可由下列材料制成，这些材料包括但不限于

于，塑料、塑料涂覆金属、陶瓷、非传导性或经涂覆的碳纤维复合材料（carbon composite）以及包含前述至少一种材料的组合。多个孔可以是任何形状或尺寸，只要可维持所必需的结构完整性即可。例如虽然孔 26 是以六边形形式显示，但可使用任何多边形、圆形、椭圆形、狭缝形或其它形状。开口区通常足够实现阳极材料 16 与活性阴极区之间的反应，活性阴极区可依据性能需求而不同。在一个实施例中，使用具有开口面积比约 78%及厚度约 0.8 毫米的经塑料涂覆的钢制蜂巢网格。当然这些特性也可依据多项因素而变化，这些因素例如性能需求、电池总尺寸、电池的预期使用环境，以及可补给燃料的期望容易程度。

任选地，刚性结构 20 可彼此连接。例如结构 20 可形成有扣合（snap-fit）部分，该扣合部分进一步增进在阳极趋向于膨胀时的结构完整性。

可耗用阳极部分 16 可经压成、烧结成或以其它方式成形为所需形状(例如，如图所示的棱柱形)。在一个实施例中，电解质包含与活性阴极部分及可耗用阳极部分 16 离子连通的固体、液体或其组合。在可替换实施例中，在电池中使用的至少部分电解质被嵌入可耗用阳极部分 16 的多孔结构中，如此处所描述的。因此分隔件 18 被设置于阳极与阴极间用于电绝缘。图中显示分隔件 18 设置在阳极表面；但是，可替换地，分隔件 18 也可仅设置阴极(例如其中形成可耗用的阳极部分 16 以使通过刚性结构 20 的迁移最小化)上，或设置于阳极及阴极二者之上。

阳极部分 16 通常包含金属组分例如金属和/或金属氧化物以及集流器 22。任选地，在每个阳极部分 16 内部设置离子传导介质。此外在特定实施例中，阳极部分 16 包含粘结剂和/或适当添加剂。优选地，该组成成分可优化离子传导率、容量、密度以及总放电深度，同时使循环期间的形状改变最小化。

金属组分可主要包含金属及金属化合物如锌、钙、锂、镁、黑色金属（ferrous metal）、铝、前述至少一种金属的氧化物，或包含前述至少一种金属的组合与合金。金属也可与下述组分混合或合金化，这些组分包括但不限于铋、钙、镁、铝、镉、铅、汞、镓、锡、镉、锗、铟、硒、铊、前述至少一种金属的氧化物、或包含前述至少一种组分的组合。金属组分可以粉末、纤维、粉尘、颗粒、薄片、针状、丸粒或其它粒子形式提供。在某些优选实施例中，提供纤维状金属例如锌纤维材料作为金属组分。在电化学过程中的转化期间，金属通常被转化成金属氧化物。在金属呈纤维形式的优选实施例中，阳极材料的物质的孔隙率（porosity）或空隙体积（void volume）与粒状锌相比被最大化；相应地，通常与膨胀期间固有的阳极膨胀相关的损害被最小化，因为膨胀的氧化锌可以被累积在空隙区之中。

阳极集流器 22 可为任何能够提供导电性的电传导材料。集流器可由多种导电材料形成，这些导电材料包括但不限于铜、黄铜、黑色金属如不锈钢、镍、碳、导电聚合物、导电陶瓷、其它在碱性环境中稳定且不会腐蚀电极的导电材料，或包含前述至少一种材料的组合及合金。集流器可呈网格、孔板、金属泡沫体、条、线、平板或其它适当结构。为了有助于多个电池 10 的连结，阳极集流器 22 可以以传导方式连接(例如焊接、铆接、螺栓连接或其组合)至公共总线，如常规已知的那样，将电池串联、并联或串联/并联的组合连结。

阳极的任选粘结剂主要是维持阳极的组分在特定的结构中呈固体或基本上固体的形式。粘结剂可为任一种材料，其通常粘结阳极材料及集流器而形成适当结构，且通常是以适合阳极粘着目的的量提供。这种材料优选地对电化学环境为化学惰性。在特定实施例中，粘结剂材料是可溶的，或可于水中形成乳化液，但不可溶于电

解质溶液。合适的粘结剂材料包括基于下列成分的聚合物及共聚物，这些成分为聚四氟乙烯（如 Teflon®(特氟龙)及 Teflon® T-30，可从特拉华州威明顿杜邦公司(E.I. du Pont Nemours and Company Corp., Wilmington, DE)购得）、聚乙烯醇(PVA)、聚(环氧乙烷)(PEO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等，以及包含前述至少一种粘结剂材料的衍生物、组合及混合物。然而，本领域的技术人员将认识到也可使用其它粘结剂材料。

可提供任选的添加剂来防止腐蚀。适当添加剂包括但不限于氧化铟；氧化锌、EDTA、表面活性剂如硬脂酸钠、硫酸月桂酯钾、Triton® X-400（可从康涅狄格州丹佛利永备化学塑料技术公司(Union Carbide Chemical & Plastics Technology Corp., Danbury, CT)获得），及其它表面活性剂；类似成分；以及包含前述至少一种添加材料的衍生物、组合及混合物。在一个实施例中，适当的添加剂在2002年6月17日提交的名称为“Zinc Anode for Electrochemical Cell”（电化学电池的锌阳极）的PCT申请案PCT/US02/19282中描述，该案以引用方式并入本文。但本领域的技术人员将确定其它添加剂材料也可使用。

在电池10中也提供电解质或离子传导性介质，通常包含碱性介质以为羟基提供到达金属及金属化合物的路径。离子传导性介质可呈浴槽(bath)形式，其中适当地包含液体电解质溶液。在特定实施例中，在阳极28中提供离子传导量的电解质。电解质通常包含离子传导材料如KOH、NaOH、LiOH，其它材料，或包含前述至少一种电解质介质的组合。特别地，电解质可以包含具有约5%离子传导性材料至约55%离子传导性材料的浓度的含水电解质，优选的是约10%离子传导性材料至约50%离子传导性材料，以及更优选的是约30%离子传导性材料至约45%离子传导性材料。但如本领域的技术人员显而易见的，依据其容量而定，也可使用其它电解质代替。

为了提供一种可最小化或消除液体电解质材料的需求的电池，阳极部分 16 包括在其中结合且固化的离子传导量的电解质凝胶。这可以在阳极部分 16 的初始成形期间(例如，或者在后来的处理阶段中)实现。例如，电极的处理在 2002 年 2 月 11 日提交的名称为 “Anode Structure For Metal Air Electrochemical Cells And Method Of Manufacture Thereof” (金属空气电化学电池的阳极结构及其制造方法)的美国专利申请序列号 No. 10/074,873 中进一步详细说明，该案以引用方式并入本文。纤维状电极处理在名称为 “Fibrous Electrode For a Metal Air Electrochemical Cell” (金属空气电化学电池的纤维状电极)的美国专利申请序列号 No. 10/083,717 中进一步详细说明，该案以引用方式并入本文。

这样，电解质液体与胶凝剂混合而提供了一种金属电解质混合物。这种混合物例如可被固化成有金属材料分散于其中的橡胶态(当金属为纤维形式时更为突出)。

现在参照图 5，阳极结构 12 包含具有入口及出口的管 28，其中胶凝剂调配物(呈未固化态)被注入(如箭头 30 所示)管内，且遍布于整个电池(如箭头 32 所示)。例如使用此处进一步说明的双峰 (bimodal) 胶凝调配物，可获得凝胶的均匀分布。可替换地，该结构可使用优化浓度及材料选择的单一类型胶凝剂及处理技术(例如在将胶凝剂(一种或多种)引入电解质溶液后快速注入)形成。如图 5 所示，在特定实施例中，阳极结构 12 可以在阳极材料 16 的区域中，以及进一步在分隔件 18 与 19 间(即通常在分隔件 18 与 19 间以及刚性结构 20 的孔 26 内部)被填充以电解质介质。

现在参照图 6A-6D，说明另一种形成阳极结构 12 的处理技术，其中该阳极结构 12 中结合有电解质介质。提供模 34 来容纳一或多个阳极结构。一些电解质介质 36 分散于模 34 的空腔 38 中。电解质介质 36 可提供于胶凝剂内部；例如，胶凝剂可结合在阳极部分

16 中,或被单独地引入系统之中。可替换地,电解质介质 36 可包括胶凝剂,呈此处所述的双峰类型,或常规胶凝剂类型,同时处理条件(例如速度)经过调整以允许在整个阳极结构适当地分布介质 36。

特别地,参照图 6B,当阳极结构 12 插入空腔 38 中时,电解质介质 36 概略分散于阳极材料 16 外部(例如,当分隔件 18 包住阳极材料 16 的至少底部部分时,如图中的定向方向)。特别地,电解质介质 36'分散于分隔件 18 与 19 之间(即概略地分散于分隔件 18 与 19 间以及刚性结构 20 的孔 26 内部)。当然,阳极结构 12 可经配置及装配,使得阳极结构 12 插入介质 36 填补的空腔 38 内,将导致电解质介质渗透遍布阳极结构 12(例如,图 6D 所示)。

现在参照图 6C,若有需要,电解质介质可经由框架上的孔(在图 6B 的步骤之前或之后)被引入(例如注入),以允许电解质介质渗透通过阳极材料 16(如图 6D 所示)。

应该注意在结合电解质介质之前,可在阳极结构 12 中维持一或多个间隙或开放空间。这种间隙,例如如图 4A 所示位于刚性结构 20 与分隔件 18 之间的间隙,其适当尺寸可容纳阳极膨胀,并提供由电解质介质占用的容积。此外,例如可在阳极结构 12 的一个或二个末端设置开口区,以允许在与侧向方向相反的上下方向上的膨胀(如图中的定向方向),侧向膨胀将损害补给燃料的容易程度,且可能损伤阴极结构 14。

在一个实施例中,电解质及胶凝剂的调配物包含“双峰”胶凝剂电解质溶液,包括第一类型的胶凝剂及第二类型的胶凝剂。第一类型胶凝剂用来提供有低粘度(例如类似 45% KOH 溶液)的基体,但又带有足够基体结构,以允许第二类型胶凝剂的分散,其实质上促成胶凝溶液的所需粘度。这防止第二类型胶凝剂于胶凝过程中沉降,或形成非期望的稠密的厚块或团。

第一类型胶凝剂可选自从纤维素纤维(长、中、短)、 α -纤维、微晶纤维素以及包含前述至少一种组合(上述材料都可由威斯康辛州密尔沃基的 Aldrich Chemical 公司购得)中选择的胶凝剂的组。

第二类型胶凝剂可以是多种其它可为阳极部分 16 提供所需结构形状的胶凝剂。该胶凝剂可为交联聚丙烯酸(PAA)如可由北卡罗来那州夏洛特的 BF Goodrich 公司得到的 Carbopol®族交联聚丙烯酸(Carbopol® 675)、可由联合胶体有限公司(Allied Colloids Limited)(英国西约克郡)购得的 Alcosorb® G1, 以及聚丙烯酸的钾盐及钠盐; 羧甲基纤维素(CMC), 例如可由威斯康辛州密尔沃基的 Aldrich Chemical 公司得到的; 羟丙基甲基纤维素(hydroxypropylmethyl cellulose); 明胶; 聚乙烯醇(PVA); 聚(环氧乙烷)(PEO); 聚丁基乙烯醇(PBVA); 以及包含前述至少一种第二类型胶凝剂的组合; 等等。使用经过适当选择的第二类型, 可使胶凝时间及速率优化。

用于结合在阳极结构 12 内部的电解质介质的概略组成成分通常如下。第一类型胶凝剂浓度(在不含金属的碱溶液中)为约 0.1%至约 50%, 优选的约 2%至约 10%, 更优选的约 2.5%至约 6.5%。此外, 第二类型胶凝剂浓度(在不含金属的碱溶液中)为约 0.1%至约 50%, 优选的约 2%至约 10%, 更优选的约 2.5%至约 4.5%。在一特定实施例中, 电解质介质包括 3%微晶(作为第一类型胶凝剂); 以及 1%的 CMC 250K 和中等粘度的 CMC(可由 Spectrum 公司得到)(二者皆作为第二类型胶凝剂)。

作为对使用卡片或其它实质上固体结构作为阳极部分 16 的替代, 也可采用阳极糊膏(anode paste)。阳极糊膏通常包含金属组分以及离子传导性介质。在特定实施例中, 离子传导性介质包含电解质, 如含水电解质, 及胶凝剂。优选的, 这种组成成分优化离子传导速率、密度及总放电深度, 同时是稳定的(例如最小化或消除储存和/或操作期间的沉降)、移动性的以及可泵送的。在特定实施例

中，糊膏具有约 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 至约 $50,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度，优选的是约 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 至约 $20,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，而更优选的是约 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 至约 $2,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

现在参照图 7A-7D，图中示出了阴极结构 14 的实施例。阴极结构 14 包括活性阴极部分 40 以及与其相邻的任选使用的分隔件 42(面向阴极结构 14 中心)。注意根据所选的电解质方案以及阳极结构，可免除该分隔件。此外，阴极结构 14 包括与活性阴极部分 40 相邻定位的空气框架 44，用于辅助分散气流流过阴极部分 40 表面。此外，参照图 7B，空气通常经由空气框架 44 的进气口 46 进入，而经由出气口 48 送出，因阻隔壁 50 而以总体上蛇形的方式通过阴极部分 14 的表面。单个的电池可以通过例如围绕电池组件装配或浇铸非传导性框架结构 52 来组装(图 7C)。也可形成集流器，其范例将在此处进一步说明。

现在参照图 8A-8C，图中示出了多个阴极结构 12 的组件 60。相邻的阴极结构 14 的阴极空气框架的进气口及出气口被对准(图 8C)，相邻空气框架的阻隔壁 50 优选地形成跨过相邻阴极部分的公用蛇形空气分配系统(图 8B)。整个组件 60 可通过浇铸、扣件、框架组件、注模或其它组装技术而固定在一起。在优选实施例中，使用浇铸，例如有适当垫片(spacer)以实现用于在同一电池结构 14 的相邻阴极部分之间的空气通道及阴极区的开口。

包括多个电池的其它组件以及包括可能在本文中有用的特征的空气管理方案在 2002 年 7 月 18 日提交的名称为“Metal Air Cell Incorporating Air Flow System”(结合空气流动系统的金属空气电池)的美国专利申请序列号 No. 10/198,397 中，以及 2002 年 9 月 26 日提交的名称为“Rechargeable and Refuelable Metal Air Electrochemical Cell”(可再充电及补给燃料的金属空气电化学电池)的 PCT 申请 PCT/US02/30585 中描述，这两个专利申请都以引

用方式并入本文。

现在参照图 9A 及 9B，图中示出了另一示例性阴极结构 14。该结构类似图 7A-7C 中所示结构，并进一步包括垫片框架 62。此外，分隔件 42 包括孔 64。设置这些孔(或可替换地可采用片状物)有助于将电解质结合至阴极结构中。电解质介质，如前文就阳极所述的，通常提高电池系统的离子传导率。在凝胶材料的情况下，该材料可经由孔 64 注入，或施加在由活性阴极 40 与分隔件 42 之间的垫片 62 所形成的区域中。

通常，当如前述选用双峰凝胶介质时，第一类型胶凝剂浓度(在不含金属的碱溶液中)为约 0.1%至约 50%，优选的是约 2%至约 10%，更优选的是约 1.5%至约 6%。此外第二类型胶凝剂浓度(在不含金属的碱溶液中)为约 0.1%至约 50%，优选的是约 2%至约 10%，更优选的是约 2.5%至约 8%。在一个实施例中，第一类型胶凝剂为 2%纤维素长纤维，第二类型胶凝剂为来自 Spectrum 公司的 4%中粘度 CMC。

阴极部分 40 通常包括活性组分及稀释剂连同适当连结结构如集流器。阴极部分 40 可以任选地包含保护层(例如聚四氟乙烯，可以商品名 Teflon®，从特拉华州威明顿杜邦公司(E.I. du Pont Nemours and Company Corp., Wilmington, DE)购得)。通常，选择阴极催化剂以获得至少 20 毫安/平方厘米 (mA/cm^2) 的电流密度(在环境空气中)，优选的是至少 50 mA/cm^2 ，而更优选的是至少 100 mA/cm^2 。使用适当阴极催化剂及组成成分以及使用更高氧浓度，如基本上纯氧，可获得更高的电流密度。

提供给阴极部分 40 的氧气可来自任一种氧源，例如空气；净化的 (scrubbed) 空气；纯氧或基本上纯氧，例如得自公用或系统来源、或得自现场氧气制造；任何其它经加工处理的空气；或包含前述至少一种氧源的任何组合。

阴极部分 40 可为常规空气扩散阴极，如通常包含活性组分及碳衬底，连同适当连结结构如集流器。通常，选择阴极催化剂以获得在环境空气中的至少 20 毫安/平方厘米 (mA/cm^2) 的电流密度，优选的是至少 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 而更优选的是至少 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。当然使用适当阴极催化剂及组成成分可获得更高电流密度。阴极可为双功能阴极，例如在放电及再充电期间均能操作的阴极。

优选地，使用的碳对电化学电池环境为化学惰性，其可以多种形式提供，包括但不限于碳薄片、石墨、其它高表面积碳材料或包含前述至少一种碳形式的组合。

阴极集流器可为任一种能够提供导电性的材料，并且优选的再碱溶液中为化学稳定，任选地，其能够对阴极部分 10 提供支持。集流器可以是网格、孔板、金属泡沫体、条、线、平板或其它适当结构形式。集流器通常为多孔，以将氧流动的阻碍最小化。集流器可由多种导电材料制成，这些导电材料包括但不限于铜、黑色金属如不锈钢、镍、铬、钛等，以及包含前述至少一种材料的组合。适当集流器包括多孔金属如镍泡沫金属。

通常在阴极中还使用粘结剂，粘结剂可以是粘结衬底材料、集流器及催化剂以形成适当结构的任何材料。粘结剂通常以适合碳、催化剂和/或集流器的粘着目的的量而提供。这种材料优选的对电化学环境为化学惰性。在特定实施例 中，粘结剂材料还具有疏水特性。适当的粘结剂材料包括基于下列成分的聚合物及共聚物，这些材料是：聚四氟乙烯(例如 Teflon®及 Teflon® T-30，可从特拉华州威明顿杜邦公司 (E.I. du Pont Nemours and Company Corp., Wilmington, DE) 购得)、聚乙烯醇(PVA)、聚(环氧乙烷)(PEO)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等，及包含前述至少一种粘结剂材料的衍生物、组合及混合物。但本领域的技术人员将认识到也可使用其它粘结剂材料。

活性组分通常为适当的催化剂材料以有助于阴极处的氧反应。该催化剂材料通常是以有助于阴极处氧反应的有效量而提供。适当的催化剂材料包括但不限于：锰、镧、锆、钴、铂以及包含前述至少一种催化剂材料的组合及氧化物。

示例性的空气阴极在未决的、共同受让专利申请，Wayne Yao 及 Tsepin Tsai，发布于 2002 年 4 月 9 日的名称为“Electrochemical Electrode for Fuel Cell”（燃料电池用电化学电极）的美国专利 No. 6,368,751 中公开，该案以引用方式并入本文。然而，如本领域的技术人员所显而易见的，根据其性能能力，可使用其它空气阴极代替。

为了将阳极与阴极电绝缘，在此处提供的电池 10 的具体实施例中，在多个位置设置分隔件，以总体上电绝缘阳极与阴极，但允许其间的离子连通。该分隔件可以是任何能够电绝缘阳极及阴极，同时允许其间有足够的离子输送的市售分隔件。优选地，分隔件为柔性，以适应电池组件的电化学膨胀与收缩，并且对电池的化学品呈化学惰性。适当的分隔件包括但不限于以纺织、无纺、多孔(例如微孔或纳米孔)、蜂巢状、聚合物薄片等形式提供。用于分隔件的材料包括但不限于聚烯烃(例如可由 Dow Chemical 公司购得的 Gelgard®)、聚乙烯醇(PVA)、纤维素(例如硝化纤维素、乙酸纤维素等)、聚乙烯、聚酰胺(如尼龙)、氟碳化合物类型的树脂(如具有磺酸基功能的 Nafion® 族树脂，可由杜邦公司购得)、赛璐玢(cellophane)、滤纸以及包含前述至少一种材料的组合。分隔件还可以包括添加剂和/或涂层如丙烯酸酯化合物等，以让分隔件更易由电解质所湿润及渗透。

在特定实施例中，分隔件包含其中结合有电解质如氢氧化物传导性电解质的膜。该膜由于下列因素而具有氢氧化物传导特性，这些因素是：可支持氢氧化物来源如胶状碱性材料的物理特性(如多孔

性); 可支持氢氧化物来源如含水电解质的分子结构; 阴离子交换特性如阴离子交换膜; 或前述一种或多种可提供氢氧化物来源的特性的组合。

例如, 分隔件可以包含一种材料, 该材料具有可支持氢氧化物来源如胶状碱性溶液的物理特性(如, 多孔性)。例如, 能够提供离子传导介质的各种分隔件在下列文献中描述: 名称为“Variable Area Dynamic Battery”(可变区动态电池)的美国专利 No. 5,250,370, Sadeg M. Faris, 发布于 1993 年 10 月 5 日; 名称为“System and Method for Producing Electrical Power Using Metal Air Fuel Cell Battery Technology”(使用金属空气燃料电池技术制造电力的系统及方法)的美国专利 No. 6,296,960, Sadeg M. Faris、Yuen-Ming Chang、Tsepin Tsai 及 Wayne Yao, 发布于 2001 年 10 月 2 日; 名称为“Metal-Air Fuel Cell Battery Systems Having A Metal-Fuel Card Storage Cartridge, Insertable Within A Fuel Cartridge Insertion Port, Containing A Supply Of Substantially Planar Discrete Metal-Fuel Cards, And Fuel Card Transport Mechanisms Therein”(带有燃料卡储存夹头可插入燃料夹头插槽, 含有实质平面各别分开的金属-燃料卡供应源的金属-空气燃料电池系统, 以及其中的燃料卡输送机构)的美国专利 No. 6,472,093, Sadeg M. Faris、Tsepin Tsai, 发布于 2002 年 10 月 10 日; 名称为“Ionically-Conductive Belt Structure for Use in a Metal-Air Fuel Cell Battery System and Method of Fabricating the Same”(在金属空气燃料电池系统中使用的离子传导性带状结构及其制造方法)的美国专利 No. 6,299,997, Sadeg M. Faris、Tsepin Tsai, Thomas J. Legbandt、Muguo Chen 及 Wayne Yao, 发布于 2001 年 10 月 9 日; 名称为“Ionically-Conductive Belt Structure for Use in a Metal-Air Fuel Cell Battery System and Method of Fabricating the Same”(在金属空气燃料电池系统中使用的离子传导性带状结构及

其制造方法)的美国专利 No. 6,190,792, Sadeg M. Faris、Tsepin Tsai, Thomas Legbandt、Wenbin Yao 及 Muguo Chen, 发布于 2001 年 2 月 20 日; 名称为 “Metal-Air Fuel Cell Battery System Employing Means for Discharging and Recharging Metal-Fuel Cards” (采用充放电金属燃料卡装置的金属-空气燃料电池系统) 的美国专利 No. 6,306,534, Sadeg M. Faris、Tsepin Tsai, Wenbin Yao 及 Muguo Chen, 发布于 2001 年 10 月 23 日; 名称为 “Movable Anode Fuel Cell Battery” (活动式阳极燃料电池) 的美国专利 No. 6,299,998, Tsepin Tsai 及 William Morris, 发布于 2001 年 10 月 9 日; 名称为 “Movable Anode Fuel Cell Battery” (活动式阳极燃料电池) 的美国专利 No. 6,458,480, Tsepin Tsai 及 William Morris, 发布于 2002 年 10 月 1 日, 各案皆以引用方式并入本文。

通常, 具有能够支持氢氧化物来源的物理特性的类型的材料可以包含电解质凝胶。电解质凝胶可直接施加于展开电极和/或还原电极表面上, 或作为自支持膜施加在展开电极与还原电极之间。可替换地, 凝胶可由衬底支持, 并结合在展开电极与还原电极之间。

电解质(或者是这里的多种分隔件变型中的任何一种内部, 或者是作为液体通常位于电池结构内部)通常包含离子传导性材料以允许金属阳极与阴极间的离子传导。电解质通常包含氢氧化物传导性材料如 KOH、NaOH、LiOH、RbOH、CsOH 或包含前述至少一种电解质介质的组合。在优选实施例中, 氢氧化物传导性材料包含氢氧化钾。特别是, 电解质可包含具有约 5%离子传导性材料至约 55%离子传导性材料浓度的含水电解质, 优选的是约 10%离子传导性材料至约 50%离子传导性材料, 而更优选的是约 30%离子传导性材料至约 40%离子传导性材料。

用于膜的胶凝剂可为任何适当胶凝剂, 其用量足够提供所需材料稠度。胶凝剂可为交联聚丙烯酸(PAA), 如可由北卡罗来那州夏洛

特的 BF Goodrich 公司得到的 Carbopol® 族交联聚丙烯酸(如, Carbopol® 675)、可由联合胶体有限公司(Allied Colloids Limited) (英国西约克郡)购得的 Alcosorb® G1, 以及聚丙烯酸的钾盐及钠盐; 羧甲基纤维素(CMC), 例如可由威斯康辛州密尔沃基的 Aldrich Chemical 公司得到的; 羟丙基甲基纤维素(hydroxypropylmethyl cellulose); 明胶; 聚乙烯醇(PVA); 聚(环氧乙烷)(PEO); 聚丁基乙烯醇(PBVA); 包含前述至少一种胶凝剂的组合; 等等。通常胶凝剂浓度为约 0.1%至约 50%且优选的是约 2%至约 10%。

任选的衬底可以多种形式提供, 这些形式包括但不限于纺织、无纺、多孔(例如微孔或纳米孔)、蜂巢状、聚合物薄片等, 其能够允许还原电极与展开电极间的足够的离子输送。在特定实施例中, 衬底是柔性的, 以适应电池组件的电化学膨胀和收缩, 且衬底对电池材料呈化学惰性。衬底材料包括但不限于聚烯(例如可由马萨诸塞州 Burlington 的 Daramic 公司购得的 Gelgard®)、聚乙烯醇(PVA)、纤维素(例如硝化纤维素、乙酸纤维素等)、聚酰胺(如尼龙)、赛璐玢、滤纸以及包含前述至少一种材料的组合。衬底也包括添加剂和/或涂层如丙烯酸酯化合物等, 以使它们更易由电解质所湿润及渗透。

在氢氧化物传导性膜作为分隔件的其它实施例中, 提供分子结构, 支持氢氧化物来源如含水电解质。这种膜合乎所需, 原因在于可在自我支持的固体状态结构中实现含水电解质的传导性的好处。在特定实施例中, 膜可由聚合物材料及电解质的复合物制造。聚合物材料的分子结构支持电解质。交联和/或聚合物股索(strand)用来维持电解质。

在传导性分隔件的一个例子中, 聚合物材料如聚氯乙烯(PVC)或聚(环氧乙烷)(PEO)与氢氧化物来源整体地形成, 成为厚膜。在第一组成成分中, 1 摩尔 KOH 及 0.1 摩尔氯化钙溶解于 60 毫升水及 40 毫升四氢呋喃(THF)的混合液。提供氯化钙作为吸湿剂。随后添

加 1 摩尔 PEO 至混合物。在第二组成成分中，使用与第一组成成分相同的材料，但以 PVC 取代 PEO。溶液浇铸(或涂覆)至衬底上作为厚膜，衬底例如为聚乙烯醇(PVA)型塑料材料。也可以使用其它具有表面张力高于薄膜材料的衬底材料。随着混合溶剂从所施加的涂层蒸发，离子传导性固态膜(即，厚膜)形成于 PVA 衬底上。通过从 PVA 衬底上剥离固态膜，形成离子传导性固态膜或薄膜。使用前述组成成分，可形成厚度在约 0.2 至约 0.5 毫米范围的离子传导膜。

其它适合作为分隔件的传导膜的实施例的进一步细节在下列文献中描述：名称为“Solid Gel Membrane”（固体凝胶膜）的美国专利申请序列号 No. 09/259,068，Muguo Chen、Tsepin Tsai、Wayne Yao、Yuen-Ming Chang、Lin-Feng Li 及 Tom Karen，1999 年 2 月 26 日提交；名称为“Solid Gel Membrane Separator in Rechargeable Electrochemical Cells”（充电式电化学电池的固体凝胶膜分隔件）的美国专利 No. 6,358,651，Muguo Chen、Tsepin Tsai 及 Lin-Feng Li，发布于 2002 年 3 月 19 日；名称为“Polymer Matrix Material”（聚合物基体材料）的美国专利序列号 No. 09/943,053，Robert Callahan、Mark Stevens 及 Muguo Chen，2001 年 8 月 30 日提交；以及名称为“Electrochemical Cell Incorporating Polymer Matrix Material”（结合聚合物基体材料的电化学电池）的美国专利序列号 No. 09/942,887，Robert Callahan、Mark Stevens 及 Muguo Chen，2001 年 8 月 30 日提交；上述各案皆以引用方式并入本文。

在特定实施例中，用作为分隔件的聚合物材料包含一种或多种选自水溶性烯属不饱和酰胺及酸的单体，以及任选的水溶性或水膨胀性聚合物的聚合产物。聚合产物可形成于支持材料或衬底上。支持材料或衬底可以是但不限于纺织物或无纺布，例如聚烯烃、聚乙烯醇、纤维素，或聚酰胺如尼龙。

电解质可在前述单体聚合前或聚合后添加。例如，在一个实施

例中，电解质可以在聚合之前添加至含有单体（一种或多种）、任选的聚合引发剂（initiator）以及任选的加强元素（reinforcing element）的溶液，并且其在聚合后仍然维持嵌入在聚合材料内。可替换地，聚合可在没有电解质的情况下完成，随后则包括电解质。

水溶性烯属不饱和酰胺单体及酸单体可以包括亚甲基二丙烯酰胺（methylenebisacrylamide）、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯酸、1-乙烯基-2-吡咯啉酮（1-vinyl-2-pyrrolidinone）、N-异丙基丙烯酰胺（N-isopropylacrylamide）、富马酰胺（fumaramide）、富马酸、N,N-二甲基丙烯酰胺（N,N-dimethylacrylamide）、3,3-二甲基丙烯酸（3,3-dimethylacrylic acid）及乙烯基磺酸的钠盐，其它水溶性烯属不饱和酰胺单体及酸单体，或包含前述至少一种单体的组合。

作为加强元素的水溶性或水膨胀性聚合物可以包括聚砒(阴离子)、聚(钠 4-苯乙烯磺酸钠)（poly(sodium 4-styrenesulfonate)）、羧甲基纤维素、聚(苯乙烯磺酸-共聚合-顺丁烯二酸)（poly(styrenesulfonic acid-co-maleic acid)）的钠盐、玉米淀粉、任何其它水溶性或水膨胀性聚合物，或包含前述至少一种水溶性或水膨胀性聚合物的组合。添加加强元素增强了聚合物结构的机械强度。

任选地，交联剂如亚甲基二丙烯酰胺、乙烯二丙烯酰胺（ethylenebisacrylamide）、任何水溶性 N,N'-次烷基-二(烯属不饱和酰胺)（N,N'-alkylidene-bis(ethylenically unsaturated amide)），其它交联剂或包含前述至少一种交联剂的组合。

也可包括聚合引发剂，例如过硫酸铵、碱金属过硫酸盐及过氧化物、其它引发剂或包含前述至少一种引发剂的组合。此外引发剂可与例如辐射等基团产生（radical generating）方法结合使用，辐射例如包括紫外光、X 射线、 γ 射线等。但是，如果单独辐射强度足够引发聚合反应时，则无需添加化学引发剂。

在一种形成聚合物材料的方法中，选用的织物可以浸在单体溶

液(含或不含离子种类)种, 被溶液涂覆的织物冷却, 并且任选地加入聚合引发剂。单体溶液可经由加热、照射紫外光、伽玛射线、X 射线、电子束或其组合而聚合, 其中制造聚合物材料。当离子种类被包括在聚合溶液中时, 在聚合后氢氧离子(或其它离子)留在溶液内。此外, 当聚合物材料不含离子种类时, 例如可通过将聚合物材料浸于离子溶液来添加。

聚合通常是在室温至约 130°C 范围的温度下进行, 但优选的是在约 75°C 至约 100°C 范围的温度进行。任选地, 聚合可使用辐射结合加热进行。可替换地, 根据辐射强度, 聚合可单独使用辐射而在不升高成分的温度的情况下进行。聚合反应中有用的辐射类型包括但不限于紫外光、伽玛射线、X 射线、电子束或其组合。

为了控制膜厚度, 经涂覆后的织物可在聚合前置于适当的模内。可替换地, 以单体溶液涂覆的织物可置于适当薄膜如玻璃膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜之间。对本领域的技术人员来说显而易见的是基于其在特殊应用中的效果, 可改变膜厚度。在特定实施例中, 例如对于从空气分离氧气, 膜或分隔件的厚度约为 0.1 毫米至约 0.6 毫米。由于实际传导介质留在聚合物骨架内部的水溶液中, 因此膜的传导性可与液体电解质的传导性相比, 其中液体电解质的传导性在室温下是相当高的。在分隔件的另一个实施例中, 采用阴离子交换膜。一些示例性的阴离子交换膜基于包含季铵盐结构功能的有机聚合物; 强碱聚苯乙烯二乙烯基苯交联第 I 型阴离子交换剂; 弱碱聚苯乙烯二乙烯基苯交联阴离子交换剂; 强碱/弱碱聚苯乙烯二乙烯基苯交联第 II 型阴离子交换剂; 强碱/弱碱丙烯酸阴离子交换剂; 强碱全氟胺化(perfluoro aminated)阴离子交换剂; 天然发生阴离子交换剂如某些粘土; 以及包含前述至少一种材料的组合及混合物。适当阴离子交换膜的另一个例子的进一步细节描述于名称为“Polymer-Based Hydroxide Conducting Membranes”(基于聚合物

的氢氧化物传导膜)的美国专利 No. 6,183,914, Wayne Yao、Tsepin Tsai、Yuen-Ming Chang 及 Muguo Chen, 发布于 2001 年 2 月 6 日, 该案以引用方式并入本文。膜包括基于铵的聚合物, 包含(a)具有烷基季铵盐结构的有机聚合物; (b)含氮的杂环族铵盐(heterocyclic ammonium salt); 以及(c)氢氧阴离子来源。

在另一个实施例中, 所得膜的机械强度可通过将组成物浇铸于支持材料或衬底上而提高, 该支持材料或衬底优选为纺织物或无纺布例如聚烯烃、聚酯、聚乙烯醇、纤维素, 或聚酰胺如尼龙。

现在参照图 10, 图中显示了阴极结构的另一实施例。该阴极结构包括刚性结构 66 其总体上设置于分隔件 42 与阴极结构中心之间。使用的是总体上类似前文对阳极结构所述结构 20 的刚性结构 66。任选地, 设置与刚性结构 66 相邻另一分隔件 68。刚性结构 66 的包括可进一步增强补给燃料的容易成膜以及阴极结构的耐用性。

阴极结构的集流器可以是任何通常结构。图 11 中示出了一种优选结构。如图中所示, 可以使用单个阴极条形成一对阴极部分 40a 及 40b。集流器 70 可以铆接或以其它方式固定于条中央, 将该条分为成对阴极部分 40a 及 40b。为了有助于电接触设置接头 72。

现在参照图 12A 及 12B, 图中提供了包括阳极及阴极的电池内部界面的放大视图。值得注意的是, 在优选实施例中, 分隔件 19(与阳极结构 12 相关)与分隔件 42(与阴极结构 14 相关)之间设置间隙。设置这种间隙以实现阳极结构补给燃料后的空隙。

为了更进一步有助于燃料的补给, 可在分隔件 19 与 42 之间的界面间隙处包括水基或电解质凝胶。当使用电解质凝胶时, 前述任一种组成成分都适用。在特定实施例中, 希望在将阳极结构插入阴极结构之前提供润滑性非苛性凝胶。一种这样的凝胶包括水(优选的是去离子水)加前述任一种第一或第二类型胶凝剂。优选的, 胶凝剂基于 PAA 或 Carbopol®, 以提供电极界面处的润滑。胶凝剂的提供

量可占总溶液的约 0.1%至约 50%，优选的是约 2%至约 10%，更优选的是约 1.5%至约 6.5%。

开始放电后，阳极和/或阴极中的凝胶的离子传导性介质将快速地迁移至界面水凝胶中，并提高离子传导性，以及降低内部电阻。

由此处所述金属空气电池及组成组件可获得多种好处。阳极结构为刚性夹头形式。阳极材料及电解质凝胶被总体上包含在刚性结构内部。此外，阳极结构的形状略有改变；使得阳极结构可以容易地从阴极结构移开。

此处所述金属空气电池的另一项好处在于设计的固有的安全性。用过的燃料夹头可安全地抛弃，并且可容易地重复利用使用过的燃料。例如用过的燃料夹头可在回收工厂处加工，其中老旧的阳极材料被去除，重新插入新阳极材料，回收利用框架及刚性结构。可替换地，用过的燃料可在逆向处理中再充电，其中施加电压将金属氧化物转成为金属。在多个电池被组装在一起的实施例，例如，如参照图 8A-8C 所描述的，这种包装实现了容易的补给燃料，同时最小化或消除了使用者可能的污染。

虽然已经显示及说明了优选实施例，但在不偏离本发明的精神及范围的情况下可对其做出多种修改及取代。相应地，应该了解本发明仅以举例说明而非限制性的方式进行了描述。

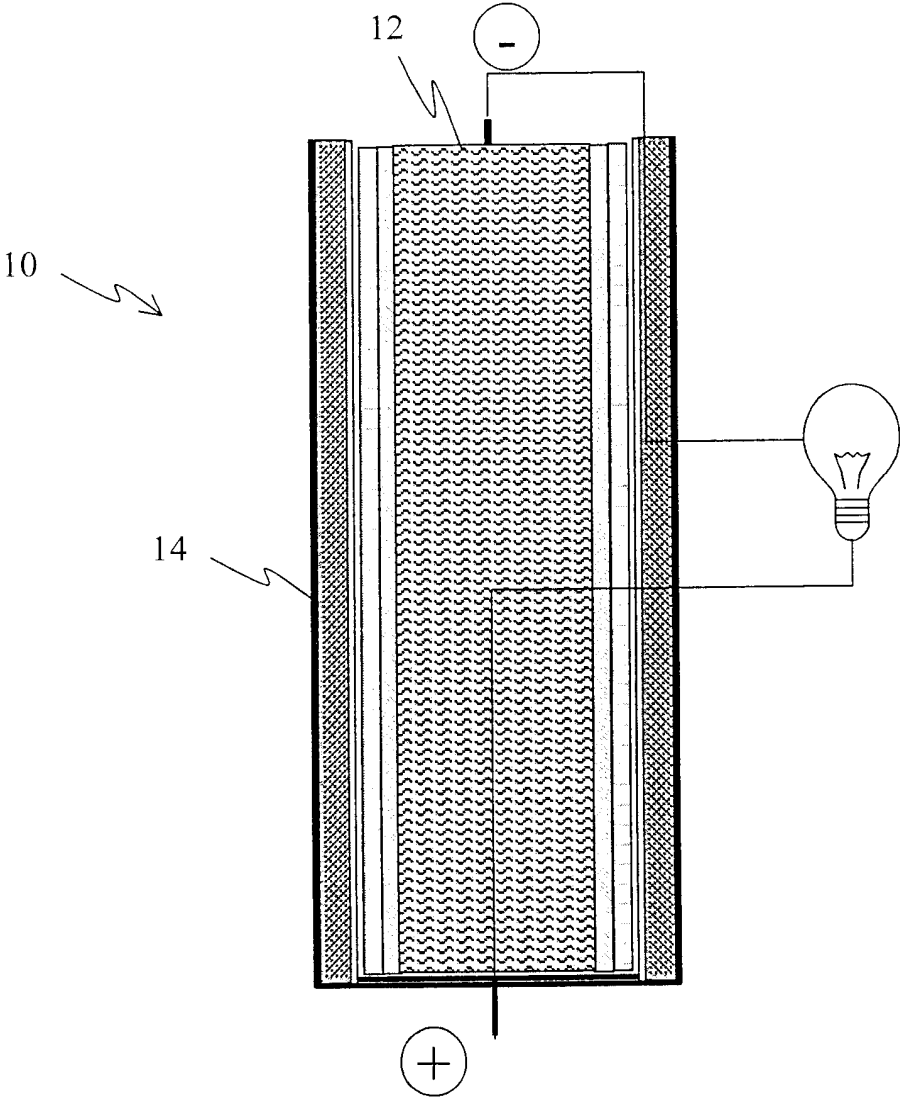


图 1

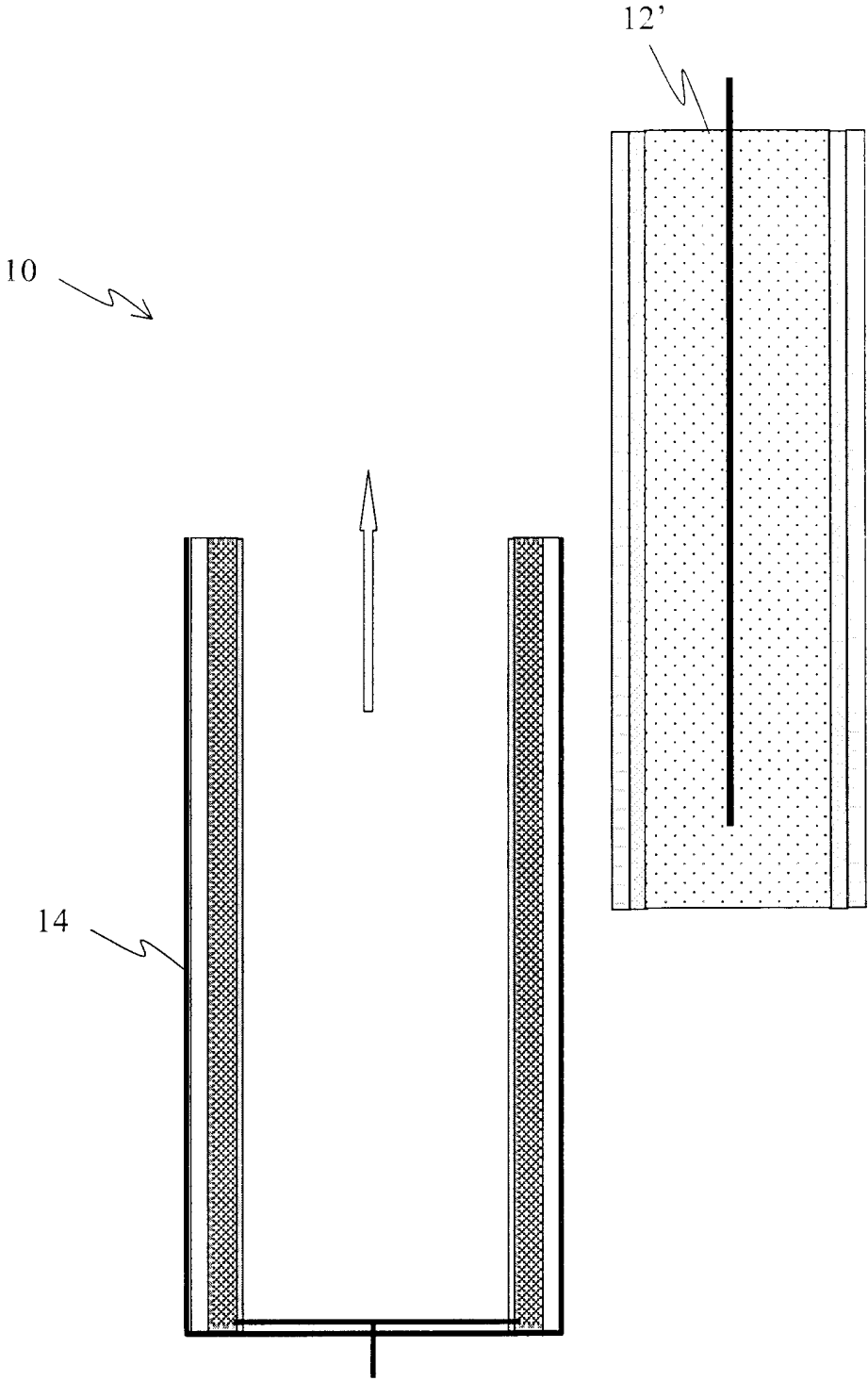


图 2

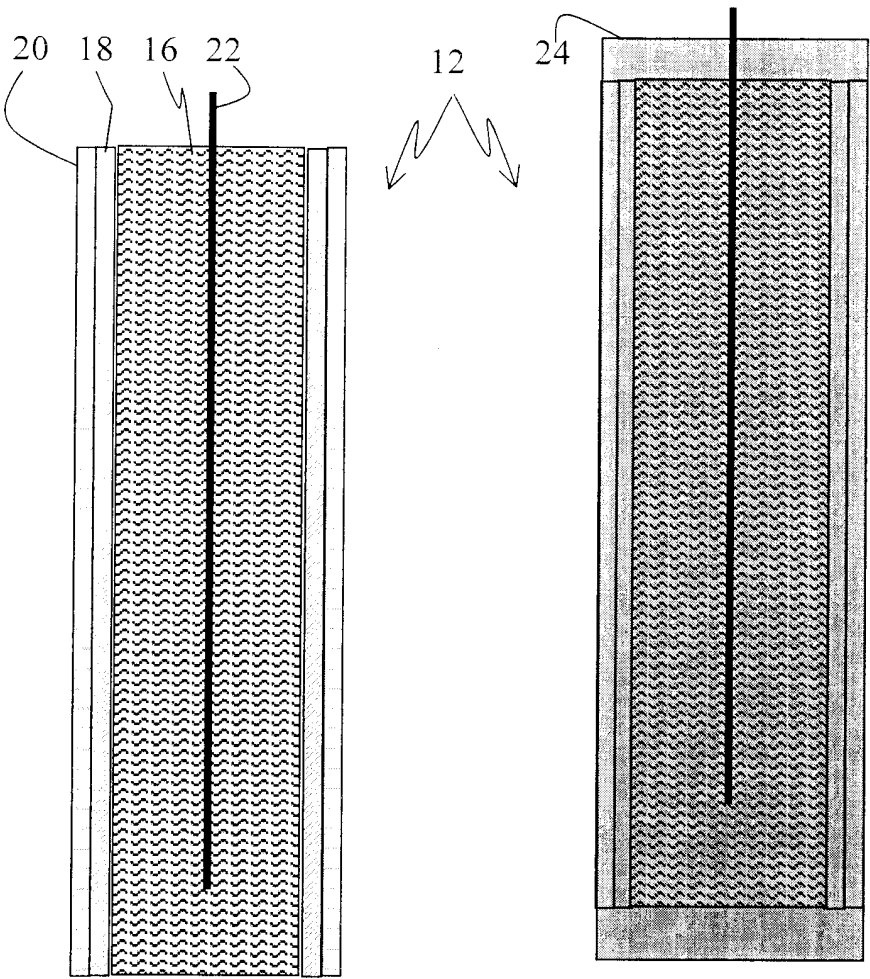


图 3A

剖面图

图 3B

剖面图—包括框架

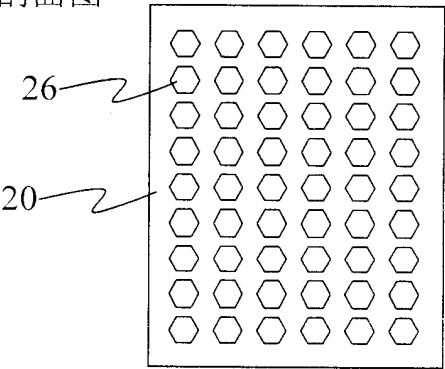


图 3C

前视图

阳极结构
第一实施例

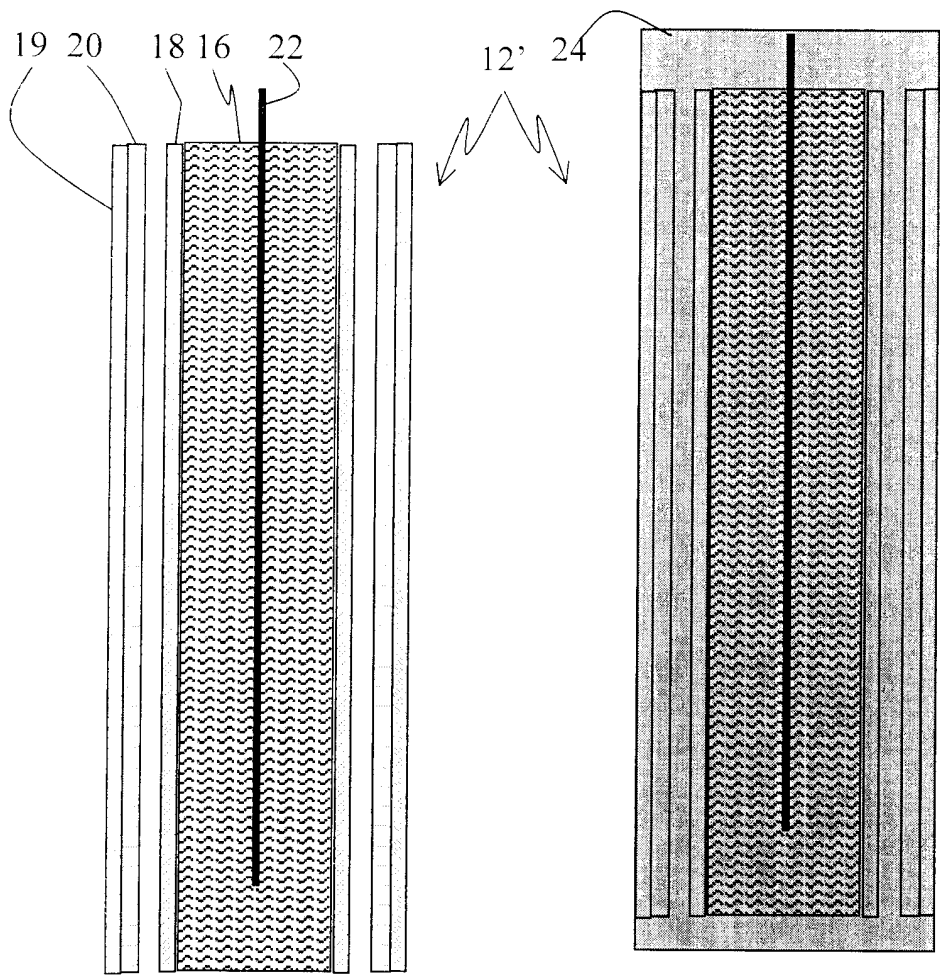


图 4A
剖面图

图 4B
剖面图—包括框架

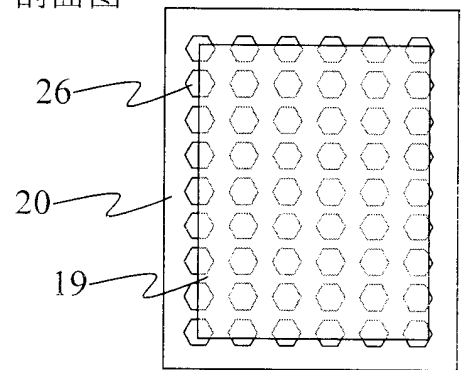


图 4C
前视图

阳极结构
第二实施例

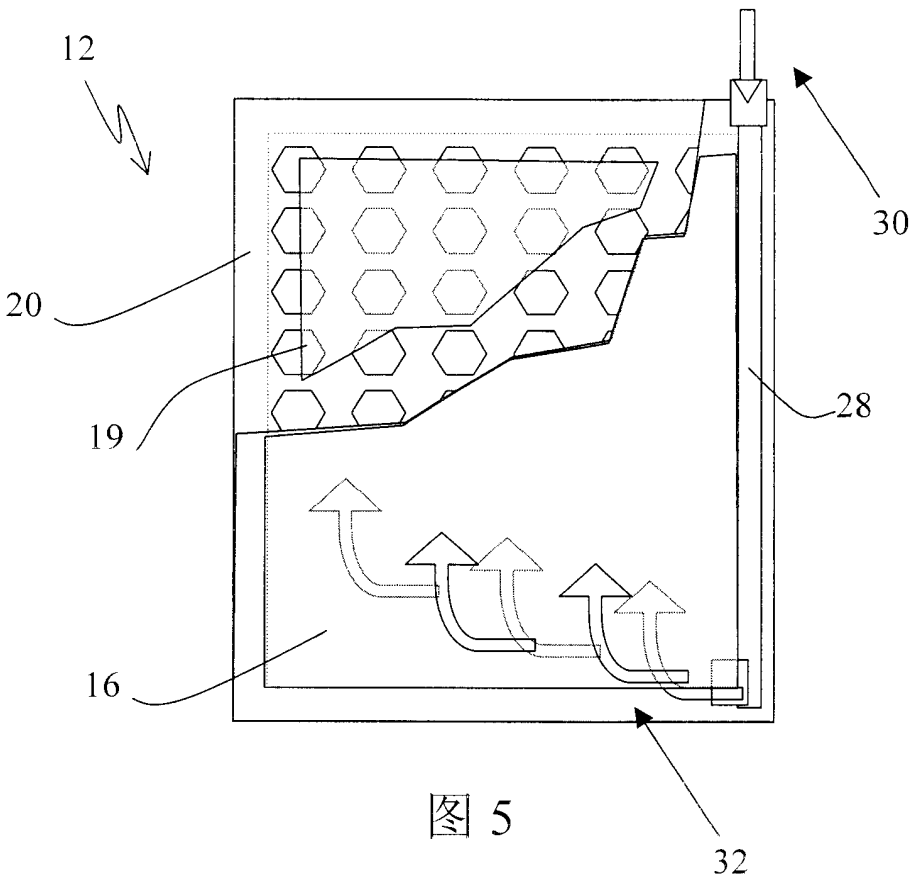


图 5

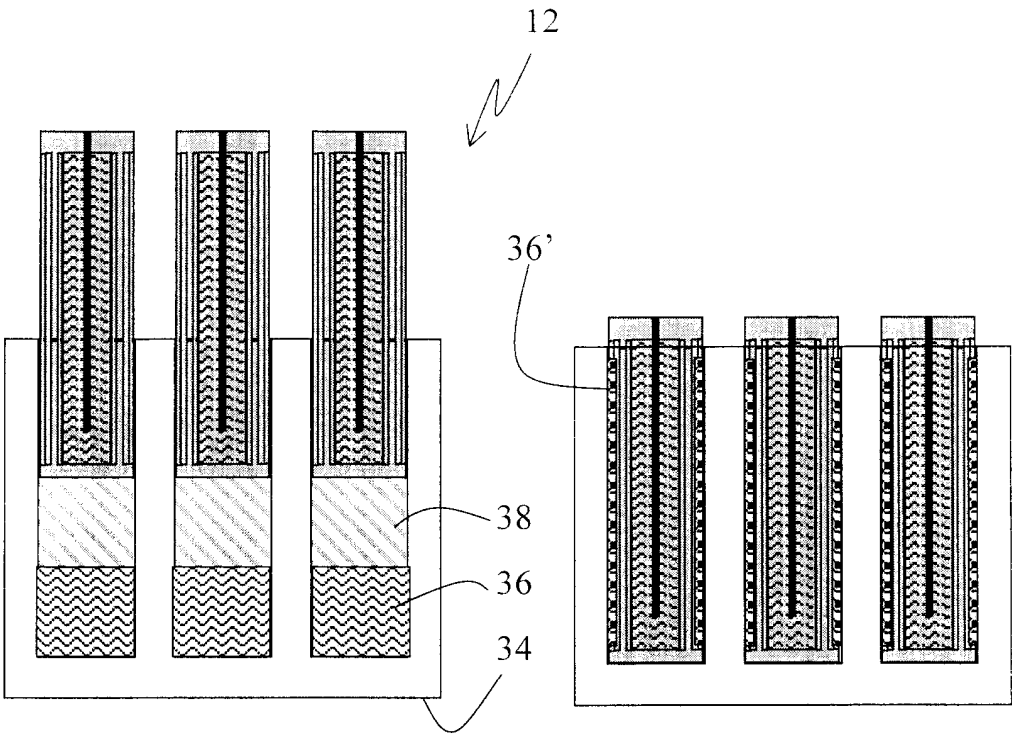


图 6A

图 6B

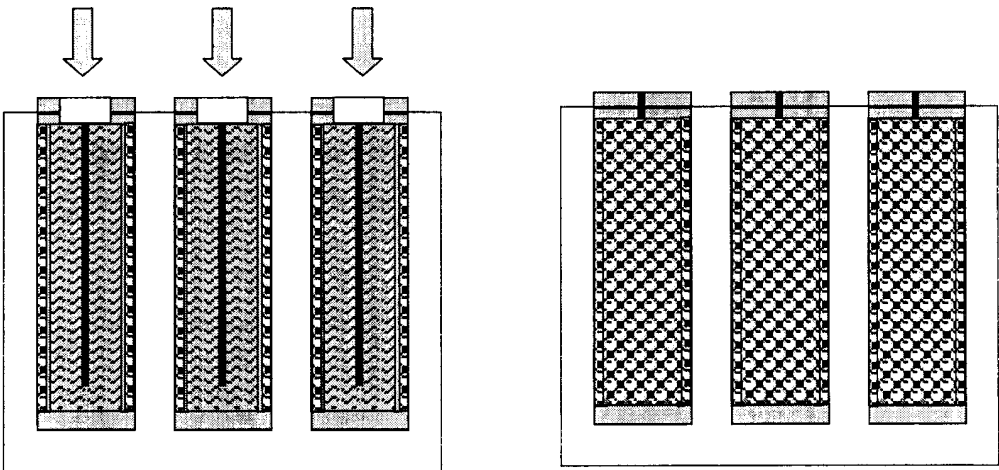
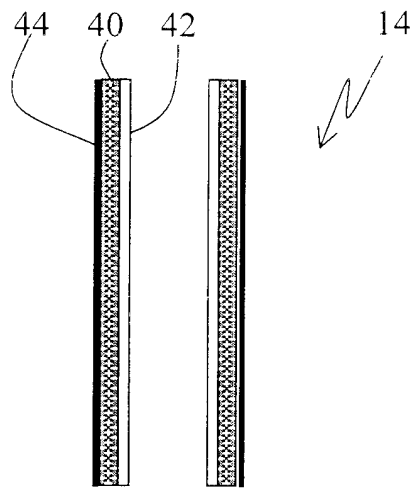


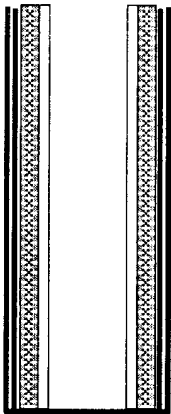
图 6C

图 6D



剖面（装配之前）

图 7A



剖面（装配之后）

图 7C

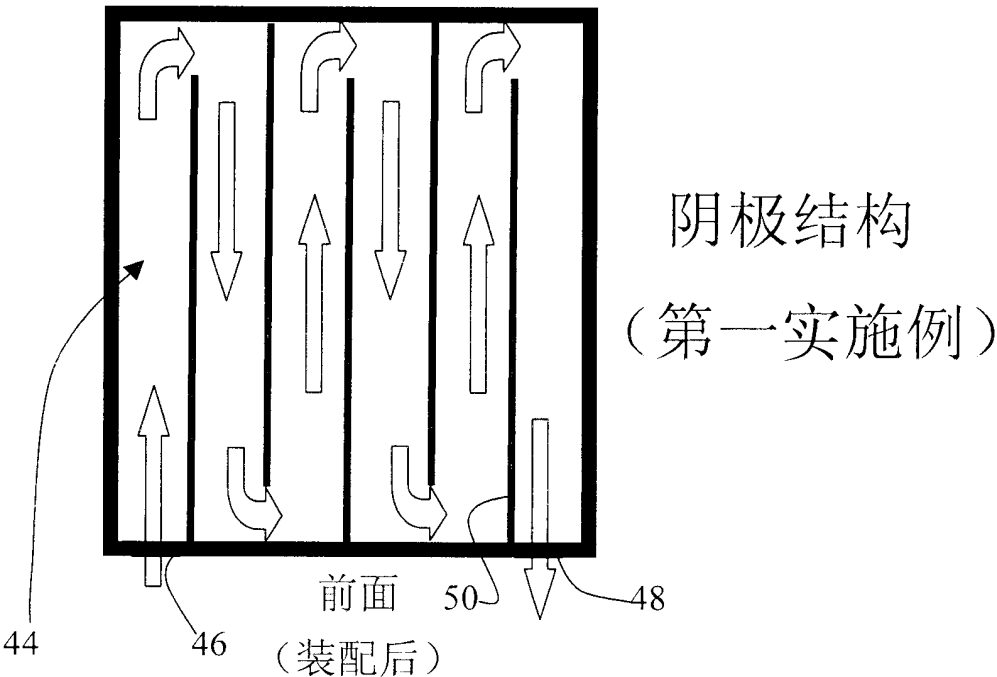
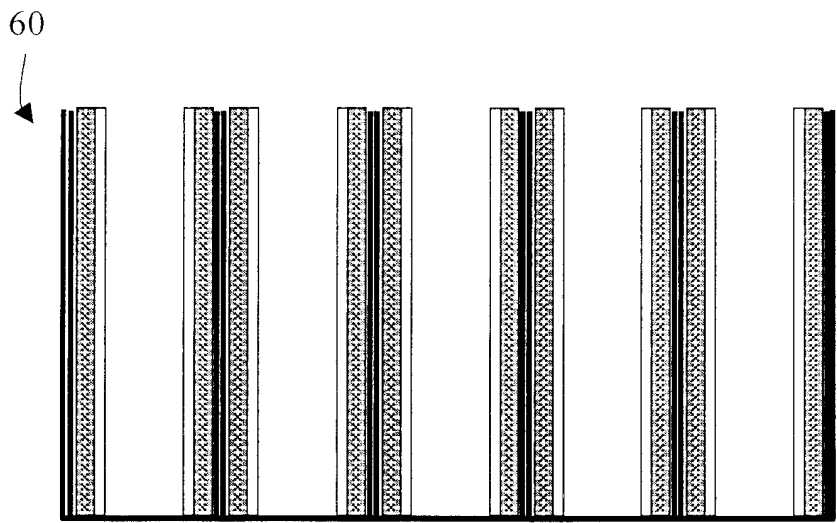
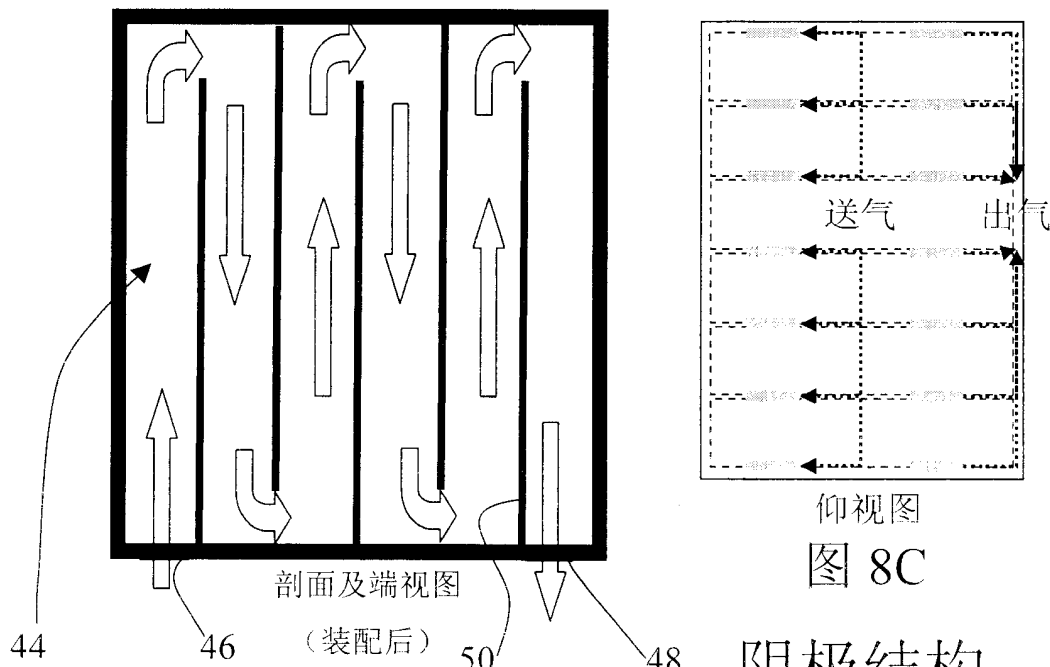


图 7B



剖面（装配之后）

图 8A

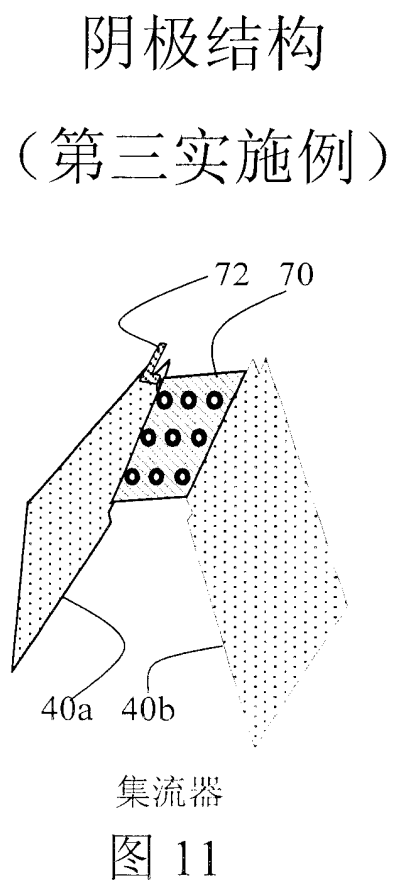
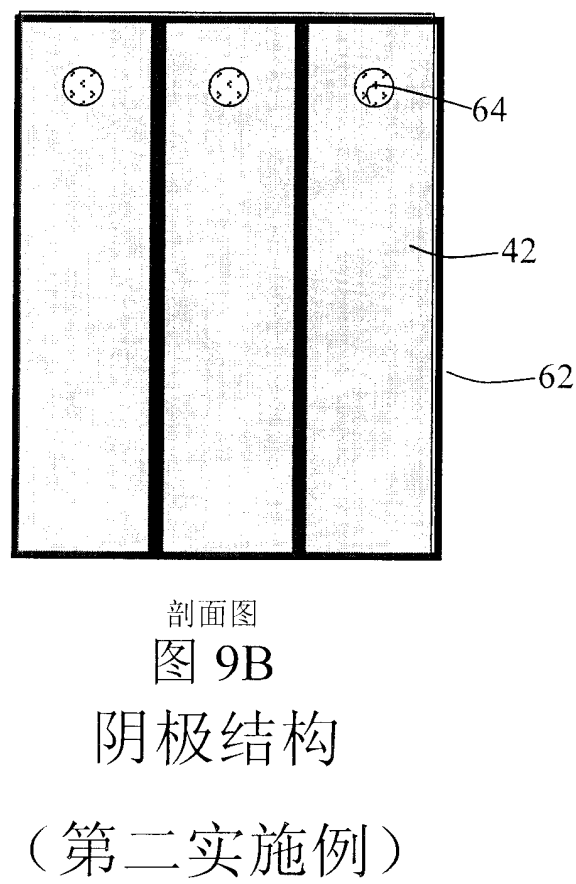
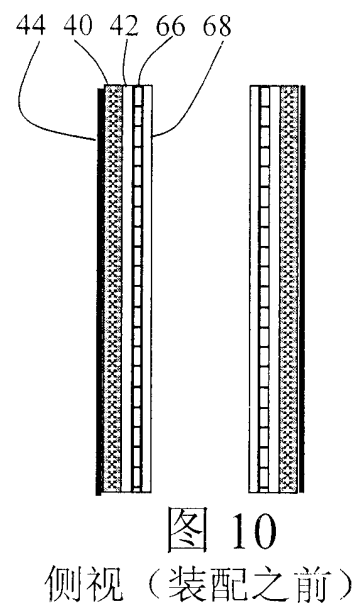
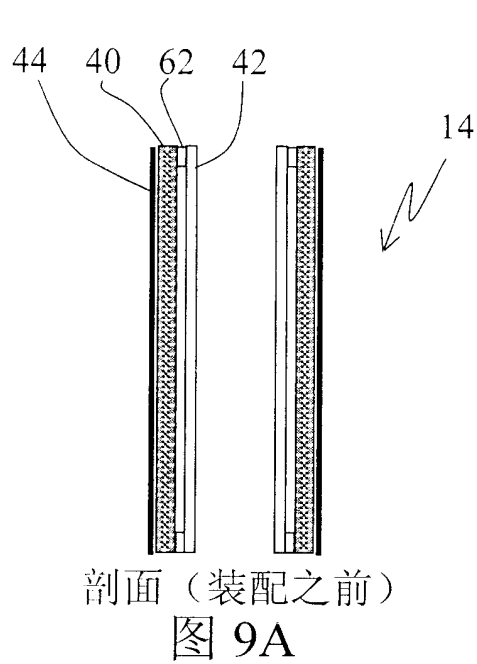


仰视图

图 8C

阴极结构
(多个电池)

图 8B



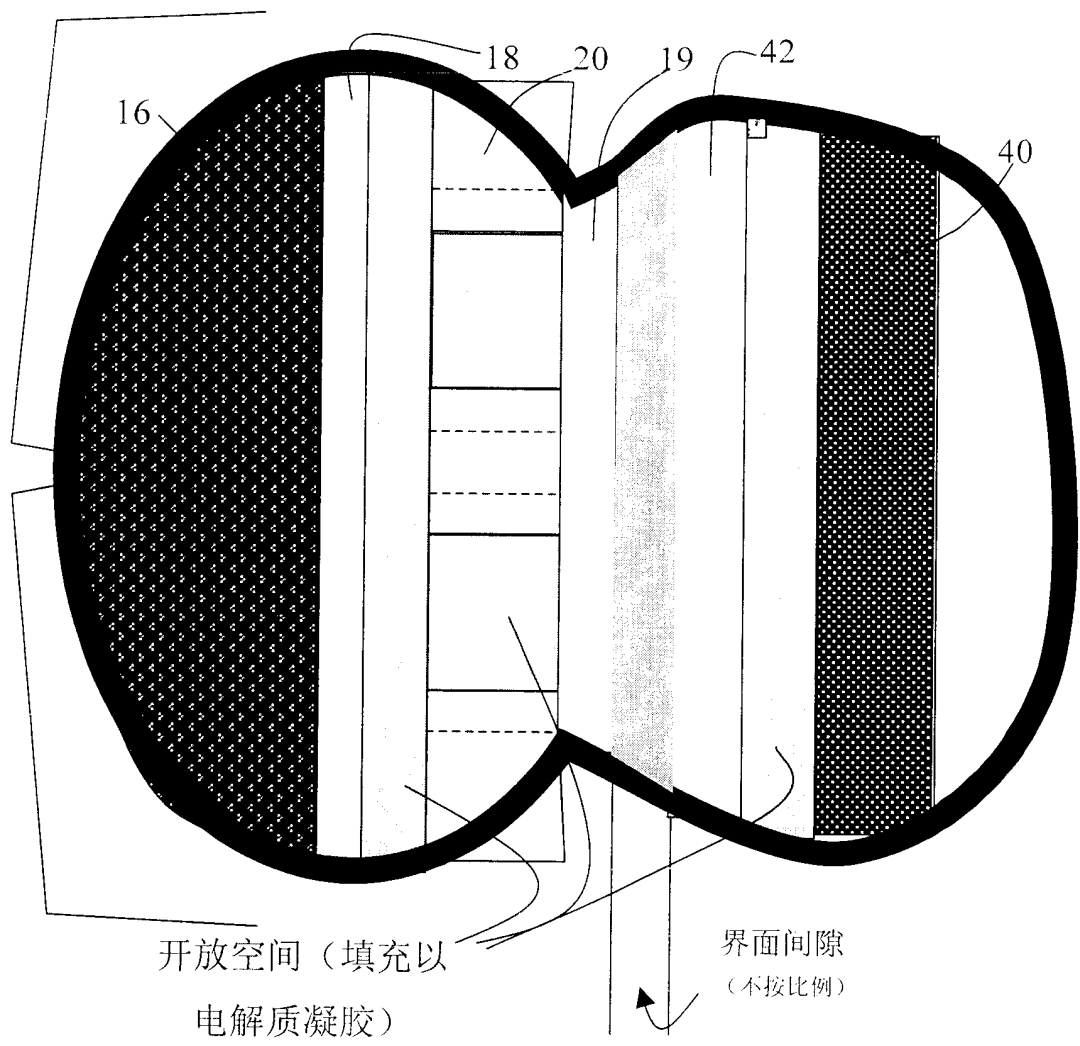


图 12A

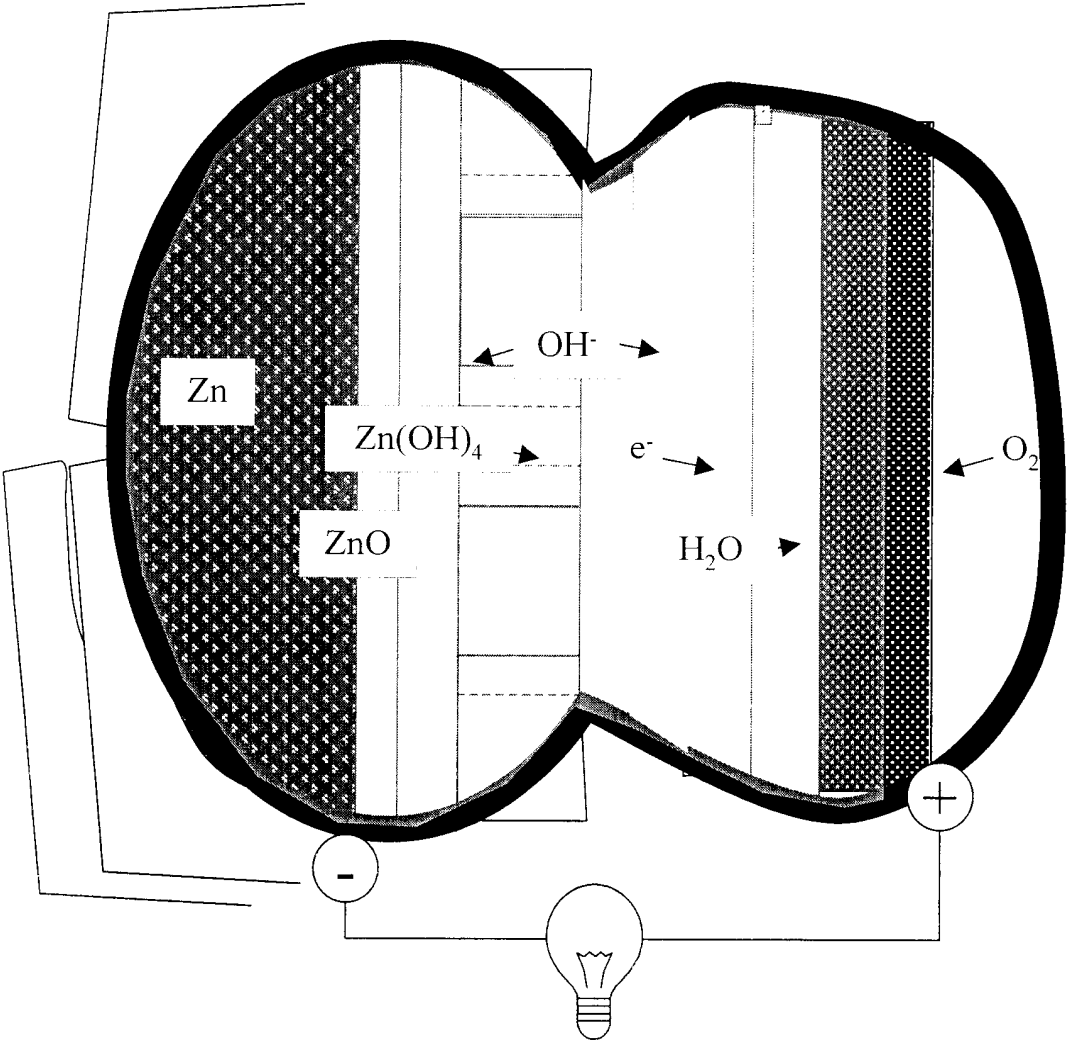


图 12B