



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106410238 A

(43)申请公布日 2017. 02. 15

(21)申请号 201610617602.0

(22)申请日 2016.07.29

(30)优先权数据

10-2015-0107513 2015.07.29 KR

(71)申请人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 崔京焕

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 钱大勇

(51) Int. Cl.

H01M 8/04089(2016.01)

H01M 8/0444(2016.01)

H01M 12/06(2006.01)

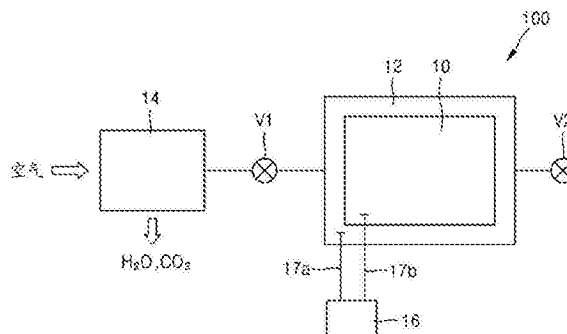
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

金属空气电池装置及其操作方法

(57)摘要

提供一种金属空气电池装置以及操作金属空气电池装置的方法,所述包括:通过向金属空气电池单元供应空气来操作该金属空气电池单元;通过停止向金属空气电池单元供应空气来停止金属空气电池单元的操作;以及通过执行放电操作来去除金属空气电池单元中的残余氧气。



1. 一种操作金属空气电池装置的方法,该方法包括:
通过向所述金属空气电池装置的金属空气电池单元供应空气来操作所述金属空气电池单元;
通过停止向所述金属空气电池单元供应空气来停止操作所述金属空气电池单元;以及
通过执行放电操作来去除所述金属空气电池单元中的残余氧气。
2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述金属空气电池装置包括:
电池室,其中布置了所述金属空气电池单元;以及
空气供应单元,其向所述电池室供应空气。
3. 如权利要求2所述的方法,还包括:
向所述空气供应单元供应外部空气;
从所述外部空气中去除杂质;以及
向所述电池室供应去除了杂质的空气。
4. 如权利要求3所述的方法,其中,所述去除了杂质的空气通过供气阀被供应到所述电池室。
5. 如权利要求2所述的方法,还包括:
在停止操作所述金属空气电池单元之后关闭连接到所述电池室的阀门。
6. 如权利要求5所述的方法,其中,连接到所述电池室的阀门包括:
连接在所述空气供应单元和所述电池室之间的供气阀;以及
排气阀,所述电池室中的空气通过该排气阀被排出到所述电池室的外部。
7. 如权利要求2所述的方法,其中,去除所述金属空气电池单元中的残余氧气被继续直到所述金属空气电池单元中的氧气浓度或者所述电池室中的氧气浓度达到预设的浓度值为止。
8. 如权利要求7所述的方法,其中,所述金属空气电池装置还包括:
氧气浓度测量设备,其测量所述电池室中的氧气浓度或所述金属空气电池单元中的氧气浓度。
9. 如权利要求7所述的方法,其中,所述电池室的预设浓度值或所述金属空气电池单元的预设浓度值在约百万分之1到约百万分之10的范围中。
10. 如权利要求1所述的方法,其中,去除所述金属空气电池单元中的残余氧气包括使用恒定电流方法、恒定电压方法或者其组合。
11. 如权利要求1所述的方法,其中,去除所述金属空气电池单元中的残余氧气是通过放电电流执行的并且被继续直到放电电压达到截止电压值为止。
12. 如权利要求1所述的方法,其中,所述截止电压在约1.2伏特到约1.6伏特的范围中。
13. 如权利要求2所述的方法,其中,去除所述金属空气电池单元中的残余氧气包括施加等于或大于所述金属空气电池单元的预设截止电压的电压直到所述金属空气电池单元的电流值达到大约零为止。
14. 一种金属空气电池装置,包括:
金属空气电池单元,其包括阴极、阳极和所述阴极和所述阳极之间的离子传导层;
电池室,其中布置了所述金属空气电池单元;
空气供应单元,其向所述电池室供应空气;以及

氧气浓度测量设备,其测量所述金属空气电池单元中的氧气浓度或者所述电池室中的氧气浓度。

15.如权利要求14所述的金属空气电池装置,其中,所述氧气浓度测量设备包括测量所述金属空气电池单元中的氧气浓度的第一测量单元和测量所述电池室中的氧气浓度的第二测量单元的至少一者。

金属空气电池装置及其操作方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年7月29日递交的韩国专利申请10-2015-0107513号的优先权,以及由此产生的所有益处,这里通过引用将该韩国申请的内容全部并入。

技术领域

[0003] 本公开涉及金属空气电池(metal-air battery)装置和操作金属空气电池装置的方法。

背景技术

[0004] 金属空气电池装置通常包括可吸收/排放例如锂离子之类的金属离子的阳极、使用空气中的氧气作为活性材料的阴极和介于阳极和阴极之间的金属离子传导介质。

[0005] 在这种金属空气电池中,从外部进入的氧气的还原/氧化反应在阴极上发生并且金属的氧化/还原反应在阳极上发生,并且从这些反应生成的化学能量被提取作为电能。例如,金属空气电池在放电时吸收氧气并且在充电时生成氧气。这样,由于金属空气电池使用空气中的氧气,所以金属空气电池的能量密度可大大提高。例如,金属空气电池可具比相关技术的锂离子电池大几倍的能量密度。另外,金属空气电池在异常高温中点燃的可能性非常低,从而具有高稳定性。另外,由于金属空气电池是仅利用氧气的吸收/排放来操作的,而不使用重金属,从而引起环境污染的可能性很小。当前,金属空气电池作为下一代的电池吸引了注意,并且已经进行了关于金属空气电池的许多研究。

发明内容

[0006] 本文公开的实施例针对的一种从金属空气电池装置中去除未反应的氧气的方法。

[0007] 本文公开的实施例针对的是一种包括氧气浓度测量设备的金属空气电池装置。

[0008] 根据一示范性实施例,一种操作金属空气电池装置的方法包括:通过向金属空气电池装置的金属空气电池单元供应空气来操作该金属空气电池单元;通过停止向金属空气电池单元供应空气来停止操作金属空气电池单元;以及通过执行放电操作来去除金属空气电池单元中的残余氧气。

[0009] 在一示范性实施例中,金属空气电池装置可包括其中布置了金属空气电池单元的电池室和向电池室供应空气的空气供应单元。

[0010] 在一示范性实施例中,该方法还可包括向空气供应单元供应外部空气,从外部空气中去除杂质,并且向电池室供应去除了杂质的空气。

[0011] 在一示范性实施例中,去除了杂质的空气可通过供气阀被供应到电池室。

[0012] 在一示范性实施例中,该方法还可包括:在停止操作金属空气电池单元之后关闭连接到电池室的阀门。

[0013] 在一示范性实施例中,连接到电池室的阀门可包括:连接在空气供应单元和电池室之间的供气阀;以及排气阀,电池室中的空气通过该排气阀被排出到电池室的外部。

[0014] 在一示范性实施例中,去除金属空气电池单元中的残余氧气可被继续直到金属空气电池单元或电池室中的氧气的浓度达到预定值为止。

[0015] 在一示范性实施例中,该方法还可包括氧气浓度测量设备,其测量电池室中的氧气浓度或金属空气电池单元中的氧气浓度。

[0016] 在一示范性实施例中,电池室或金属空气电池单元的预定氧气浓度值可在从约1百万分之一(ppm)到约10ppm的范围中。

[0017] 在一示范性实施例中,去除金属空气电池单元中的残余氧气可包括使用恒定电流方法、恒定电压方法或者其组合。

[0018] 在一示范性实施例中,去除金属空气电池单元中的残余氧气可通过放电电流执行并且被继续直到放电电压达到截止电压值为止。

[0019] 在一示范性实施例中,截止电压可在从约1.2伏特(V)到约1.6V的范围中。

[0020] 在一示范性实施例中,去除金属空气电池单元中的残余氧气可通过施加等于或大于金属空气电池单元的预设截止电压的电压来执行并且可被继续直到金属空气电池单元的电流值达到大约零(0)为止。

[0021] 根据另一实施例,一种金属空气电池装置包括:金属空气电池单元,其包括阳极、阴极以及阳极和阴极之间的离子传导层;电池室,其中布置了金属空气电池单元;空气供应单元,其向电池室供应空气;以及氧气浓度测量设备,其测量金属空气电池单元中的氧气浓度或者电池室中的氧气浓度。

[0022] 在一示范性实施例中,氧气浓度测量设备可包括测量金属空气电池单元中的氧气的浓度的第一测量单元和测量电池室中的氧气的浓度的第二测量单元的至少一者。

附图说明

[0023] 通过以下结合附图对示范性实施例的描述,这些和/或其他特征将变得清楚并且更容易领会,附图中:

[0024] 图1是根据一示范性实施例的金属空气电池装置的示意图;

[0025] 图2是根据一示范性实施例的金属空气电池装置的金属空气电池单元的示意截面图;

[0026] 图3是根据一示范性实施例的操作金属空气电池装置的方法的流程图;

[0027] 图4是图3的操作金属空气电池装置的方法的流程图;

[0028] 图5是根据一示范性实施例的去除金属空气电池装置的残余氧气的方法的流程图;

[0029] 图6是示出在具有氧气含量大约为21%的的空气的电池室中在去除残余氧气期间氧气浓度的变化的曲线图;并且

[0030] 图7是示出在具有氧气含量大约为50%的的空气的电池室中在去除残余氧气期间氧气浓度的变化的曲线图。

具体实施方式

[0031] 现在将在下文中参考附图更充分描述本发明,在附图中示出了各种实施例。然而,本发明可体现为许多不同的形式,而不应当被解释为限于本文记载的实施例。更确切地说,

提供这些实施例是为了使本公开将会透彻且完整,并且将会把本发明的范围完整地传达给本领域技术人员。相似的标号始终指代相似的元素。

[0032] 要理解,当称一元素在另一元素“上”时,其可直接在该另一元素上或者可以有居间的元素存在于其间。相反,当称一元素“直接”在另一元素“上”时,则不存在居间的元件。

[0033] 要理解,虽然在本文中可使用术语“第一”、“第二”、“第三”等等来描述各种元素、组件、区域、层和/或区段,但这些元素、组件、区域、层和/或区段不应受这些术语所限。这些术语只是用于将一个元素、组件、区域、层或区段与另一元素、组件、区域、层或区段相区分。从而,以下论述的“第一元素”、“组件”、“区域”、“层”或“区段”可被称为第二元素、组件、区域、层或区段,而不脱离本文的教导。

[0034] 本文使用的术语只是为了描述特定实施例,而并不意欲作出限制。就本文使用的而言,单数形式“一”和“该”意欲包括复数形式,其中包括“至少一者”,除非内容明确地另有指示。“或”的意思是“和/或”。按照本文使用的,术语“和/或”包括关联的列出项目中的一个或多个的任意和所有组合。还要理解,术语“包括”或“包含”当用在说明书中时规定了所记述的特征、区域、整数、步骤、操作、元素和/或组件的存在,但并不排除一个或多个其他特征、区域、整数、步骤、操作、元素、组件和/或其群组的存在或添加。

[0035] 另外,相对术语,例如“下部”或“底部”和“上部”或“顶部”,可在本文中用于描述如附图所示的一个元素与另一元素的关系。要理解,除了附图所示的方位以外,相对术语还意欲涵盖设备的不同方位。例如,如果附图之一中的设备被翻转,则被描述为在其他元素的“下部”侧的元素的方位于是就应当在其他元素的“上部”侧。取决于附图的特定方位,示范性术语“下部”因此可涵盖“下部”和“上部”两个方位。类似地,如果附图之一中的设备被翻转,那么被描述为在其他元素“下方”或“下面”的元素的方位于是将在其他元素的“上方”。示范性术语“下方”或“下面”因此可涵盖上方和下方两个方位。

[0036] 本文中使用的“大约”或“大致”包括了记述的值并且意思是在由本领域普通技术人员确定的特定值的可接受偏差范围内,其中考虑到了讨论中的测量和与特定量的测量相关联的误差(即,测量系统的限制)。例如,“大约”可以指在记述的的一个或多个标准偏差内,或者 $\pm 30\%$ 、 20% 、 10% 、 5% 内。

[0037] 除非另有定义,否则本文使用的所有术语(包括技术和科学术语)具有与本公开所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。还要理解,术语——例如常用的词典中定义的那些——应当被解释为具有与其在相关技术和本公开的上下文中的含义一致的含义,而不应当在理想化的或者过于正式的意义上来解释,除非本文明确地这样定义。

[0038] 本文参考作为理想化实施例的示意性图示的横截面图示描述了示范性实施例。因此,要预期到由于例如制造技术和/或容差而相对于图示的形状的变动。从而,本文描述的实施例不应当被解释为限于如本文所示的区域的特定形状,而要包括例如源自于制造的形状上的偏差。例如,被图示或描述为平坦的区域通常可具有粗糙和/或非线状的特征。另外,图示的尖锐角度可能是圆润的。从而,附图中图示的区域是示意性的并且其形状并不意欲图示区域的精确形状并且并不意欲限制这里的权利要求的范围。

[0039] 以下,将参考附图详细描述本发明的示范性实施例。

[0040] 图1是根据一示范性实施例的金属空气电池装置100的示意图。

[0041] 参考图1,金属空气电池装置100的示范性实施例包括向金属空气电池单元10供应

空气的空气供应单元14、利用从空气供应单元14供应的空气操作的金属空气电池单元10和包括金属空气电池单元10的电池室12。金属空气电池单元10从其外部接收空气以引起阴极反应并且使用空气中的氧气作为活性材料。空气供应单元14可通过供气阀V1供应用于引起电池室12的金属空气电池单元10中的阴极反应的空气。

[0042] 金属空气电池单元10布置在电池室12中,并且金属空气电池单元10包括多个金属空气电池单元。金属空气电池单元10在电池室12内反复地执行充电和放电操作。当金属空气电池单元10的操作停止时,未反应的氧气可残留在电池室12中。当金属空气电池单元10的阴极、阳极和电解质暴露于未反应的氧气时,分解反应可加速,从而金属空气电池装置100的容量和寿命可降低。操作金属空气电池装置100的方法的示范性实施例包括残余氧气去除过程,其中电化学过程被用于去除残留在金属空气电池单元10和电池室12中的氧气。

[0043] 在一示范性实施例中,金属空气电池装置100可包括用于测量金属空气电池单元10或电池室12中的氧气含量的氧气浓度测量设备。在一示范性实施例中,监视单元16可被包括在金属空气电池装置100中作为用于测量氧气浓度的氧气浓度测量设备。监视单元16可包括第一测量单元17a或第二测量单元17b的至少一者。第一测量单元17a可测量电池室12中的氧气浓度并且第二测量单元17b可测量金属空气电池单元10中的氧气浓度。

[0044] 图2是根据一示范性实施例的金属空气电池装置的金属空气电池单元10的示意截面图。

[0045] 参考图2,金属空气电池单元10的示范性实施例可包括可氧化或还原空气中的氧气的阴极20、可吸收或排放金属离子的阳极22和布置在阴极20和阳极22之间的离子传导层24。在这种实施例中,金属空气电池单元10还可包括布置在阴极20的表面上的阴极集流体26和扩散层30,和布置在阳极22的表面上的阳极集流体28。阴极20、阳极22、离子传导层24、阴极集流体26、阳极集流体28和扩散层30可共同定义或构成单元电池结构并且可具有被袋子32围绕的结构,在袋子32中定义了气孔34。金属空气电池单元10可具有包括多个单元电池的形状。

[0046] 在一示范性实施例中,阴极20可包括导电材料或由导电材料形成,该导电材料可氧化或还原空气中的氧气,但对此没有具体限制。在一个示范性实施例中,例如,阴极20可包括碳族材料或由碳族材料形成,例如石墨、石墨烯、炭黑或碳纤维。阴极活性材料可以是导电材料,例如金属纤维或金属网,或者铜、银、镍或铝的金属粉末。在这种实施例中,有机导电材料可用于形成阴极20。阴极20可包括导电材料或导电材料的混合物或者由导电材料或导电材料的混合物形成。在这种实施例中,阴极20还可包括热塑性树脂或热硬化树脂作为粘合剂,以及离子传导聚合物电解质。在这种实施例中,在阴极20中可添加用于氧化或还原氧气的催化剂。在这种实施例中,可以使用金属空气电池装置中使用的其他阴极材料,而没有具体限制。在一个示范性实施例中,例如,阴极20可通过以下方式形成:混合用于氧化或还原氧气的催化剂和粘合剂并且在导电材料中添加溶剂以形成溶液,并且将该溶液涂覆在阴极集流体26的表面上并使其干燥。

[0047] 阳极22可包括锂薄膜或由锂薄膜形成,并且可通过除了锂之外还包括阳极活性材料来形成。阳极22通过额外地将阳极活性材料与锂包括在一起可形成为合金、复合物或混合物的类型。除了锂之外的阳极活性材料可以是可从与锂形成合金的金属、过渡金属氧化物和非过渡金属氧化物中选择的至少一者。在一个示范性实施例中,例如,过渡金属氧化物

可包括锂钛氧化物、钒氧化物和锂钒氧化物。阳极22可通过在形成阳极活性复合物之后直接将阳极活性复合物涂覆在阳极集流体28上来形成。在一示范性实施例中,阳极22可以以这样的方式形成:在阳极活性复合物被形成并被浇铸在单独的支撑物上之后,阳极活性复合物被从支撑物上剥落并且粘着到阳极集流体28。

[0048] 离子传导层24是具有针对活性金属离子的传导性的离子传导膜并且可包括离子传导固态膜。在一示范性实施例中,离子传导固态膜可以是复合薄膜,该复合薄膜包括其中定义了小孔的多孔有机薄膜和在小孔中布置或形成的离子传导聚合物电解质。在这种实施例中,多孔有机薄膜可以例如是聚合物无纺布,例如聚丙烯材料无纺布、聚酰亚胺材料无纺布、聚苯硫醚材料无纺布,或者包括烯烃集团树脂或由烯烃集团树脂形成的多孔薄膜,其中烯烃集团树脂例如是聚乙烯、聚丙烯或聚丁烯。然而,示范性实施例的离子传导固态膜不限于此,而可以是相关技术中用于形成多孔有机薄膜的任何材料。离子传导层24可具有单层结构或多层结构。在离子传导层24具有多层结构的示范性实施例中,离子传导层24可具有包括复合薄膜和聚合物电解质薄膜的多层结构,其中该复合薄膜具有阻挡气体和水分的特性。在阴极20和阳极22之间还可布置分隔物。在替换示范性实施例中,离子传导层24可充当分隔物,并且可以任选地或者选择性地包括分隔物。在这种实施例中,分隔物可以是用于一般金属空气电池装置的任何分隔物。在一个示范性实施例中,例如,分隔物可包括聚合物无纺布或者由聚合物无纺布形成,例如聚丙烯材料无纺布、聚苯硫醚材料无纺布,或者包括烯烃集团树脂或由烯烃集团树脂形成的多孔薄膜,其中烯烃集团树脂例如是聚乙烯或聚丙烯。

[0049] 阴极集流体26和阳极集流体28可包括具有高导电性的任何金属材料或者由这样的金属材料形成。在一个示范性实施例中,例如,阴极集流体26和阳极集流体28可包括诸如铜、金、铂、银、镍或铁之类的金属,但金属不限于此。在一示范性实施例中,阴极集流体26和阳极集流体28除了金属以外还可包括导电金属氧化物和导电聚合物或者由导电金属氧化物和导电聚合物形成。阴极集流体26和阳极集流体28分别可具有其中非导电材料被涂覆在其表面上的结构。阴极集流体26和阳极集流体28可以弯曲,并且可具有弹性以在弯曲它们之后恢复到原始形状。

[0050] 扩散层30可被形成来提供用于向阴极20供应空气的空气路径。扩散层30可包括碳纤维集团材料或由碳纤维集团材料形成,例如炭纸。在一个示范性实施例中,例如,扩散层30可以是包括有机化合物的多孔薄膜。扩散层30可包括从均聚物、嵌段共聚物和无规共聚物中选择的至少一种聚合物。

[0051] 电池室12具有外壳形状来包围并密封金属空气电池单元10,并且可包括任何材料或由任何材料形成。电池室12的大小可基于金属空气电池装置100的用途和金属空气电池单元10中包括的金属空气电池单元的数目来确定,而没有具体限制。金属空气电池单元10具有组结构,并且可具有其中包括多个金属空气电池组的结构。

[0052] 本文使用的术语“空气”不仅包括大气中的空气,而且也包括任何包括氧气的气体混合物和纯氧气。

[0053] 图3是根据一示范性实施例的操作金属空气电池装置100的方法的流程图。

[0054] 参考图3,操作金属空气电池装置100的方法的示范性实施例包括:向金属空气电池单元10供应空气(S10);利用供应的空气中的氧分子作为活性材料执行金属空气电池单

元10的放电操作至少一次(S20);并且在停止供应额外的空气和操作金属空气电池单元10之后去除金属空气电池单元10中的残余氧气(S30)。

[0055] 图4是图3的向金属空气电池装置100供应空气的方法的流程图。

[0056] 参考图4,为了引起阴极反应,金属空气电池单元10可接收外部空气并且可使用外部空气中的氧分子作为活性材料。在这种实施例中,金属空气电池装置100可包括空气供应系统来使用空气中的氧分子。在这种实施例中,外部空气被供应到构成空气供应系统的空气供应单元14(S12)。在这种实施例中,空气供应单元14的空气中包括的杂质被去除(S14)。通过去除可不用于金属空气电池单元10的阴极反应的杂质可增大氧气的相对浓度。这里,例如,杂质可以是水分 H_2O 和二氧化碳 CO_2 。空气中包括的例如水分和二氧化碳之类的杂质可干扰金属过氧化物(例如, Li_2O_2)的生成,从而金属空气电池的容量和寿命可降低。在这种实施例中,去除了杂质的空气可被供应到电池室12(S16)。存在于电池室12中的气体可通过排气阀V2被排出到电池室12的外部。供应到电池室12的空气可用作金属空气电池单元10的阴极反应的活性材料。

[0057] 在这种实施例中,如图1中所示,从空气供应单元14向金属空气电池单元10供应包括氧气的空气可继续直到金属空气电池单元10的放电操作完成为止。在从空气供应单元14向金属空气电池单元10供应空气的操作中,可在供气阀V1和排气阀V2被打开的状态中连续执行空气的移动。在一示范性实施例中,金属空气电池单元10的操作可表示金属空气电池单元10通过从空气供应单元14接收包括氧气的空气来进行的金属空气电池单元10的充电和放电。

[0058] 图5是图3的去除金属空气电池单元10的残余氧气的方法的流程图。

[0059] 参考图5,在一示范性实施例中,当金属空气电池单元10的充电和放电被停止时,空气供应单元14的操作被停止,并且连接到电池室12的阀门被关闭(S100)。连接到电池室12的阀门可以是供气阀V1和排气阀V2。来自空气供应单元14的空气供应可通过关闭供气阀V1来阻止,并且外部空气反向进入电池室12中可通关闭排气阀V2来阻止。排气阀V2可充当用于防止外部空气反向供应到电池室12中的止回阀。

[0060] 在这种实施例中,利用电化学方法,在不额外供应包括氧气的空气的情况下,去除了金属空气电池单元10和电池室12中的残余氧气(S120)。在一个示范性实施例中,例如,如下化学方程式1所示,电池室12的金属空气电池单元10中的残余氧气可由通过使氧气与锂发生反应生成过氧化锂 Li_2O_2 的反应来去除。

[0061] [化学方程式1]

[0062] $2Li+O_2 \rightarrow Li_2O_2$

[0063] 该反应可类似于金属空气电池单元10的放电化学反应。当金属空气电池单元10的操作被停止时,连接到电池室12的供气阀V1和排气阀V2被关闭并且放电操作可继续直到金属空气电池单元10中的氧气的浓度被降低为止。在关闭连接到电池室12的供气阀V1和排气阀V2之后,当在金属空气电池单元10中进行如化学方程式1中所示的化学反应时,金属空气电池单元10中的氧气的浓度可降低。

[0064] 当生成了用于去除金属空气电池单元10中的残余氧气的电化学反应时,判定金属空气电池单元10是否达到了预先设置的值或状态(例如,预定的值或状态)(S140)。当判定金属空气电池单元10没有达到预先设置的值或状态时,判定为“否”,并且氧气去除反应继

续。当判定金属空气电池单元10达到了预先设置的值或状态时,判定为“是”,并且氧气去除反应停止。

[0065] 这里,预先设置的值或状态可按各种方式来确定。

[0066] 在一示范性实施例中,预先设置的值或状态可以是金属空气电池单元10或电池室12中的氧气的浓度。在这种实施例中,用于去除金属空气电池单元10中的残余氧气的电化学反应可继续直到金属空气电池单元10或电池室12中的氧气的浓度达到预定值为止。在一个示范性实施例中,例如,当金属空气电池单元10或电池室12中的氧气的浓度达到了约1百万分之一(ppm)到约10ppm的范围中的预定浓度时,可判定金属空气电池单元10中的大部分残余氧气被去除了,从而残余氧气去除操作可完成。在一示范性实施例中,金属空气电池单元10或电池室12中的氧气的浓度可由监视单元16测量。在一示范性实施例中,电池室12中的氧气的浓度可由第一测量单元17a测量,并且金属空气电池单元10中的氧气的浓度可由第二测量单元17b测量。在替换示范性实施例中,金属空气电池单元10和电池室12中的氧气的浓度可基本上彼此相同,从而第一测量单元17a和第二测量单元17b之一可被省略。

[0067] 在替换示范性实施例中,预先设置的值或状态可以是金属空气电池单元10的截止电压。截止电压可被预先设置来在执行金属空气电池单元10的放电操作时保护金属空气电池单元10。在一个示范性实施例中,例如,在从约1.0伏特(V)到约3.0V的范围中或者从约1.2(V)到约1.6V的范围中的截止电压可被设置为预先设置的值或状态。用于去除金属空气电池单元10中的残余氧气的电化学反应可与金属空气电池单元10的放电反应类似,从而金属空气电池单元10的电压状态可被维持为不低于截止电压。

[0068] 在一示范性实施例中,在金属空气电池单元10的放电操作期间,可以使用恒定电流方法、恒定电压方法或者恒定电流和恒定电压的混合方法。在这种实施例中,用于去除金属空气电池单元10中的残余氧气的电化学反应可以使用恒定电流方法、恒定电压方法或者恒定电流和恒定电压的混合方法。在一个示范性实施例中,例如,恒定电流方法是这样一种方法:当在利用恒定放电电流去除金属空气电池单元10中的残余氧气的同时放电电压达到截止电压时,可停止残余氧气去除操作。恒定电压方法是这样一种方法:当在利用恒定电压也就是等于或大于预设的截止电压的电压来去除金属空气电池单元10中的残余氧气的同时电流值达到零(0)时,可停止残余氧气去除操作。

[0069] 在一示范性实施例中,如上所述,去除金属空气电池单元10或电池室12中的残余氧气的操作可被预先编程并且可在金属空气电池单元10的操作被停止之后被自动执行。

[0070] 图6是示出在具有氧气含量大致为21%的的空气的电池室12中在去除残余氧气期间氧气浓度的变化的曲线图。

[0071] 参考图6,一般空气中的氧气含量可大致为21%。在通过由空气供应单元14向电池室12供应具有大致21%的氧气浓度的空气来操作金属空气电池单元10之后,金属空气电池单元10的操作被停止。当金属空气电池单元10的操作被停止时,连接到电池室12的供气阀V1和排气阀V2两者都被关闭,并且去除金属空气电池单元10和电池室12中的残余氧气的操作被执行。当利用与金属空气电池单元10的一般操作电流类似的电流密度(0.24毫安每平方厘米(mA/cm^2),0.2C)来去除残余氧气时,金属空气电池单元10和电池室12中的所有残余氧气在大致30秒内被去除。当利用低电流模式(0.12 mA/cm^2 ,0.1C/0.024 mA/cm^2 ,0.02C)来去除残余氧气时,金属空气电池单元10和电池室12中的所有残余氧气在大致60秒或300秒内

被去除。这里，金属空气电池单元10可例如是具有大致300升的体积的30千瓦小时(kWh)级别的金属空气电池。电池室12的体积大致为330升，并且电池室12中的未反应空气的体积可大致为30升。

[0072] 图7是示出在具有氧气浓度大约为50%的的空气的电池室中在去除残余氧气期间氧气浓度的变化的曲线图。

[0073] 参考图7，一般空气中的氧气浓度可大致为21%。空气中的杂质可被空气供应单元14去除，从而具有高氧气浓度——例如在从约30%到约70%的范围中——的空气可被供应到电池室12。这里，在通过由空气供应单元14向电池室12供应具有大致50%的氧气浓度的空气来操作金属空气电池单元10之后，操作被停止。当操作被停止时，连接到电池室12的供气阀V1和排气阀V2两者都被关闭，并且去除金属空气电池单元10和电池室12中的残余氧气的操作被执行。当利用与金属空气电池单元10的一般操作电流类似的电流密度($0.24\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.2C)来去除残余氧气时，金属空气电池单元10和电池室12中的所有残余氧气在大致68秒内被去除。当利用低电流模式($0.12\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.1C / $0.024\text{mA}/\text{cm}^2$, 0.02C)来去除残余氧气时，金属空气电池单元10和电池室12中的所有残余氧气在大致130秒或680秒内被去除。这里，金属空气电池单元10可例如是具有大致300升的体积的30kWh级别的金属空气电池。电池室12的体积大致为330升，并且电池室12中的未反应空气的体积可大致为30升。在一示范性实施例中，如上所述，金属空气电池单元10和电池室12中的所有未反应氧气被去除，并且只有作为惰性气体的氮气 N_2 在电池室12中，从而可有效地防止金属空气电池的容量和寿命的降低。

[0074] 根据示范性实施例，一种金属空气电池装置包括氧气浓度测量设备。在这种实施例中，在金属空气电池单元的操作之后残留的残余氧气可被去除。由于金属空气电池装置中的残余氧气被去除，所以可防止金属空气电池装置的容量的降低和寿命的降低。

[0075] 根据示范性实施例，操作金属空气电池装置的方法可应用到各种领域，也就是说该方法可应用到工业电池或家用电池的操作，并且也可应用到机动车辆电池。

[0076] 虽然已参考附图描述了一个或多个示范性实施例，但本领域普通技术人员将会理解，在不脱离如所附权利要求限定的精神和范围的情况下，可对其进行形式和细节上的各种改变。

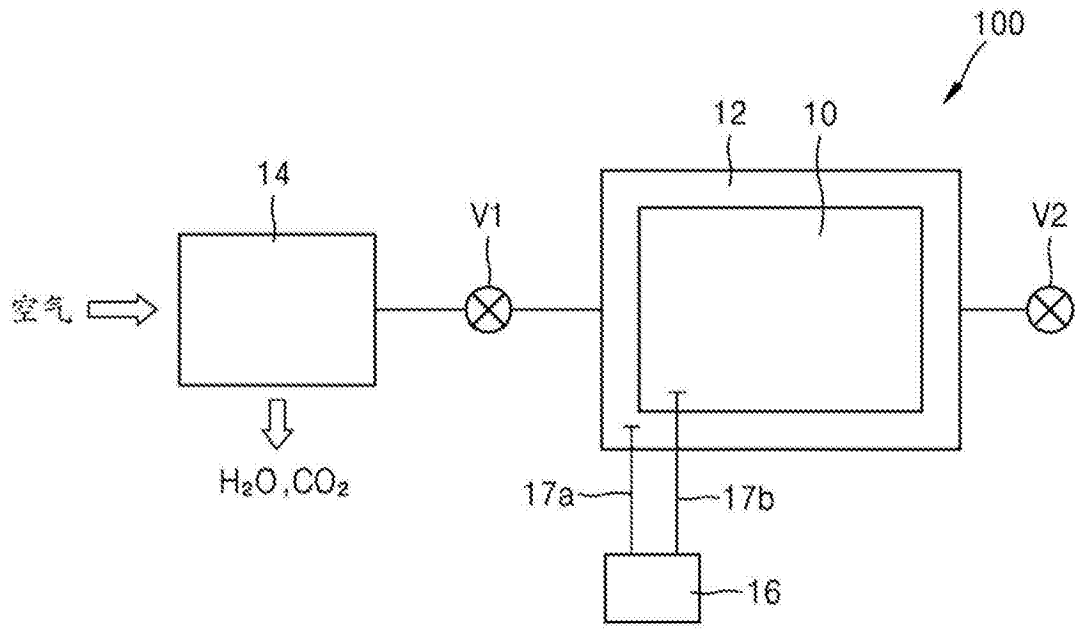


图1

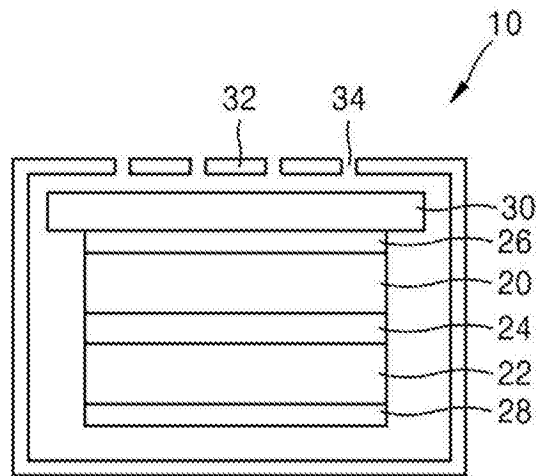


图2

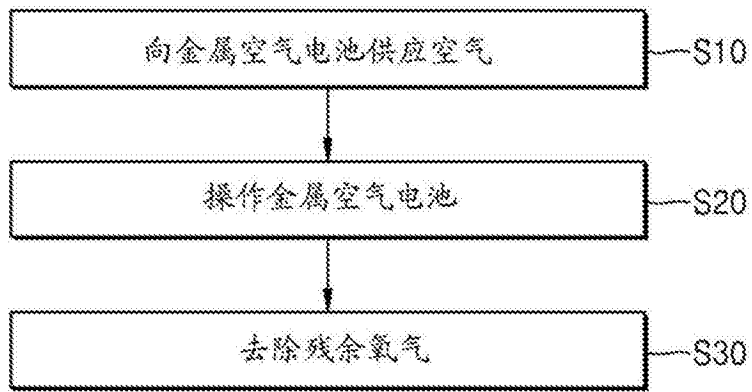


图3

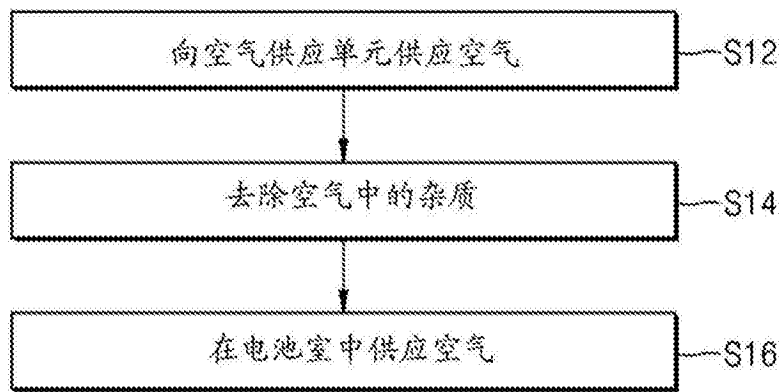


图4

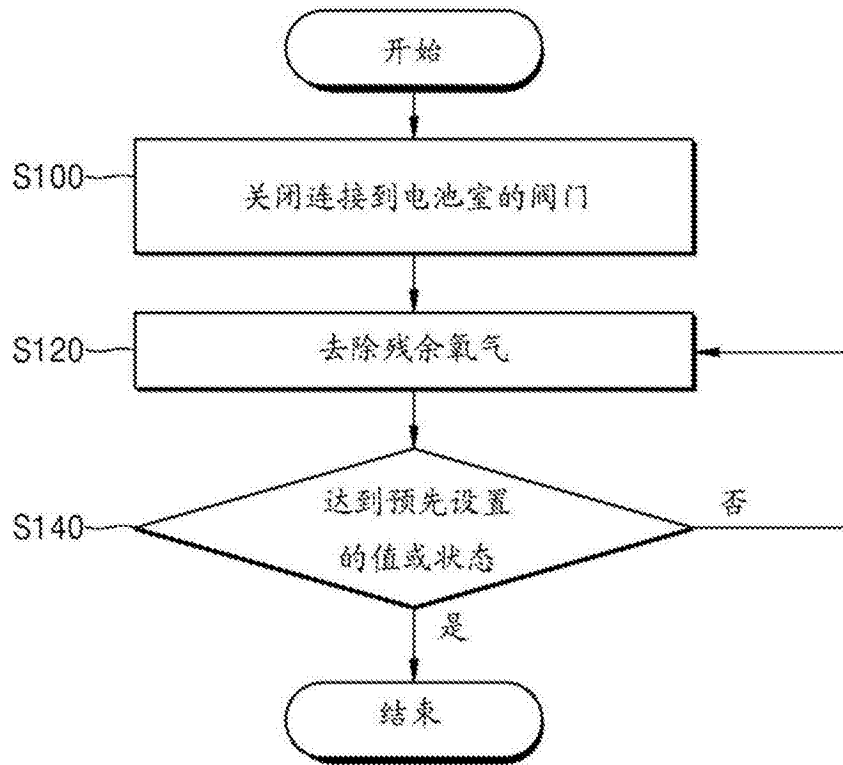


图5

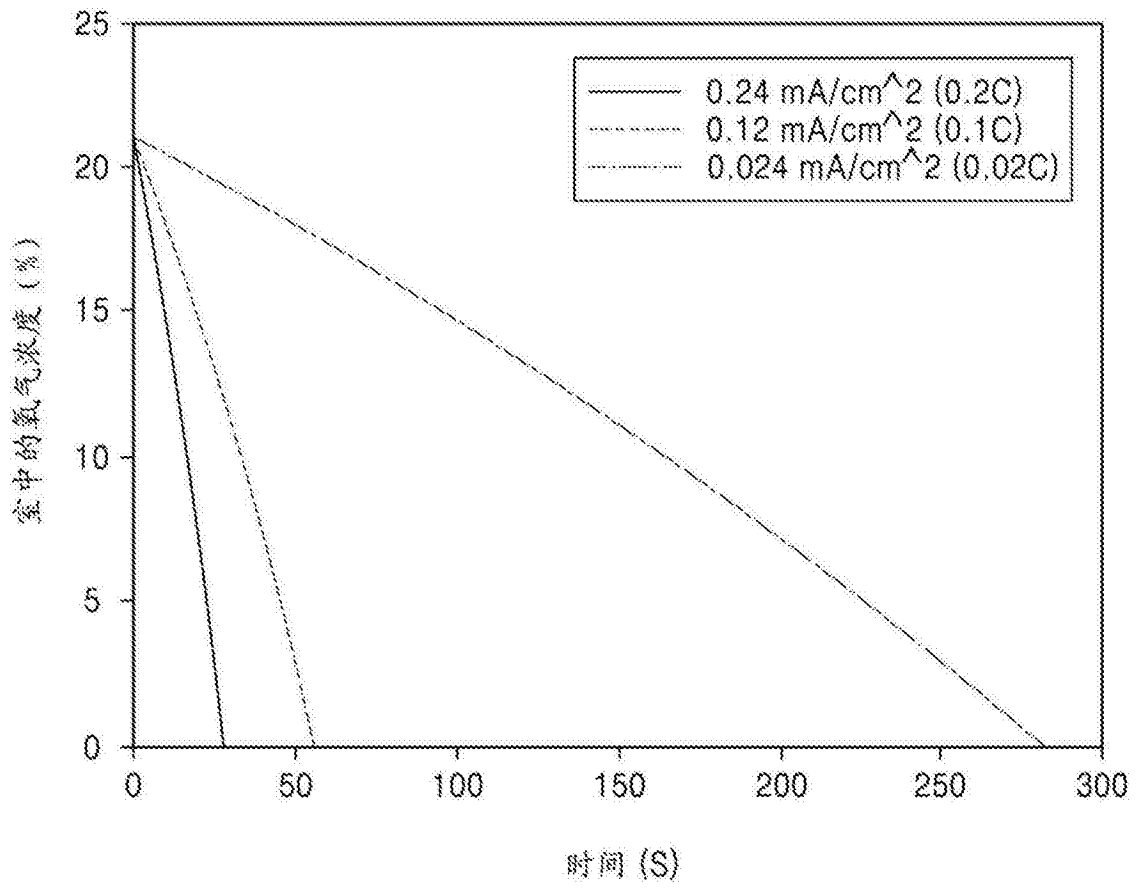


图6

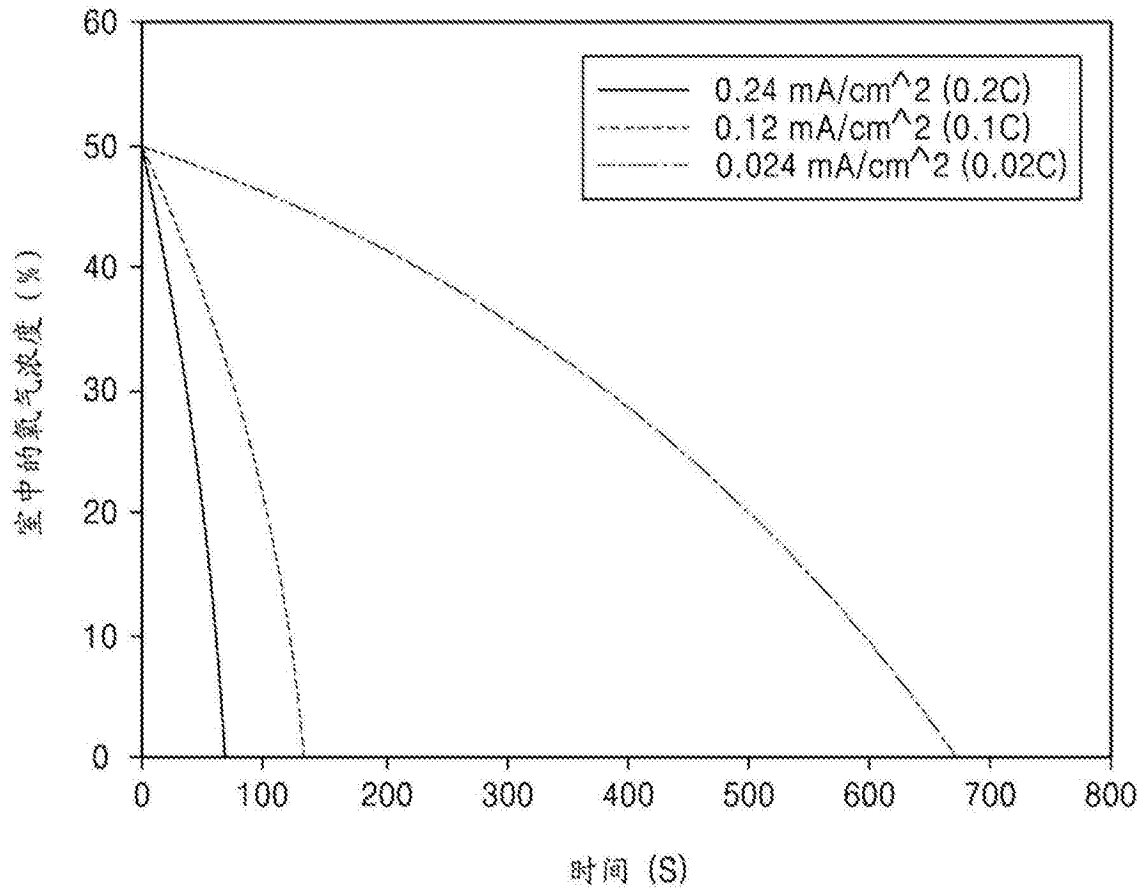


图7