[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 2/02 (2006.01)
H01M 12/06 (2006.01)
H01M 12/08 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480024108.9

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100490214C

[22] 申请日 2004.7.27
[21] 申请号 200480024108.9
[30] 优先权
[32] 2003. 8. 1 [33] US [31] 10/633,339
[86] 国际申请 PCT/US2004/024103 2004.7.27
[87] 国际公布 WO2005/018024 英 2005.2.24
[85] 进入国家阶段日期 2006.2.22
[73] 专利权人 吉莱特公司
地址 美国马萨诸塞
[72] 发明人 托马斯·理查德斯
安德鲁·G.·吉里辛斯基
罗伯特·帕夫林斯基
乔丹·G.·瓜伊
[56] 参考文献
US5554452A 1996.9.10
US6384574B1 2002.5.7
DE10010541C1 2001.11.8
审查员 刘子晓
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 张 浩

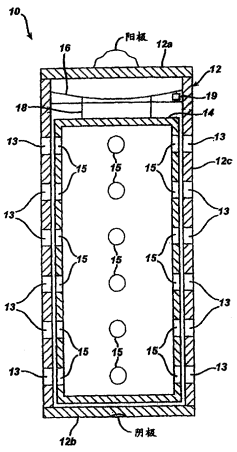
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 7 页

[54] 发明名称

电池

[57] 摘要

一种电池包括可容纳通过与氧的电化学反应在电池单元的端子上输送电能的电池单元的电池盒，该盒包括具有暴露在空气中的至少一个孔的第一部件和第二部件。 该电池也包括如下限定的机构，该机构耦合到第一和第二部件中的一个部件，以便移动第一和第二部件中的该部件以使在电流从电池中流出时在该部件中的开口允许空气进入电池，并且移动第一和第二部件中的该部件以使在电流不从电池中流出时在该部件中的开口不对齐以便禁止空气进入电池中。 该电池还包括控制该机构的电路。在一种实施例中，该电路监测包围电池单元的空气室中的 O_2 的水平。 监测所述空气室中 O_2 水平的电路包括通过使用在荧光材料中的氧的“淬熄效应”感测并响应在空气室中的 O_2 的变化的荧光检测器/传感器。



1. 一种电池，包括:

可容纳通过与氧的电化学反应在电池单元的端子上输送电能的电池单元的电池盒，该盒包括:

具有暴露在空气中的至少一个孔的第一部件；和

第二部件；和

机构，该机构耦合到第一和第二部件中的一个部件，以便移动第一和第二部件中的该一个部件以使在从电池中抽取电流时在该部件中的开口允许空气进入电池，并且移动第一和第二部件中的该一个部件以使在不从电池中抽取电流时在该一个部件中的开口不对齐以便禁止空气进入电池中，并且其中该机构是包括形状记忆合金材料的致动器。

2. 权利要求 1 所述的电池，其中第一和第二部件是同轴地设置的圆筒，每个圆筒具有可对齐和不对齐地设置以允许或禁止空气进入电池的至少一个开口。

3. 权利要求 1 所述的电池，其中第一和第二部件是同轴地设置的圆筒，每个圆筒具有多个开口。

4. 权利要求 1 所述的电池，其中第一和第二部件是同轴地设置的圆筒，每个圆筒具有沿着圆筒的长度按列设置的多个开口。

5. 权利要求 1 所述的电池，其中第一和第二部件是圆筒，并且该机构耦合到在第一部件内同轴地设置的第二部件。

6. 权利要求 1 所述的电池，其中该机构是包括高作用力、低位移的形状记忆合金的致动器。

7. 权利要求 1 所述的电池，其中致动器耦合到电路，并且仅在状态改变的过程中取电，以允许该电路使电池的消耗最小化。

8. 权利要求 1 所述的电池，其中致动器是导线。

9. 权利要求 8 所述的电池，进一步包括耦合在第二部件的上部端部部分和导线之间以将通过导线产生的力传递给第二部件的部件。

10. 权利要求 1 所述的电池，其中致动器是带条。

11. 权利要求 10 所述的电池，进一步包括耦合在第二部件的上部端部部分和导线之间以将通过导线产生的力传递给第二部件的部件。

12. 权利要求 1 所述的电池，其中致动器是带条，其中第一和第二部件是同轴设置的圆筒，每个圆筒具有沿着圆筒的长度按列设置的多个开口。

13. 权利要求 1 所述的电池，其中第一部件是圆筒，第二部件是形状记忆合金材料的带条，该带条设置在第一圆筒中的至少一个孔上。

14. 权利要求 1 所述的电池，其中第一和第二部件是同轴设置的圆筒，每个圆筒具有沿着圆筒的长度按列设置的多个开口。

电池

技术领域

本发明涉及一种用于燃料－空气和金属－空气电池的阀。

背景技术

电池通常被用作电能的来源。电池包含有负电极（阳极）和正电极（阴极）。阳极具有能够被氧化的活性材料；阴极具有或消耗能够被还原的活性材料。阳极活性材料能够还原阴极活性材料。为了防止阳极材料和阴极材料的直接反应，阳极和阴极通过分离器彼此隔离。与阳极和阴极接触的电解液包含流经在电极之间的分离器的离子以在放电过程中在整个电池中维持电荷平衡。

在金属－空气电化学电池单元中，氧气在阴极被还原，金属比如锌在阳极被氧化。氧气被从在电池单元外部的大气通过一个或多个气孔（比如在包围电池单元的盒中的圆孔）输送到阴极。在锌－空气电池单元中，在电池单元内的总的电化学反应导致锌金属被氧化为锌离子,并且空气中的 O_2 被还原为氢氧离子（OH^-）。最后，锌酸盐或氧化锌形成在阳极中。在这些化学反应发生时，电子从阳极传递到阴极，给设备提供功率。应用某些类型的锌－空气电池，临时性的封盖置于电池中的孔上，电池被使用一次，消除封盖，空气进入到电池中并氧化所述锌。这种结构通常与用于给助听器提供功率的锌－空气电池一起使用，因为它们通常被连续地使用并且要经常更换。

在使用的过程中，理想的提供均匀的活性材料的放电和相对较高的放电电压分布。也是理想的是，该电池单元具有较长的服务寿命。

限制这种金属－空气电池单元有效使用寿命的一个原因是在电池单元从包装中取出并且打开气孔、允许空气进入包装之后电池单元暴露在大气中。由于气孔连续地打开，因此水可以从电池单元中蒸发（导致电池单元“烧干”）或者在电池单元中发生凝聚（导致“电池单元

溢流”）。此外，电解液与在大气中的二氧化碳反应并导致电池单元提前失效。在电池单元不放电的同时完全或基本完全地封闭气孔的机理实质地延长了电池单元的有用的使用寿命。

发明内容

根据本发明的一方面，电池单元包括可容纳通过与氧的电化学反应在电池单元的端子上输送电能的电池单元的电池盒，该盒包括具有暴露在空气中的至少一个孔的第一部件；第二部件。电池也包括如下限定的机构，该机构耦合到第一和第二部件中的一个部件，以便移动第一和第二部件中的该部件以使在电流从电池中流出时在该部件中的开口允许空气进入电池，并且移动第一和第二部件中的该部件以使在电流不从电池中流出时在该部件中的开口不对齐以便禁止空气进入电池中。

根据本发明的另一方面，用于电池的空气阀包括具有暴露到空气中的至少一个孔的第一部件、具有至少一个孔的第二部件和如下限定的机构，该机构耦合到第一和第二部件中的一个部件以移动第一和第二部件中的该部件以使在从电池消耗电流时在该部件中的开口与在第二部件中的开口对齐以允许空气通过该阀，并且移动第一和第二部件中的该部件以使在电流不从电池流出时在该部件中的开口不与在第二部件中的开口对齐以阻止空气通过该阀。

根据本发明的另一方面，用于电池的空气阀包括具有在部件的侧壁中的至少一个孔的第一圆柱形部件，该孔暴露在空气中，形状记忆合金材料的带条，该带条设置在第一圆柱体的至少一个孔中，和耦合到该带条的电路，以便移动带条以使在从电池消耗电流时，在圆柱形部件中的开口未被带条覆盖以允许空气通过该阀，以及移动带条以使在电流不从电池流出时，在圆柱形部件中的开口被带条覆盖以阻止空气通过该阀。

根据本发明的另一方面，电池包括电池单元、控制在电池单元中的空气水平的空气阀、包围电池单元的空气室和监测空气室中氧气（O_2）水平的电路。

根据本发明的另一方面，监测空气室中的 O_2 水平的电路，该电路包括通过使用在荧光材料中的氧的“淬熄效应”感测并响应在空气室中的 O_2 的变化的荧光检测器/传感器。

根据本发明的另一方面，操作电池的方法包括通过如下过程控制进入金属－空气电池中的空气量：相对于具有至少一个孔的第二部件移动具有暴露到空气中的至少一个孔的第一圆柱形部件，以使在电流从电池中消耗时在圆柱形部件中的孔对齐以允许空气进入电池，而在电流不从电池流出时孔不对齐，由此禁止空气进入到电池中。

根据本发明的另一方面，操作电池的方法包括通过如下过程控制进入金属－空气电池中的空气量：感测并响应在电池中的 O_2 的变化来监测电池中的 O_2 的水平，以及根据所监测的在电池中的 O_2 的水平相对于具有至少一个孔的第二部件移动具有暴露到空气中的至少一个孔的第一圆柱形部件。

本发明的实施例可以包括一个或多个下面的特征。电池可以是金属－空气电池、钮扣电池、圆柱形电池或棱柱形电池。该电池具有第一和第二部件作为同轴设置的圆柱体，每个圆柱体具有对齐或不对齐设置的至少一个开口以允许或禁止空气进入到电池中。第一和第二部件具有多个开口，在某些实施例中沿着圆柱体的长度按一列或一系列的列设置。该机构是包括形状记忆合金材料（特别是高作用力、低位移形状记忆合金（SMA））的致动器。致动器耦合到在状态变化的过程中输出功率的电路，允许该电路使电池的消耗最小。致动器是导线或带条。第一部件可以是圆柱体，第二部件可以是形状记忆合金材料的带条，该带条设置在第一圆柱体中的至少一个孔上。

附图说明

通过下文的描述、附图以及权利要求书将会清楚本发明的其它特征、目的和优点。

附图1所示为具有空气阀的金属－空气电池的一个实施例的横截面视图。

附图1A、1B所示为分别处于打开和关闭位置的空气阀的不同的

结构的横截面视图。

附图2所示为具有变型的空气阀的金属－空气电池的一个实施例的横截面视图。

附图2A、2B所示为分别处于打开和关闭位置的附图2的空气阀的不同的结构的横截面视图。

附图3所示为控制在附图2或3中的空气阀的电路的示意图。

附图4所示为检测器的示意图。

附图5所示为控制在附图2或3中的空气阀的变型电路的示意图。

具体实施方式

参考附图1,电池10包括壳体12。壳体12包括支撑阳极触点的上部部件12a和支撑阴极触点的下部部件12a。第一圆柱形部件12c设置在上部和下部部件12a，12b之间，该第一圆柱形部件12c与上部和下部部件一起形成了电池10的壳体12或者“电池盒”。圆柱形部件12c具有至少一个孔，在此所示为具有沿着圆柱形部件12c的长度以一系列列的方式设置的多个均匀间隔的孔，这些孔以13总体地表示。在典型的结构中，每个孔是0.5－1.0毫米的直径，但是其它的直径也可以使用，并且孔不必是圆形的。在示例性实施例中，给“AA”盒提供48个孔，这些孔以每6个孔为一列共8列的方式设置，但是较大范围的其它尺寸、数量和结构的孔也可使用。圆柱形部件12c暴露到空气中，并且电池盒一般带有标签或其它的识别标记，由此提供了电池10的外壳。

电池10包括第二部件，例如在第一圆柱形部件12c内同轴地设置的第二圆柱形部件14.第二圆柱形部件14具有至少一个孔，在附图中示出了沿圆柱形部件14的长度以一系列的列设置的具有多个均匀间隔的孔，这些孔以15总体表示。如图所示，在圆柱形部件中的孔15与在第一圆柱形部件12c中的孔13具有对应的关系。分别在第一和第二圆柱形部件12c和14中的多个孔13,15进一步被设置成使在第一和第二圆柱形部件中的一个彼此相对移动时，至少一个孔或沿着圆柱形部件12c和圆柱形部件14的长度以一系列的列设置的多个孔对齐

或对准，在一个位置形成通孔（以 17 总体表示）以允许空气进入电池，而在第二位置不对齐以使空气不能进入电池 10,分别如附图 1A 和 1B 所示。阴极（在内侧壁上具有连接的分离器）是正好位于内阀的圆柱体内的大约 1 毫米厚的圆柱体。阳极呈管状并且占据阴极内剩余的空间。

电池 10 进一步包括通过中间部件 18 耦合到第一和第二部件中的一个部件（在此为第二圆柱体 14）的致动器 16。致动器使第二圆柱体 14 相对于第一圆柱体 12c 运动，由此使孔对齐和不对齐，如附图 1A 和 1B 所示。致动器 16 配置有电池以使在电流从电池中消耗时致动器使第二圆柱体相对于第一部件移动以使在第一和第二圆柱体中的开口对齐以允许空气进入到电池中。在电流不从电池流出时，第二圆柱体相对于第一部件移动以使在第一和第二圆柱体 12c 和 14 中的开口不对齐以禁止或阻止空气进入到电池中。通过仅在电流从电池流出时允许空气进入电池可以延长使用寿命，因为与外部大气接触的时间减少，由此水交换或与电解液进行的二氧化碳反应减少。

致动器 16 提供了用于圆柱体中可运动的一个（在此为第二圆柱体 14）的双稳态锁闩机构。致动器 16 包括通过施加电压（使致动器的材料的加热）使其变形到第一位置并且一旦消除电压（使致动器冷却）返回到正常形状的形状记忆合金材料。致动器 16 包括高作用力、低位移形状记忆合金（SMA），并通过在状态改变的过程中仅输出功率以使电池的消耗最小的电路 19（附图 3 和 4 或者其它的适合的电路）控制。

如附图 1，1A 和 1B 中所示的致动器是耦合在第一圆柱体 12c 的内侧壁和中间部件 18 之间的导线，该中间部件 18 将通过导线产生的力传递到第二圆柱体 14 并使第二部件 14 运动。

形状记忆合金材料（（SMA）材料）的实例是 TiNi、镍钛合金。其它适合的形状记忆合金材料都是可以的。在从材料相变过渡温度之下的温度时的马氏体相变至在通过相变过渡温度加热时在记忆形状中的奥氏体相的过程中，形状记忆合金材料经过热弹性相变。即，在相

变过渡温度之下，合金容易塑料变形，并且保持形变直到通过相变过程温度加热，在该温度点下它被迫回到它的原始或记忆形状。TiNi 材料具有弹性特征。在电流通过导线流动时导线被加热，这可用于改变导线的形状。因此，记忆形状是在它处于高温相时的合金形状，并且变形的形状是在其处于低温相时的合金的形状。

致动器 16 也可以是在第一圆柱体 12c 的内侧壁和将更高的力传递给第二圆柱体 14 的中间部件 18 之间耦合的带条（未示）。此外，在电池的底部上可以是复位弹簧（未示），该复位弹簧提供将恢复第二圆柱体 14 到它的静止位置以有助于关闭空气阀的机械力。

参考附图 2,变型结构 10'包括壳体 12,壳体 12 包括支撑阳极触点的上部部件 12a 和支撑阴极触点的下部部件 12b。圆柱形部件 12c 设置在上部和下部部件 12a，12b 之间，该第一圆柱形部件 12c 与上部和下部部件一起形成了电池 10'的壳体 12 或者"电池盒"。圆柱形部件 12c 具有至少一个孔，优选为具有沿着圆柱形部件 12c 的长度以一系列的列的方式设置的多个孔 13。圆柱形部件 12c 暴露到空气中并且盒带有电池的标签。圆柱形部件 12c 支撑着在圆柱形部件 12c 中的孔 13 上的 SMA 材料 10'的一系列长条或带条（以 21 总体表示），并被设置成在电池 10'不输出电流时使带条 21 处于扁平（即关闭的位置）以覆盖在圆柱体 12c 中的孔 13（附图 2A）,由此阻止空气进入到电池 10'中，以及在带条 21 被流经电池 10' 并使材料返回到它的记忆形状的电流加热时，带条 21 处于非平面（即打开位置），如附图 2B 所示，允许空气通过孔 13 进入到电池 10'。虽然带条 21 可以在圆柱形部件 12c 的内部或外部实施，但是它优选带条 21 在圆柱形部件 12c 的里面实施。

电池 10'进一步包括耦合到每个带条 21 的电路 19 以便输送电流以将带条 21 的形状改变到打开或关闭通过在圆柱体 12c 中的孔 13 的空气通道。电路 19（或多个电路）仅在状态变化的过程中输出功率，由此使电池 10'的消耗最小。在电流从电池 10'消耗时，带条 21 移动以使在圆柱体中的开口打开，允许空气进入到电池 10'。在电流不从电池中流出时，带条 21 移动以使在圆柱体 12c 中的孔 13 关闭以禁止

空气进入到电池 10'中。

带条 21 包括形状记忆合金材料，比如 TiNi（镍钛合金，如上文所述）。其它适合的形状记忆合金材料都是可以的。在材料的相变过渡温度之下的温度下（例如在负载没有从电池拉电流时），带条返回到用于关闭孔 13 的扁平形状，以及在电流从电池 10'流出时，带条 21 返回到它们的记忆形状，它可能是弯曲形或其它的非平面形以允许空气通过孔 13 进入到电池中。

在金属/空气电池例如锌/空气电池单元不放电时这些方法使空气进入量最小。这种结构设置在电池的切断状态下以能量非常有效的方式减慢或可能禁止空气进入，并且可用于多种物理结构的电池。这种结构设置提供了空气进入闸门（开关），并且特别适合用于圆柱形电池结构，比如标准的"AA"，AAA,C,D 等电池单元。通过使用具有孔的扁平部件替代圆柱形部件，该方法可用于扁平的电池单元，比如棱形电池单元。

这种方法也具有较低的制造成本，并且比其它的空气阀结构具有更高的能量效率。这种结构设置提供了用于锌/空气电池单元的自启动的空气进入开关。这种空气阀系统也可以与扩散管方法一起使用，并且允许使用更短的扩散管长度。该空气阀也可用于使碱性燃料电池成为可行，因为它们也要求限制电解液碳化的方法。

参考附图 3,所示为使致动器 16（导线或带条）的位置（状态）切换的电路 19 的一种实施例。电路 19 包括与具有电阻 R（为进行短路保护，被选择得足够高以提供短路保护和足够低以便在致动器 16 中产生足够高的电流电平）和负载的串联电路耦合的导线或一个带条或多个带条（未示）。在不存在负载时，电路断开，因此没有任何电流流经电路。导线（或带条）返回到"切断状态"，使空气阀关闭；而在存在负载时，电流通过导线（或带条）流出，加热导线以呈现它的记忆状态，并由此打开空气阀。

上文在放电的过程中通过在金属－空气电池单元中的空气阀调节空气/O_2进气量的技术是一种开环控制方法，它是一种仅通过空气进

入孔的尺寸和位置控制最大放电量的方法。更为复杂的空气管理系统可以具有感测通过电池单元输送的电压或电流的控制电子器件，这种电子器件根据特定的放电状态所要求的空气/O_2 通过调制空气阀进行响应。控制算法可以根据当量化学计量的氧气的要求进行界定。例如，锌－空气电池单元根据下面的简化反应式还原氧气。

$$O_2+4e^- + 2H_2O \rightarrow 4OH$$

通过使用法拉第常数（F），可以导出用于每摩尔还原的氧气的安－小时当量（Ah/eq），这里 Ah 是安小时，n 是空气的摩尔数，以及 Ah/eq 是每摩尔氧气的安－小时当量，如：

$$Ah = F \times n = 26.8Ah/eq \times 4eq/molO_2$$

应用 O_2 的摩尔体积和氧气浓度，安－小时当量可以转换为理论空气体积。对于锌－空气电池单元，安－小时当量转换为在一安的放电量下单个电池单元的空气的 18cc/min 化学计量体积。

空气的这种化学计量体积假设电池单元利用 100%的氧气，通常具有固有误差，这是由于在空气室内氧气的分布和放电负载的波动的缘故。通常将化学计量比率系数应用于所计算的空气体积中以确保在放电的过程中有足够的空气可用。一旦导出了修改的化学计量体积，则可以形成算法以基于电池单元所需要的氧气将鼓风机打开或切断。一般地，这种类型的系统要求产生过量的空气/O_2,因为电压/电流关系对反应有二次效应（即开环系统）。感测氧气的系统可以使用电化学电池单元或催化剂传感器。然而，这两种技术在 O_2 浓度的变化的感测和响应之间都具有固有的时间滞后。

参考附图 4,荧光检测器/传感器 44 使用氧气对荧光材料的所谓“淬熄效应”感测和响应 O_2 的变化。荧光材料吸收某些波长范围的光并在不同的波长范围上发射光。检测 O_2 的荧光传感器 44 包括以具有荧光性的分子（未示）掺杂的可渗透的聚合物基体 44a，例如（PTFE）特弗隆、硅橡胶等。这些可以是具有荧光性的金属卟啉，比如钌、铂卟啉络合物。基体 44a 与照亮在激励光谱中的传感器材料的 LED 发射器（例如 450 纳米）46 和（包括设置在基体和 LED 光电二极管检测

器 49 之间的光学路径中以检测光谱的相移的红光滤光器 48 的）光电二极管接收器 47 一起使用。一般地，激励光源的强度通过传感器材料 44a 被正弦地调制。对从传感器 44a 所得的发射光进行相移。通过测量相移量，通过 Sterm－Volmer 响应可以确定在传感器周围的 O_2 的浓度。

参考附图 5,（通过监测在金属空气或燃料电池单元 11 内的空气来控制反应的）电路 51 使用闭环控制。电路 51 包括包围燃料电池单元（金属－空气电池）11 的空气室 52 和设置在空气室 52 中的荧光检测器/传感器 44（附图 44），该空气室中通过电池单元 11 直接消耗的空气/O_2 的水平被监测并对其进行响应。这种类型的氧气感测设置在金属空气/燃料电池单元闭环控制系统，这种系统也包括耦合在燃料电池单元 11 和装置负载之间的电流传感器 54。信号处理器 56 耦合到监测器/检测器 56 并执行经验地确定的算法。响应在电池单元中的氧气水平和从电池单元 11 中流出的电流的处理器 56 产生操作鼓风机 59 的信号（通过未示的接口），这种鼓风机调节进入电池单元 11 的空气流量。在所述的实施例中，鼓风机 59 是致动器和圆柱体 12c 和 14 的结合。通过应用在空气室内的聚合物传感器，可以监测氧气的直接消耗或空气消耗。这种空气输送系统或空气管理系统可以接通/切断或调制以根据电池单元的反应水平输送精确量的空气。电路 51 也可以与扩散管空气阀类型一起使用以允许更短长度的扩散管。

传感器可以如附图 5 所示与光源和检测器（即光纤或 IC）集成在一起，或者如附图 6 所示部件是分离的（发射器、传感器/检测器）。

可以在信号处理器内形成并执行算法以根据金属空气/或燃料电池单元消耗的氧气的直接关系操作鼓风机。使用电流/电压感测来启动信号处理器和/或监测输出电平。荧光 O_2 传感器可以包括在氧气可渗透的基体中固定的 Pt（TfPP）（铂四苯卟啉）,Pt OEP（铂 八乙基卟啉（platinium octaethylporphryrin））或 $Ru(BaThO)_3$。

其它的实施例都在权利要求的范围内。例如，自启动的空气阀结构可以与燃料电池单元一起使用，特别是用于消除可能存在各种催化

剂中毒的便携式装置应用系统。通过应用使用甲醇的所谓的直接燃料电池单元，存在一种称为甲醇穿越的现象，在这种现象中，在阳极催化剂与负载电断开并蒸发时，燃料电池单元的阳极室中的甲醇可能穿越到阴极。甲醇可以反应，产生从电池单元发射的副产物。然而，通过在阴极空气入口处应用自启动的空气闸门结构，在燃料电池单元不运行时这种结构使阴极关闭，由此容纳了任何过量的甲醇。

图1

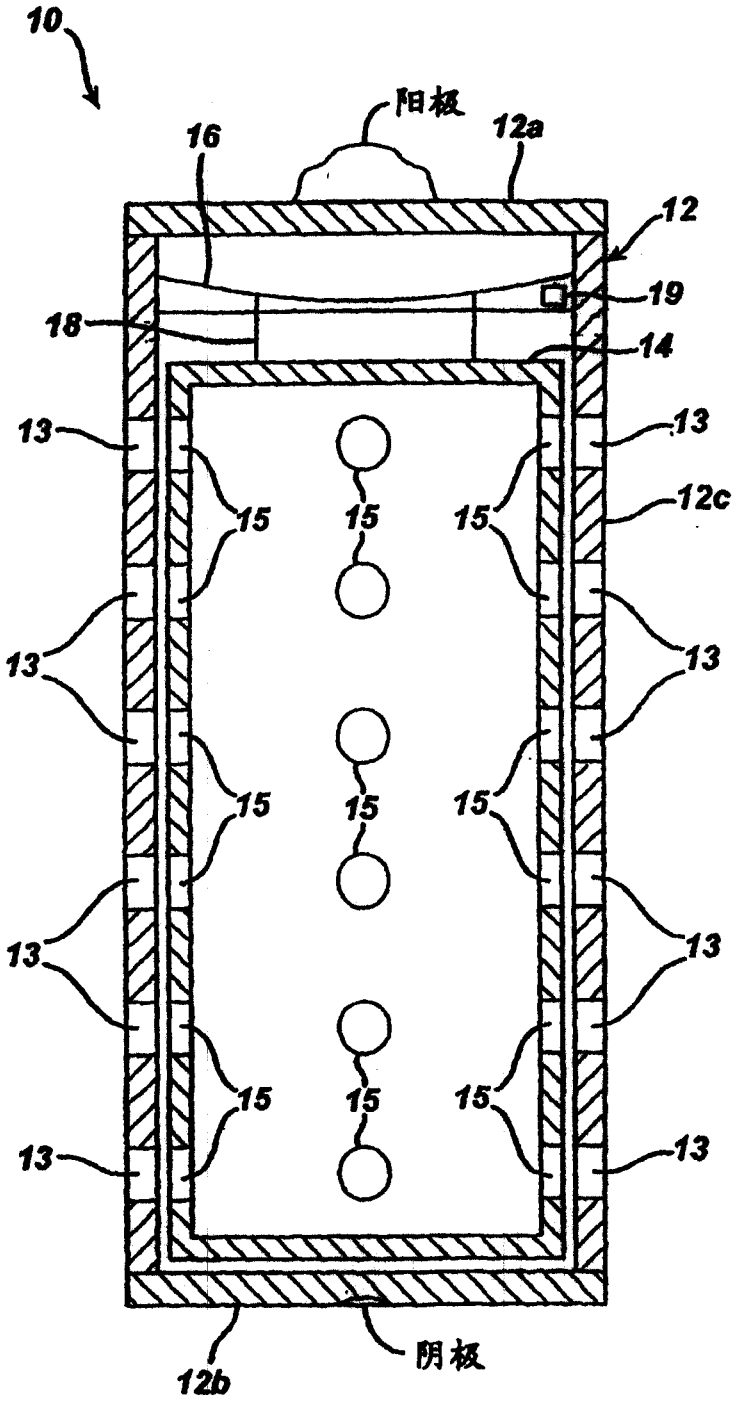
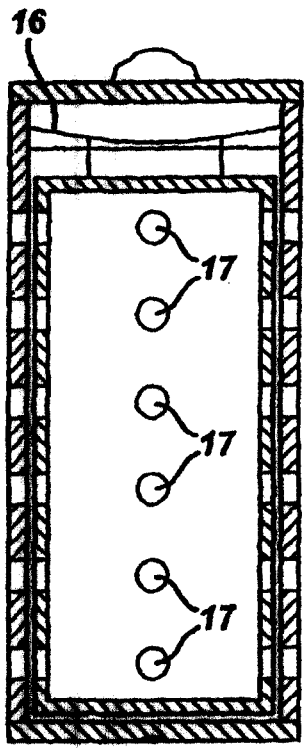
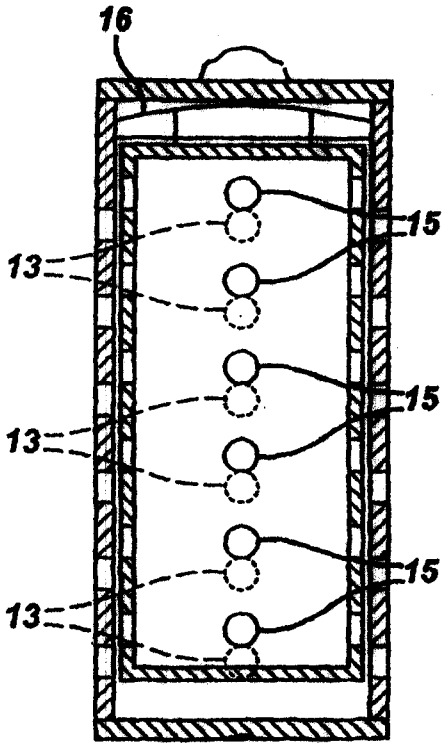


图1A



打开

图1B



关闭

图2

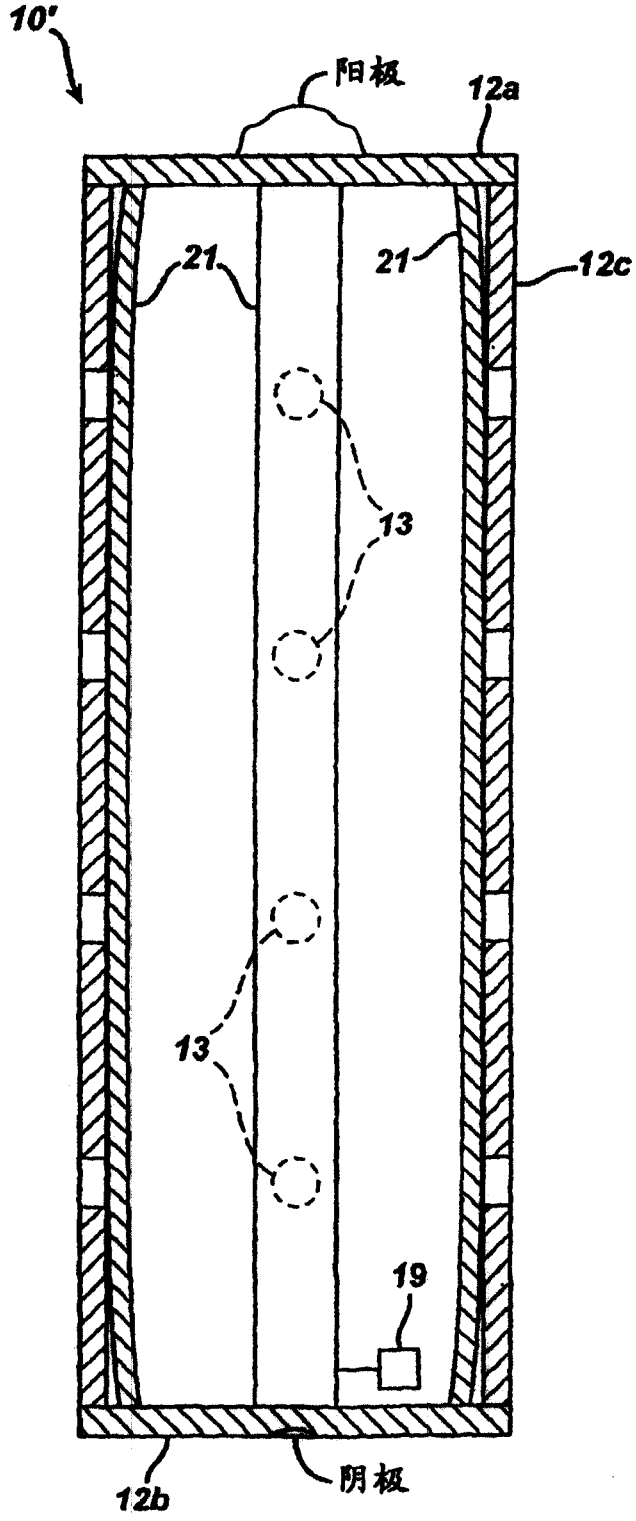
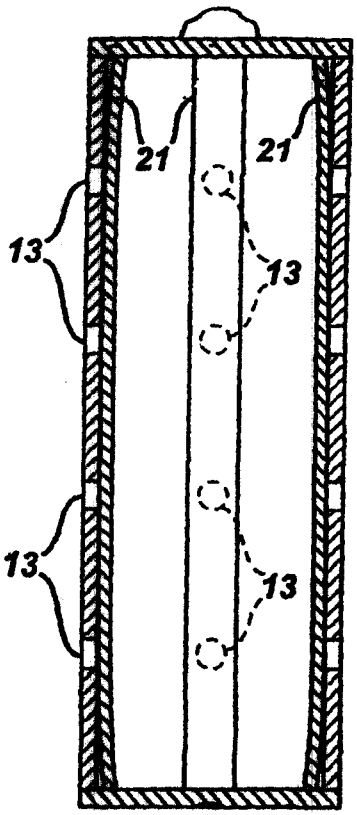
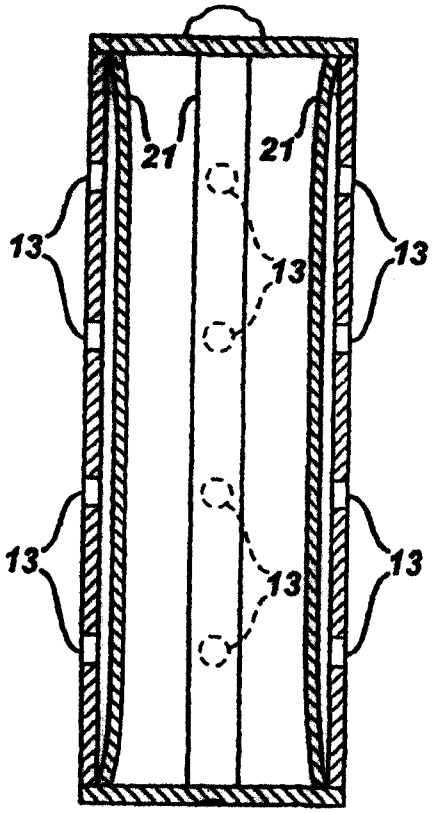


图2A



关闭

图2B



打开

图 3

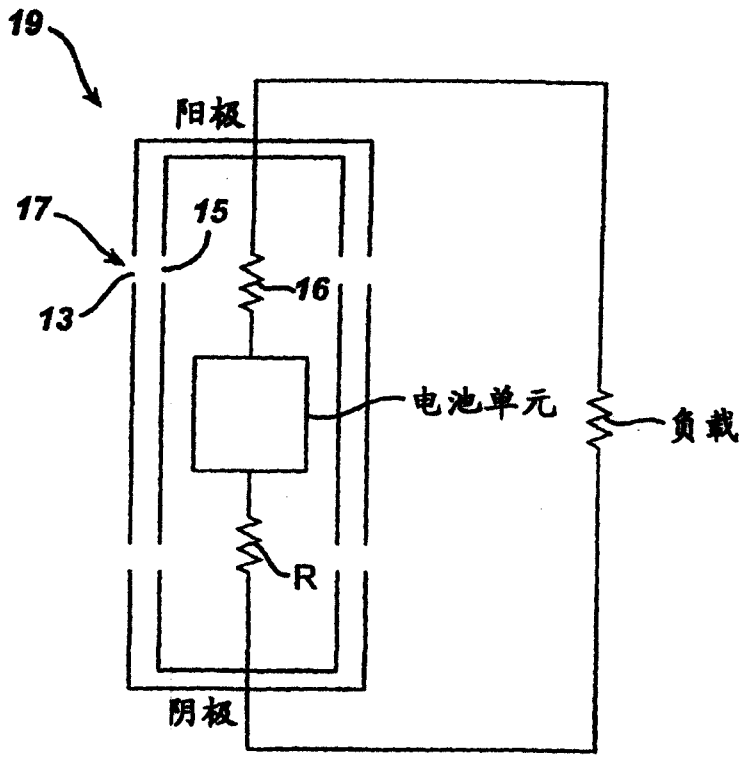


图4

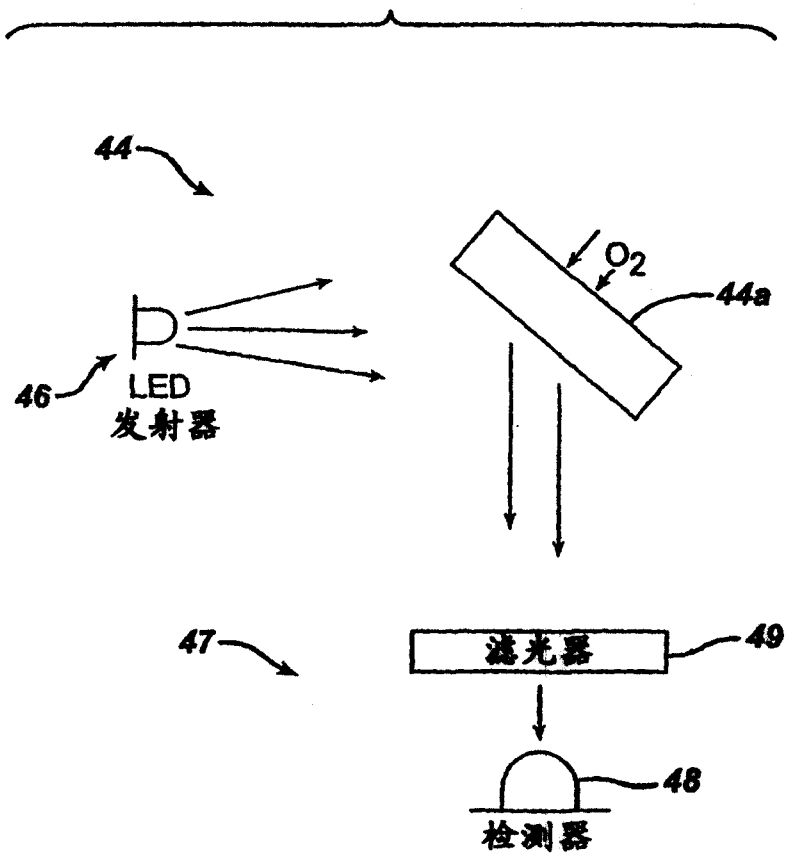


图5

