

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

W I P O | P C T



(10) 国际公布号

W O 2013/086752 A 1

(43) 国际公布日
2013 年 6 月 20 日 (20.06.2013)

- (51) 国际分类号 :
H01M 12/06 (2006.01) H01M 12/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN201 1/084482
- (22) 国际申请日 : 2011 年 12 月 22 日 (22.12.2011)
- (25) 申请语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 :
201110422098.6 2011 年 12 月 15 日 (15.12.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人 : 汲
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 孙公权 (SUN, Gongquan) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。王二东 (WANG, Erdong) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号,

Liaoning 116023 (CN)。陈利康 (CHEN, Likang) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。舒朝著 (SHU, Chaozhu) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。谷顺学 (GU, Shunxue) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人 : 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110004 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: TANDEM METAL/OXYGEN CELL STACK USED UNDER WATER

(54) 发明名称 : 一种用于水下的串联型金属/氧气电池堆

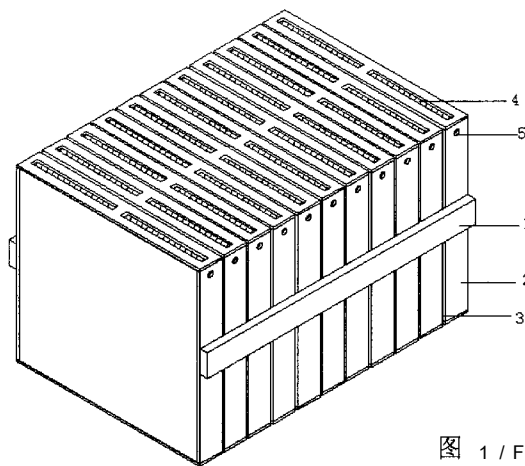


图 1 / FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a tandem metal/an oxygen cell stack used under water, comprising an oxygen transfer chamber and n single cells of the same structure. The single cell comprises a hollow cuboid housing, a plate metal anode, and a plate inert cathode. Compared with the prior art, in the present invention, in a cell stack structure, the single cells are designed in a closed manner and a liquid injection hole is provided at an upper portion of a side surface of the housing of the single cell, enabling the cell to use a high-concentration electrolyte (sodium chloride or potassium hydroxide) and meanwhile solving the problem of current leakage incurred by the ionic conduction; a hydrophobic gas permeable layer for separating the outside seawater is provided on a top portion, solving the exhaust problem of the metal/oxygen cell in the seawater or fresh water; the single metal/oxygen cells are separated from one another and a space where the seawater can freely flow in/out is reserved therebetween; in this way, the temperature of the cell stack is reduced as the seawater flows on the surface of the single cells, thereby ensuring the reliable operation of the cell stack.

(57) 摘要 :

[见续页]



2013/086752 1



(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护):ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 叙亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 喊洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

本发明涉及一种用于水下的串联型金属/氧气电池堆, 包括氧气传输腔和n个结构相同的单体电池; 单体电池包括中空的长方体壳体、板状金属阳极和板状惰性阴极。本发明与现有技术相比, 电池堆结构通过对单体电池的封闭设计并在单体电池外壳侧面上方设置注液孔, 使电池可使用较高浓度的电解液(氯化钠或氢氧化钾), 同时也解决了由于离子导通而引起的漏电流的问题; 在顶部设置用于分割外界海水的疏水透气层, 解决了金属/氧电池在海水或淡水中的排气问题; 将金属/氧电池单体间进行分割, 在单体间留出海水可自由进出的空间, 利用海水在单池表面的流动降低电堆温度, 保证电池堆的可靠运行。

一种用于水下的串联型金属/氧气电池堆

默 舰

本发明涉及化学电源，具体地说是一种用于海水或淡水中的金属/氧气电池堆。

5

背景技术

随着海洋及淡水水下探测的日益深入，水下用电子设备对电源的需求日益增加。种类繁多的电子设备要求电池具有容量大、功率高、稳定性好等特点。常规的一次电池，如锌锰、锌银等，价格高、而且质量和体积比能量低，储存性能差。如果用铅酸、镍氢、锂离子等二次电池，一方面，受其额定容量限制，电池的水下连续使用时间有限；另一方面，在深海工作时，需将电池密封于耐压容器中进行保护，尤其是锂离子电池，增加了系统的复杂性。

金属/氧气电池利用盐水或碱液作为电解质，具有在水下使用的阳极材料为镁、铝金属或合金，阴极氧化剂为氧气、过氧化氢。该类电池的优点有：一、能量密度高。由于这类电池可由海水直接提供电解质，因此其理论质量比能量高达数百瓦时每千克。二、原料来源丰富。金属/氧气电池利用海水或碱液作为电解质，具有在水下使用的阳极材料为镁、铝金属或合金，阴极氧化剂为氧气、过氧化氢。该类电池的优点有：一、能量密度高。由于这类电池可由海水直接提供电解质，因此其理论质量比能量高达数百瓦时每千克。二、原料来源丰富。镁、铝均为地球储量大的金属元素，且价格低廉。三、储存性能好。该类电池在不接触电解质（如海水）时处于不激活状态，其储存性能好，储存时间长达数年。由于单体金属/氧气电池的工作电压只有 1-1.5V，无法满足用电设备的较高额定电压的需求，而使用 DC-DC 升压电路则会大大降低电池的效率。因此，需要将若干金属/氧气电池串联起来，以获得更高的输出电压。但是，金属/氧气电池工作时阳极会发生析氢反应，在水下特别是海水中使用时，需同时解决氢气排出和串联过程中由于离子导通引起的漏电流问题。此外，金属/氧气电池堆在工作时会排出大量的热量，电池堆的散热也是影响系统可靠运行的关键因素。

发明内容

本发明针对现有技术的不足，提供一种金属/氧气电池堆结构，该电池堆结构通过对单体电池的封闭设计并在单体电池外壳侧面设置注液孔，使电池可使用较高浓度的电解液（氯化钠或氢氧化钾），同时也解决了由于离子导通而引起的漏电流的问题；在顶部设置用于分割外界海水的疏水透气层，解决了金属/氧气电池在海水或淡水中的排气问题；将金属/氧气电池单体间进行分割，在单体间留出海水可自由进出的空间，利用海水在单池表面的流动降低电堆温度，保证电池堆的可靠运行。

为实现上述目的，本发明采用的技术方案为：

一种用于水下的串联型金属/氧气电池堆，包括氧气传输腔、n 个结构和尺寸相同的单体金属/氧气电池；n 为 ≥ 2 的正整数；

氧气传输腔为中空密闭腔体结构，n 个结构和尺寸相同的单体电池依次平行并列设置，单体电池均与氧气传输腔相固接；

单体电池包括中空长方体壳体、板状金属阳极和板状惰性阴极；

一板状金属阳极四周周边固定于长方体壳体内部，并与壳体的一侧表面相平行，两片板状惰性阴极平行置于板状金属阳极的两侧、并其四周周边固定于长方体壳体内部，两片板状惰性阴极与板状金属阳极之间、以及与阴极板体平行的长方体壳体侧壁面之间均留有空隙；
5 由两片板状惰性阴极分别与板状金属阳极、以及垂直于阴极板面的长方体壳体壁面分别构成两个独立的电解液腔；于两个独立的电解液腔的长方体壳体上壁面上分别设有开口，长方体壳体的上端开口位于两个独立的电解液腔的正上方，且开口处覆盖有疏水透气层；两片板状惰性阴极分别与其远离金属阳极侧且与其相平行的长方体壳体壁面、以及垂直于阴极板面的长方体壳体壁面分别构成两个独立的氧气腔；两片板状惰性阴极通过导线电连接；

10 氧气传输腔的腔体与 n 个单体电池的 $2n$ 个氧气腔相连通，用于为电堆传输氧气； n 个单体电池的阳极和阴极通过电流导线电路串联连接。

所述 n 个结构相同的单体电池依次平行地垂直固接于氧气传输腔的一侧壁面上。

所述两片板状惰性阴极以对称的方式平行置于板状金属阳极的两侧。

所述电解液腔的长方体壳体壁面上方设置有一配有塞体的注液孔，用于注入电解液。

15 所述 n 个结构相同的单体电池氧气传输腔上组装时，相邻单体电池之间留有空隙，作为海水流动空间。

所述氧气传输腔的腔体与外界的氧气瓶管路连接、或与氧气泵的出气口管路连接； n 个单体电池串联连接时采用的电流导线置于一保护罩内。

20 所述金属阳极是由 Al、Mg、Li 或 Zn 之一、或它们中二种或二种以上的合金制备而成板体，惰性阴极采用碳毡、碳板、铜合金、碳钢或以它们中的一种为基底的复合材料制成的板体。

本发明与传统技术相比，具有以下优点：

25 1. 通过在金属/氧电池顶部设置疏水透气层，使阳极析出氢气顺利排出，并阻隔海水，实现电池在水下的串联使用。

2. 封闭式的单池结构使电池可以使用较高浓度的盐水或碱液，提高电池的性能，避免漏电流的产生。

3. 单池间分割设计，海水可进入每个电池两侧表面，利用海水的流动，及时排走电池热量，解决电池的散热问题。

30 圖 翻

图 1 用于水下的串联型金属/氧气电池堆整体结构图。

图 2 用于水下的串联型金属/氧气电池堆俯视图。

图 3 用于水下的串联型金属/氧气电池堆侧视图。

图 4 用于水下的串联型金属/氧气电池堆串联连接示意图。

35 图 5 用于水下的串联型金属/氧气电池堆内部结构示意图。

图6 镁/氧气电池堆恒流工作时的温度变化曲线。

图7 镁/氧气电池堆工作时的极化曲线和功率曲线。

图中，1为氧气传输腔；2为单体电池；3为单体电池间用于海水流动的栅格；4为疏水透气层；5为注液孔；6为板状金属阳极；7为板状惰性阴极；8为电解液腔；9为氧气腔；10为电流导线。

具体实施方式

图中1-3为本发明所述用于水下的金属/氧气电池堆的一种，包括由ABS塑料版制成的氧气传输腔1和11个结构相同的单体电池2。氧气传输腔1为中空密闭腔体结构，11个结构相同的单体电池2依次平行地于单体电池2中垂直于极板的两个侧壁上对称的与两个相同的氧气传输腔1固接；11个结构相同的单体电池在氧气传输腔上组装时，单体电池之间留有空隙，作为海水流动栅格3；

图5为用于水下的串联型金属/氧气电池堆内部结构示意图。板状金属阳极6固定于长方体壳体内部，两片板状惰性阴极7以对称的方式平行置于板状金属阳极6的两侧、并固定于长方体壳体内部，两片板状惰性阴极7与板状金属阳极6之间、以及与阴极板体垂直方向的长方体壳体侧面之间均留有空隙；由板状金属阳极6、两片板状惰性阴极7、以及垂直于阴极板面的长方体壳体壁面分别构成两个独立的电解液腔8，于两个独立的电解液腔的长方体壳体上壁面上设有开口，长方体壳体的上端开口位于两个独立的电解液腔的正上方，且开口处覆盖有疏水透气层4；电解液腔8的长方体壳体壁面上方设置有配有塞体的注液孔5，用于注入电解液。两片板状惰性阴极7与长方体壳体间的空隙分别构成两个独立的氧气腔9；两片板状惰性阴极7通过电流导线10电路串联连接，且电流导线10置于一保护罩内；氧气传输腔1的腔体与氧气瓶管路连接。

本实施例中电堆的金属阳极采用镁铝合金板，惰性阴极采用碳毡。电堆在 30 mA/cm^2 恒流放电下，电池内的温度变化曲线如图6所示，从图中可以看出，在电堆运行2小时内，电堆温度可控制在 4°C ，表明单体电池串联连接时之间留有利于海水流动的栅格，可以有效的帮助电堆排热，控制电堆工作过程中的温度保持在合适区间。

图7为串联的镁/氧气电池堆工作时的极化曲线和功率曲线。由图可见，电堆开路电压为 17.7V ，单体电池平均开路电压为 1.61V 。表明封闭的单体电池结构的设计完全可以避免漏电流引起的电压损失。

1. 一种用于水下的串联型金属/氧气电池堆，其特征在于：包括氧气传输腔、 n 个结构和尺寸相同的单体金属/氧气电池； n 为 ≥ 2 的正整数；
- 5 氧气传输腔为中空密闭腔体结构， n 个结构和尺寸相同的单体电池依次平行并列设置，单体电池均与氧气传输腔相固接；
- 单体电池包括中空的长方体壳体、板状金属阳极和板状惰性阴极；
- 一板状金属阳极四周周边固定于长方体壳体内部，并与壳体的一侧表面相平行，两片板状惰性阴极平行置于板状金属阳极的两侧、并其四周周边固定于长方体壳体内部，两片板状惰性阴极与板状金属阳极之间、以及于阴极板体平行的长方体壳体侧壁面之间均留有空隙；
- 10 由两片板状惰性阴极分别与板状金属阳极、以及垂直于阴极板面的长方体壳体壁面分别构成两个独立的电解液腔；于两个独立的电解液腔的长方体壳体上壁面上分别设有开口，长方体壳体的上端开口位于两个独立的电解液腔的正上方，且开口处覆盖有疏水透气层；两片板状惰性阴极分别与其远离金属阳极侧且与其相平行的长方体壳体壁面、以及垂直于阴极板面的长方体壳体壁面分别构成两个独立的氧气腔；两片板状惰性阴极通过导线电连接；
- 15 氧气传输腔的腔体与 n 个单体电池的 $2n$ 个氧气腔相连通，用于为电堆传输氧气； n 个单体电池的阳极和阴极通过电流导线电路串联连接。
2. 按照权利要求1所述电池堆，其特征在于： n 个结构相同的单体电池依次平行地垂直固接于氧气传输腔的一侧壁面上。
- 20 3. 按照权利要求1或3所述电池堆，其特征在于：
- 两片板状惰性阴极以对称的方式平行置于板状金属阳极的两侧。
4. 按照权利要求1所述电池堆，其特征在于：电解液腔的长方体壳体壁面上方设置有一配有塞体的注液孔，用于注入电解液。
5. 按照权利要求1所述电池堆，其特征在于：
- 25 n 个结构相同的单体电池在氧气传输腔上组装时，相邻单体电池之间留有空隙，作为海水流动空间。
6. 按照权利要求1所述电池堆，其特征在于：
- 氧气传输腔的腔体与外界的氧气瓶管路连接、或与氧气泵的出气口管路连接； n 个单体电池串联连接时采用的电流导线置于一保护罩内。
- 30 7. 按照权利要求1所述电池堆，其特征在于：
- 金属阳极是由Al、Mg、Li或Zn之一、或它们中二种或二种以上的合金制备而成的板体，惰性阴极采用碳毡、碳板、铜合金、碳钢或以它们中的一种为基底的复合材料制成的板体。

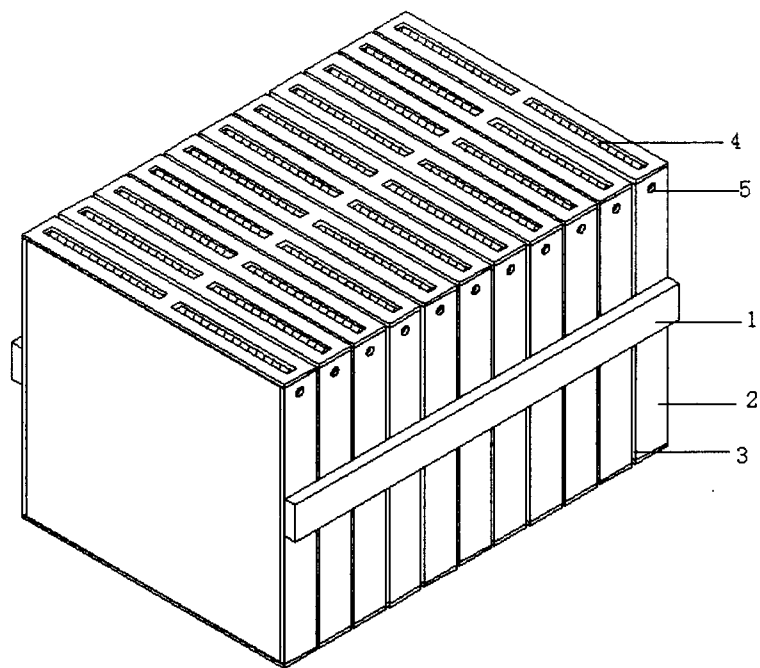


图 1

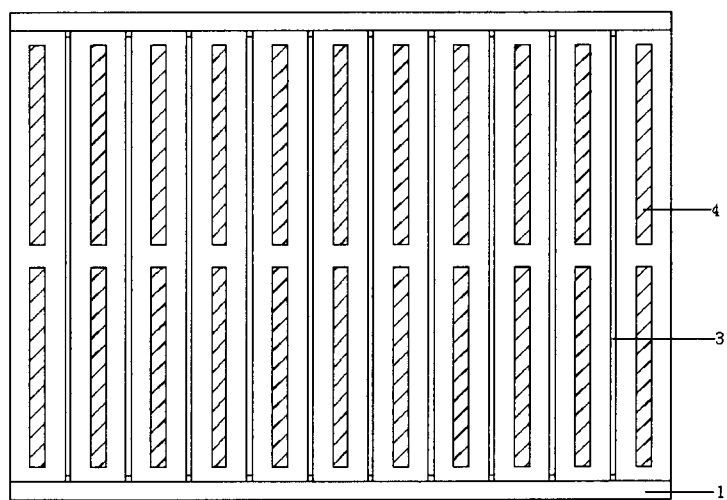


图 2

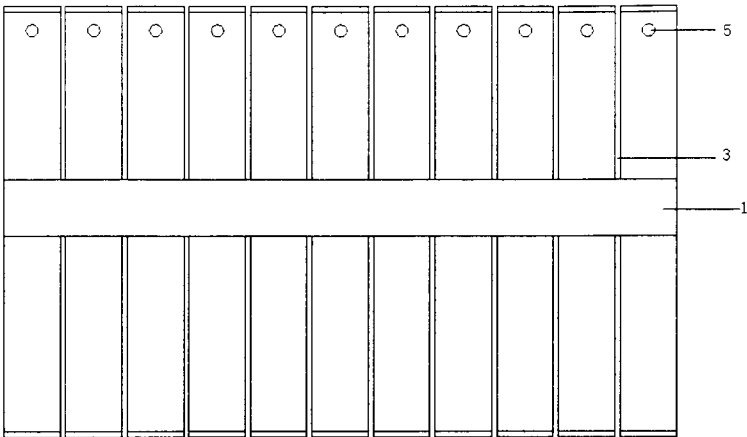


图 3

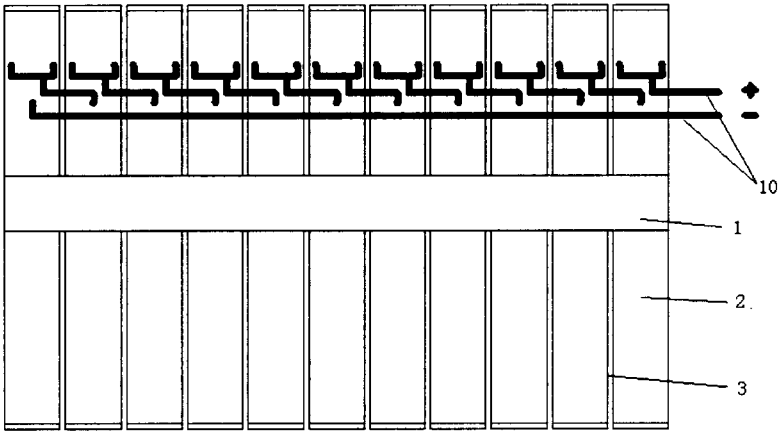


图 4

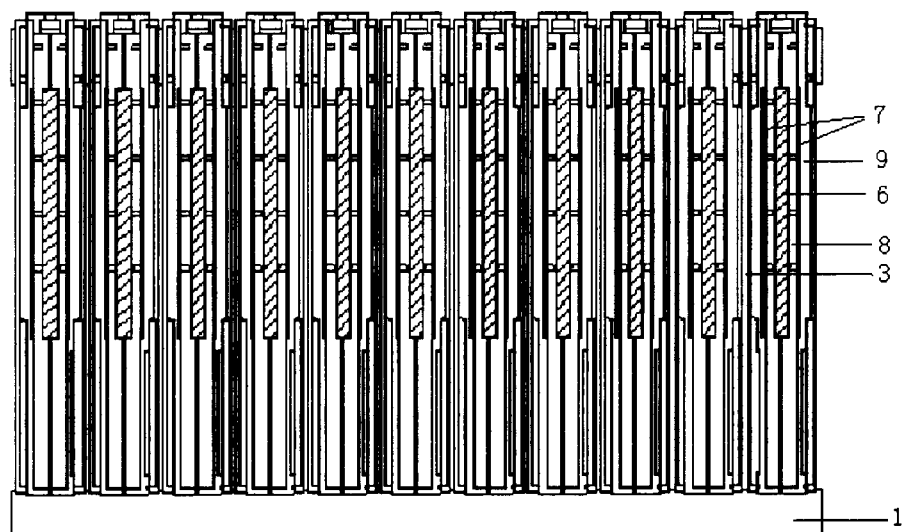


图 5

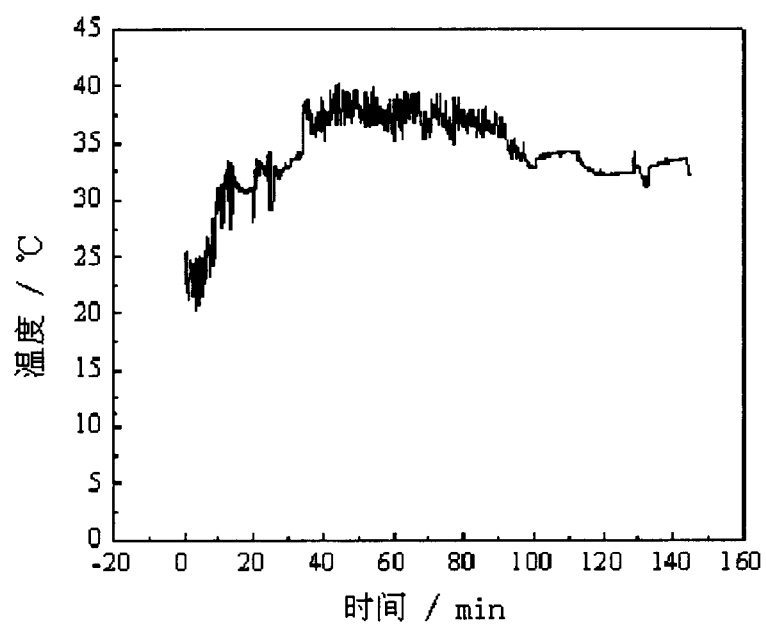


图 6

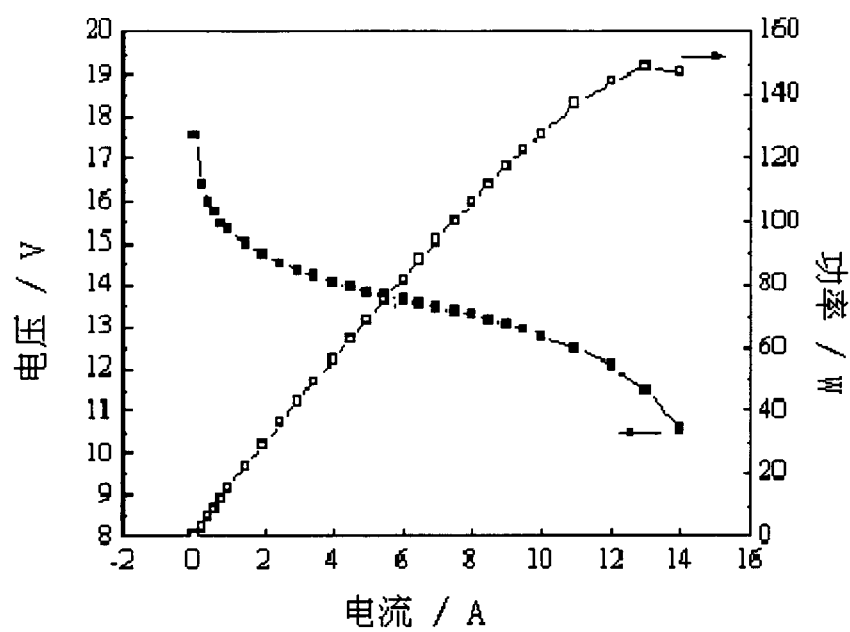


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/084482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: HOIM/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, ISI, CNPAT: seawater, underwater, metal, zinc, oxygen, air, battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 2379923 Y (LU, Hai), 24 May 2000 (24.05.2000), the whole document	1-7
A	CN 101814643 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 25 August 2010 (25.08.2010), the whole document	1-7
A	CN 201936971 U (BEIJING AVIC-CHANGLI ENERGY SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.), 17 August 2011 (17.08.2011), the whole document	1-7
A	CN 2416616 Y (XIZANG XURI ELECTRIC SOURCE SCIENCE & TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.), 24 January 2001 (24.01.2001), the whole document	1-7
A	CN 2603530 Y (WANG, Gang et al.), 11 February 2004 (11.02.2004), the whole document	1-7

II Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
05 July 2012 (05.07.2012)	13 September 2012 (13.09.2012)	
Name and mailing address of the ISA/CN:		Authorized officer
State Intellectual Property Office of the P. R. China		XU Guoxiang
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao		
Haidian District, Beijing 100088, China		Telephone No.: (86-10) 62412631
Facsimile No.: (86-10) 62019451		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/084482

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 2379923 Y	24.05.2000	None	
CN 101 814643 A	25.08.2010	CN 101814643 B	23.05.2011
CN 201936971 U	17.08.2011	None	
CN 2416616 Y	24.01.2001	None	
CN 2603530 Y	11.02.2004	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2011/084482

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

H01M 12/06 (2006.01) i

H01M 12/04 (2006.01) i

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

WPI,EPODOC,CNKI,ISI,CNPAT: 金属,锌,空气,氧气,电池,海水,水下,metal,zinc,oxygen,air,battery

C. 相关文件

类 型 *	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN2379923Y (卢海), 24.5 月 2000 (24.05.2000), 全文	1-7
A	CN101814643A (中国科学院大连化学物理研究所), 25. 8 月 2010 (25.08.2010), 全文	1-7
A	CN201936971U (北京中航长力能源科技有限公司), 17. 8 月 2011 (17.08.2011), 全文	1-7
A	CN2416616Y (西藏旭日电源科技发展有限公司), 24. 1 月 2001 (24.01.2001), 全文	1-7
A	CN2603530Y (王刚等), 11. 2 月 2004 (11.02.2004), 全文	1-7

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。


见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的 3 个月之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

05. 7 月 2012 (05.07.2012)

国际检索报告邮寄日期

13.9 月 2012 (13.09.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

徐国祥

电话号码: (86-10) 62412631

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN201 1/084482

检索报告中引用的 专利文件	公布 日期	同族 专利	公布 日期
CN2379923Y	24.05.2000	无	
CN101814643A	25.08.2010	CN101814643B	23.05.2012
CN201936971U	17.08.201 1	无	
CN2416616Y	24.01.2001	无	
CN2603530Y	11.02.2004	无	

续第 2 页 A.主题的分类：

H01M12/06 (2006.01) i

H01M12/04 (2006.01) i