

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 12/06

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119340.3

[45]授权公告日 2000 年 7 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1054472C

[22]申请日 1994.10.28 [24]颁证日 2000.4.14

[21]申请号 94119340.3

[30]优先权

[32]1993.10.29 [33]JP [31]272502/1993

[73]专利权人 兴亚石油株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 冈村兴义 酒井胜真 芦村光法

[56]参考文献

GB423738A 1935. 2.11

US3,914,813 1975.10.28

审查员 刘玉华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

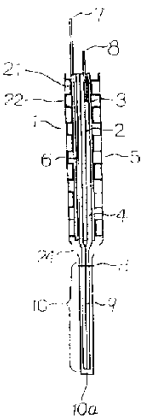
代理人 叶恺东 王 岳

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 空气电池

[57]摘要

本发明的目的是提供一种单电池及组合电地形式的空气电池,能够把单电池间的液体连系抑制到极小并能够以比较简单的操作来使用,而且能够谋求成本降低。本发明的单电池形式的空气电池以及把这些空气电池聚集起来的组合电池形式的空气电池这样构成:其是从由正极和负极组成的一对电极以及由配置在这些电极之间能够吸收并保持电解液的吸水性材料组成的隔离物而形成的,能够给上述隔离物供给电解液的电解液供给体,其从上述电极下端延伸出来而设置,设有在覆盖上述电极外表面的同时在该表面上形成空气层的隔板,设置留出用于把电解液供给上述电解液供给体的最小限度的开口部并包覆上述电解液供给体表面的包覆体。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种空气电池，具有电解质活化的单电池，其特征在于，它包括：

一个正极；

一个负极；

一个隔离物，设置在所述正极和所述负极之间，它由吸收并保持着电解液的吸水材料构成；

一个电解液供给体，由吸水性材料构成，所述电解液供给体从所述正极和所述负极的下边向下延伸，用以将电解液供给到所述隔离物；

一个隔板，用以盖住所述正极和所述负极的外表面，并在其前侧表面形成一空气层；和

一个包覆体，用以覆盖所述电解液供给体的表面，所述包覆体具有一个开口部分，用以将电解液供给所述电解液供给体。

2.根据权利要求 1 的空气电池，其特征在于：上述隔离物同上述电解液供给体是整体构成的。

3.根据权利要求 1 的空气电池，其特征在于：上述包覆体在对应于上述电解液供给体上端的部分具有开口部。

4.根据权利要求 1 的空气电池，其特征在于：上述隔板和包覆体被整体设置。

5 一种具有多个如权利要求 1 至 4 中任一项所述的单电池的
空气电池，各个单电池通过其各自的隔板和包覆体互相连接起来。

6.根据权利要求 5 所述的空气电池，其特征在于：把上述单电池形式的空气电池串联和/或并联连接。

7.根据权利要求 1 或 5 所述的空气电池, 其特征在于: 还设有紧贴在上述正极上而形成的集电体。

8.根据权利要求 1 或 2 所述的空气电池, 其特征在于: 上述隔离物是从由玻璃纤维、纸浆材料、化学纤维、天然纤维、石棉、玻璃纸以及它们的混合物所组成的组中所选出的材料构成的。

9.根据权利要求 1 或 5 所述的空气电池, 其特征在于: 上述隔板在一侧或两侧上设有多个凹凸部。

空 气 电 池

本发明是关于单电池及把单电池聚集起来的组合电池的形式
的空气电池，特别是关于实现了使注入电解液呈活性状态的操作
简便化的空气电池。

本申请人在以前已揭示出了这样一种组合电池型的空气电池（
以下把多个单电池组合的空气电池称为组合电池）：防止由于相邻
的单电池的正极和负极通过电解液而导通所产生的液体连接（特开
平2-265175）。根据该空气电池，其包括：设有多个通气孔的外
壳，容纳在该外壳中的多个单电池，设在外壳底部填充了能够吸
收并且保持电解液的吸水性材料的电解液槽，该电解液槽被分隔
成多个槽并这样进行布置：对于一个槽对应于一个单电池。由于
把从相互不同的槽接受电解液供给的单电池彼此串联连接而大致
成为全面开放型的空气电池，尽管单电池彼此串联连接也不会发
生液体连接，就能稳定地维持输出电压，即，为了防止漏泄电池（
液体连接）的发生，就必须制造用隔板来隔开底部的外壳。

但是，在这种现有的空气电池的使用当中，由于必须向分隔
的多个电解槽中注水（盐水或水）而在成为活性状态时要把分隔开
的全部电解槽的液面高度保持一致（同时要注意不超过隔板），所
以就成为比较复杂的操作。而且，在外壳底部设置许多这种隔板
并在该隔板间填充吸收和保持电解液的吸水性材料，这样引起制

造工序的复杂，从而就有趋向于引起制造成本提高的问题。

鉴于上述问题，本发明的目的是提供一种单电池及将该单电池聚集起来的组合电池，能够把单电池间的液体连接抑制到极小并同时能够以比较简单的操作来使用，而且能够谋求降低成本。

而且，本发明的目的还在于提供一种不需要容纳电解液的特定容器的单电池及将该单电池组合起来的组合电池。

即，本发明是提供一种单电池形式的空气电池，其特征在于：其由正极和负极所组成的一对电极以及由配置在这些电极之间能够吸收并保持电解液的吸水性材料所组成的隔离物所形成，从上述电极的下端伸出设置能够把电解液供给上述隔离物的电解液供给体，设置覆盖上述电极的外表面并同时在其表面上形成空气层的隔板，而且，留出用于把电解液供给上述电解液供给体的最小限度的开口部并设置覆盖上述电解液供给体表面的包覆体。

而且，本发明还提供了把多个这种单电池形式的空气电池通过隔板和包覆体聚集起来的组合电池形式的空气电池。

另一方面，在发明上述这样的有益的单电池和组合电池的过程中，发现：实质上地抑制在相邻单电池的电解液浸渍部之间流过的分路(shunt)电流对于在一定时间内保持恒定的输出电流是重要的课题(如后述的图9的曲线图所示)，结果，本发明提供了用于谋求解决该课题的新颖结构的电解液浸渍部(电解液供给体)，即，相邻单电池的隔离物的电解液供给体，其一方面完成吸收电解液并通过毛细管作用把电解液供给两电极间的功能，另一方面具有通过由绝缘性薄板所组成的包覆体覆盖表面积大部分的结构，由此来提供实质地抑制相邻电解液供给体间的分路电流的发生。

图1是表示本发明的单电池形式的空气电池的实施例的截面图；
图2是表示本发明的单电池形式的空气电池的另一实施例的透视图；

图3(a) - (c) 分别表示本发明的组合电池形式的空气电池的实施例的正视图、俯视图和侧视图；

图4(a) - (c) 分别表示在本发明的空气电池中所使用的隔板和包覆体的实施例的展开图、沿(a)的I-I线的横截面图、沿(a)的II - II线的纵截面图。

图5表示在本发明的空气电池中所使用的隔板的另一实施例的透视图；

图6(a)、(b)分别是沿图5的V-V线的横截面图、图5的平面图；

图7(a)、(b)分别是沿图5的VI-VI线的纵截面图、图5 的右侧视图。

图8表示本发明的空气电池浸渍到电解液中的状态的部分透视图；

图9是测定由本发明的空气电池所产生的恒定电流放电特性的曲线图。

下面参照附图来具体地说明本发明。

图1表示本发明的单电池1的一个实施例的截面，其由下列部分构成：平板状的负极2、以包围该负极2两侧那样配置的正极3、插入该负极2和正极3之间的隔离物4、包围正极3的外侧的隔板5、紧贴在正极3上所设置的集电体6、同该集电体6相连接的正极集电端子7、同负极2相连接的负极集电端子8、同隔离物4 整体形成的电解液供给体9、同隔板5整体地形成的包覆体10。

负极2可以由镁或其合金、锌或其合金、铝或其合金等构成。并且通过机械压接或焊接等把负极电端子8连接到负极2的端部上。

隔离物4由未进行防水处理的玻璃纸等吸水性材料构成，在把正极3(集电体6)同负极2进行电绝缘的同时，通过毛细管现象把由KCl溶液和NaCl溶液组成的电解液从同其一端相连的电解液供给部9吸上来，使负极2和正极3湿润。而且，除玻璃纸之外还可使用玻璃纤维、纸浆材料、化学纤维、天然纤维、石棉或它们的混合物来作为隔离物4和电解液供给体9的吸水性材料。并且，隔离物4和电解液供给体9可以各自独立地来形成，在这种情况下，在确保把电解液从电解液供给体供给隔离物的同时，可以用惯用的连接手段连接两者来使用。

集电体6是由镍、铜等金属构成的340-330目的金属丝网(为能够透过空气那样的网)，并紧贴在正极3上。用焊锡等把引线连接到集电体6的端部上。

正极3可以是由以石油类石墨粉末为主要成分的薄膜所构成，具有多孔性，紧贴在集电体6上。该正极3可以由下列方式制造：在石油类石墨粉末中加入活性炭、根据需要加入催化剂，在其中加入聚四氟乙烯分散液并进行混合，把该混合物薄薄地涂敷在集电体6上，并对其进行加热。在把正极3以薄膜状紧贴到集电体6上的情况下，可以通过除静电涂敷等之外的方法来贴紧。

图2表示单电池1的另一个实施例，省略了重复部分的说明，其是以隔离物4、集电体6和正极3包围平板状的负极2这样而形成的，在集电体6和正极3上分别设置了用于放走后述电池反应中所发生的 H_2 等气体的开口部6h和1h。

另外，正极3和负极2的形状最好为普通的平面形状，特别是，由于对于正极必需使空气中的氧容易地扩散透过，则正极3从外部包围平面形状的负极2(图1和图2所示)这样形成U字形来配置。除此之外，不用说，把单电池1变更设计为例如棒状、筒状也是可以的。

在制造单电池1时，把集电端子压接或焊接到平板状负极2的一端上，把引线连接到集电体6的一端上，然后把平面状的隔离物4对折，在该对折之间夹着负极2，接着把紧贴着集电体6的正极3(以石油类石墨粉末为主要成分的薄膜)进行对折，把夹着负极2的隔离物4插入其中。然后把隔板5和包覆体10卷绕在夹着负极2和隔离物4状态下的正极3(集电体6)的外侧上并且用钉书机等扣锁装置固定包覆体10的上部(在图1中由“H”表示)。在此，在包覆体10的两腋下形成开口部，在该单电池1(在组合电池13时相同)下部(对应于包覆体10的部分)浸渍到电解液中的情况下，保证电解液出入电解液供给体9。

图3(a)-(c)分别表示在把由多个单电池1所组合的组合电池13的各单电池1之间进行串联连接的状态下的平面图、俯视图和侧视图，根据该图，多个单电池1通过隔板5相邻而组合起来，为了夹持住该组合的单电池组而把在相对的侧面以及上部和底部上由防水纸或塑料所形成的保护支座14形成箱形，为了对其进行补强，具有跨接在上部的保护支座14之间而扣锁两侧面的顶部联结桥15和跨接在侧面的保持支座14之间的侧面联结桥16，一端的单电池负极集电端子8连接在一(负极)输出端子12上，另一端的单电池正极集电端子7连接在+(正极)输出端子11上。在上部的端部保护支

座14上设有用于固定各集电端子7、8的板17。在此，保护支座14不是设在面对各单电池1的包覆体10的开口部10a的侧面(图3(a)所示)上，在把该组合电池13下部(对应于包覆体10的部分)浸渍在电解液的情况下，保证了电解液自由地出入电解液供给体9。

下面，参照图1-图5对本发明中所使用的隔板5的包覆体10进行说明。

通常，在构成组合电池13的情况下，由于必须给各个单电池1供给充分的空气，在一个单电池1和同其相邻的单电池1之间必须维持预定间隔。为了保持该间隔而设置隔板5。设置这样的预定间隔的原因是为了使空气流通良好，由此增大每单位时间的电池输出电能。所以，隔板5必须能够确保适当的通气性。而且，在实际使用空气电池期间，为了维持上述预定间隔，隔板5必须具有预定的强度。

在本发明中，鉴于上述情况，在一张板状体的一侧(在把隔板5配置在正极周围时至少在正极3和隔板5之间必须形成凹凸)和/或两侧上设有凹凸，使用这样形成的隔板5。该隔板5富有加工性，只要具有某种程度的耐热性和绝缘性而不必特别限制，可以由聚丙烯等塑料来构成。

另一方面，当组合电池13浸渍到电解液中时包覆体10包覆各单电池1的电解液供给体9从而达到抑制发生在相邻电解液供给体9之间的分路电流的目的。如果不用包覆体10包覆电解液供给体9，由于因浸渍的电解液供给体9之间流通分路电流而产生能量损耗，就会引起空气电池的输出电压降低，而缩短可放电时间(电池寿命)。因此，包覆体10是用于把空气电池的输出电压稳定地维持在一定

水平上的非常有效的装置。而且，包覆体10能够通过非常简单的结构来得到上述效果，而不需要用于防止分路电流的其他复杂装置，例如，把电解液槽分隔给每个单电池等。

包覆体10的材料是与隔板5相同的。当包覆体10以图8所示那样的包覆电解液供给体9的状态把单电池1a,b浸渍到电解液50中时，电解液供给体9在两腋下形成能够接触到电解液50的开口部10a。而且，开口部10a的形成位置和形状并没有特别的限制，只要能够确保包覆体10完全包覆电解液供给体9，从而实质上抑制了上述的分路电流的发生。

隔板5和包覆体10可以整体地形成也可以独立的形成，并且以相互连接或非连接的形式包覆电极2, 3或电解液供给体9。在此，实施例所示的是隔板5和包覆体10完全整体地形成。由于隔板5和包覆体10由相同材料整体地制造，就可以简化制造工序，降低制造成本。

下面对整体形成的隔板5和包覆体10进行具体的说明。

在上述实施例(图1)中，图4(a)表示配置在单电池1外侧的隔板5的展开状态。图4(b)是从图4(a)的I-I线看到的横截面图，图4(c)是从图4(a)的II-II线看到的纵截面图。如这些附图所示，隔板5在板状部20的一侧上具有多个凸部21，由该凸部21形成了凹部22。隔板5同具有用于给正极3供给空气的气孔24的包覆体10相连接，同时，具有形成在横向上的切入线23，就能沿着该线弯折。虽然该实施例的包覆体10与隔板5为一个整体并通过真空成型或冲压加工来制造，但也可以使用独立形成的包覆体10和隔板5，以用于以相互连接或非连接的形式包覆电极2、3或电解液供给体9。

如图1和图2所示，一旦这样来构成单电池1：弯折隔板5和包覆体10以包住负极2、隔离物4和正极3，就会在包覆体10的两腋下形成开口部10a以容许电解液50从该开口部10a接触电解液供给体9（如图8的箭头所示）。由于在开口部10a上部（在图8中的电解液50的液面以上的部分）和隔板5的两腋下开放端上会产生同隔离物4的间隙部分，由此就形成了能够把空气供给正极3的构造。

该隔板5和包覆体10通过包住构成单片电池的负极2、隔离物4、正极3等元件而具有夹持功能。

另一方面，如图8所示，在组合电池13中，各单电池1的电解液供给体9通过包覆体10包覆上述开口部10a之外的全部侧面9a和底面9b，因而，通过电解液50流通在相邻单电池1的电解液供给体9之间而成为电压下降原因的分路(shunt)电流被非常有效地抑制了。其结果，象后述那样，就能发现根据该包覆体10的有无的区别而产生非常显著的电压下降的数量差。为了通过包覆体10来抑制相邻单电池1的电解液供给体9之间的离子移动，而考虑所带来的效果。

图5-图7表示在两侧上具有凹凸的隔板5的另一个实施例。

图6(a)是沿图5的V-V线的横截面图；图6(b)是图5的平面图；图7(a)是沿图5的V-V线的横截面图；图7(b)是图5的右视图。在图6和图7中省略了同隔板5一体化的包覆体10的部分。

在表面41这一侧具有凹部42、凸部43和空气通路44、441，在其里面46那侧具有凹部47、凸部48和空气通路49、491。而且，由真空成型等来加工隔板5，上述板状部20的平板部以上，通过上述凹凸部稍稍形成波浪形，凸部48位于表面41这侧的凹部42的里侧，

而凹部47位于表面41这侧的凸部42的里侧。

虽然在图5中是用圆弧来表示隔板5的凹凸部，但与其对应的图6、图7的波浪形却是由梯形表示。这样，凹部42、47、凸部43、48可以是圆弧形、梯形、三角形等其他形状。但是，为了把隔板5设置在各单电池1之间并把单电池1相互的间隔维持为相同的，就要考虑到压迫各单电池1的情况，希望上述凹凸部不是点、线而是面。

而且，可以使用真空成型之外的方法所制造的隔板5。图6和图7的隔板5的结构、制造方法是与图5的隔板5的情况相同。如果这些隔板5象图4所示那样使用同包覆体10一体化的，在实施本发明时就会有更好的效果。

如上述那样，由于本发明中的隔板5是由在板状体的内外设置凹凸来形成的，作为空气电池用的隔板，具有充分的通气性，在实用中能确保充分的强度，对于制造成本来说是有利的。

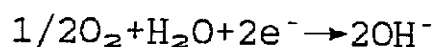
下面参照上述实施例对本发明的空气电池的工作进行说明。

通常，在使用时间以外，正极3以及负极2等是不同由NaCl、KCl等组成的电解液接触的，而在使用开始时才适当地供给上述电解液。这样，由于在电池使用前不发生因自然放电等所引起的电能降低，就使保存性变得非常好，特别对作为紧急使用的电源是非常有用的。

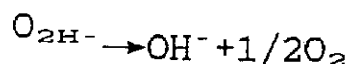
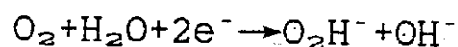
而且，在需要电动势的情况下，把组合电池13的下部(对应于包覆体10的部分)浸渍到NaCl、KCl等电解液中。浸渍在电解液中的液面高度是不会接触到不超过包覆体10的高度的正极3和负极2的程度，对于提供用于电解液供给体9通过包覆体10的开口部10a

而经常同电解液相接触浸湿的足够高度并没有特别的限制。作为容纳电解液的容器，可以使用附属与组合电池13的形状相配合的适当外壳或能够容纳组合电池13的碗、锅等手持容器。或者，在紧急情况下，能够这样使用：在野外利用一定深度的含有电解质的水坑来浸渍上述包覆体10。

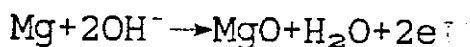
通过适量供给电解液，就能在正极3上产生下列反应：



或者



另一方面，在负极2侧在使用Mg合金的情况下产生下列反应：



(副反应)

上述反应是与一般的电池相同，一旦在空气电池上连接负荷，在负极2上产生的电子 e^- 经过负荷而到达正极3，在该正极3上上述那样的电子 e^- 消失，这样，经过负荷电流从正极3流到负极2。

在上述实施例中，如果着眼于隔板5和包覆体10，隔板5插入各单电池1之间，以使各单电池1的间隔保持预定距离，经过设在隔板5上的通路44、441、49、491以及包覆体10上部的空气孔24，大气中的空气充分地供给正极3，而在正极3上充分地进行上述反应。

隔板5上的空气通路，在图5中是设在横向和纵向上。在表面41这侧的横向空气通路44可以从图5中容易地认出，而纵向空气通

路441形成在连结表面41这侧的平面部分和凹部42的部分上。里面46那侧的横向空气通路49与空气通路44相同，而纵向空气通路491形成在联结里面46那侧的平面部分和凹部47的部分上。

而且，隔板5由于是由塑料等构成，因而重量轻、廉价的，而且能够由凹凸部42、43、47、48得到足够强度。

在组合电池13在暂时被弄倒的情况下，或者在电解液洒出而没有时，由于可以通过保持由吸水性材料所组成的电解液供体9的水份同时包覆体10防止从该电解液供给体9表面蒸发掉水份，而在一定时间内保持电解液，因而就能通过隔离物4把电解液持续地供给到负极2和正极3之间。因此，即使空气电池被翻倒也不会停止电能的产生。在单电池的情况下与此是相同的。

这样，在本发明中，组合电池13没有必要使用密封结构，就解除了因密封结构而产生的使空气电池整体变重的问题。换句话说，由于本发明的空气电池大致上是全面开放型的，就有下列优点：通气性良好并且能提高空气电池的功能。

图9是表示把由10个单电池1串联连接的组合电池13的包覆体10(全长约7cm)从下端浸渍到约2cm电解液(NaCl 10%)中并进行恒定电流放电试验的结果的曲线图，其中单电池1是由由石墨粉末等组成的正极3、由镁组成的负极2、由玻璃棉组成的隔离物4(电解液供给体9)以及由聚丙烯薄片组成的隔板5(包覆体10)所构成。作为比较例，在该实验中提供在分割底部而相互隔离各单电池的电解质容器(即理论上分路电流为零的情况)中浸渍各单电池1(隔离物4吸上来含在吸收材料中的电解液)的现有组合电池(比较例1)和从本发明实施例的组合电池13中仅除去隔板5的包覆体10的组合电

池(比较例2)。从图9的曲线图中可以明确地看出, 本发明实施例的电压保持时间(对于1A和5A的恒定电流放电)与分路电流等于零的比较例大致相同, 如果把本发明的实施例同比较例2相比较就能很明显地看到本发明的包覆体10完成了显著地抑制由通过电解液供给体9所产生的分路电流而引起的电压下降的效果。

在上述实施例中, 虽然是使用NaCl溶液作为电解液, 但也可以使用KCl溶液、海水及其他食盐水等的电解液。

虽然在上述实施例中是对于使用石油类石墨粉末等作为正极3的情况进行了说明, 但也可以使用石油类石墨粉末之外的原料石墨作为正极3。

本发明的空气电池大致上是全面开放型的从而能够减轻空气电池整体重, 而且不需要用于给单电池1供给电解液的特殊容器(用于浸渍的容器)并且把电解液供给到一定高度的操作是非常简便的。

因此, 本发明的空气电池是小型、重量轻、高输出的电池, 能够广泛用于各种用途, 作为汽车蓄电池的性能降低时的紧急充电电源、模型飞机等的动力源、野营、钓鱼等用的休闲电源(例如, 由于与使用发电机的情况相比是非常宁静的而不用担心惊吓鱼等)等用于野外的简便电源。

在图附图中的符号为:

- | | |
|------------------|--------------|
| 1: 单电池 | 2: 负极 |
| 3: 正极 | 4: 隔离物 |
| 5、40、40a、40b: 隔板 | |
| 6: 集电体 | 9: 电解液供给体 |
| 10: 包覆体 | 11、12: 输出端子 |
| 21、43、48: 凸部 | 22、42、47: 凹部 |
| 50: 电解液 | |

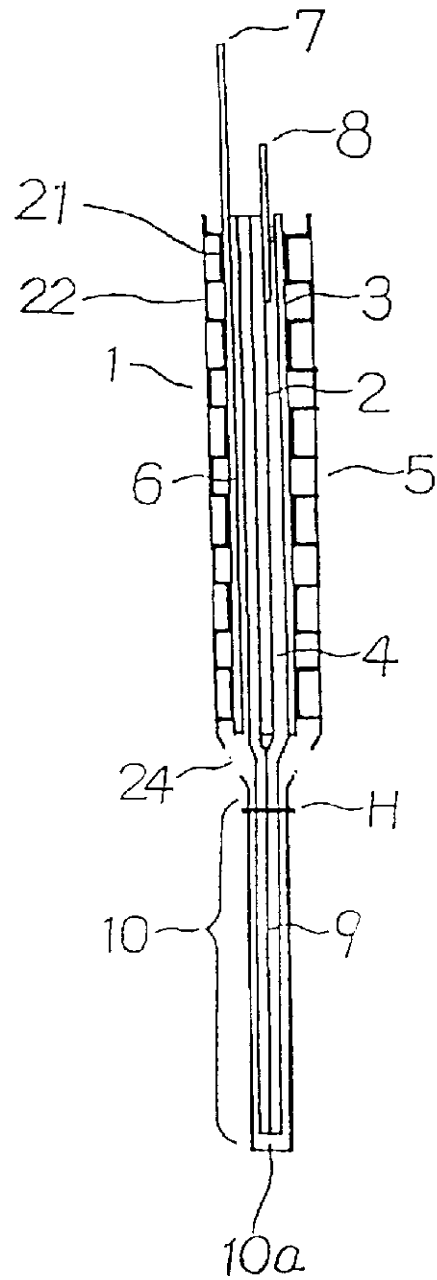


图 1

图 3 (a)

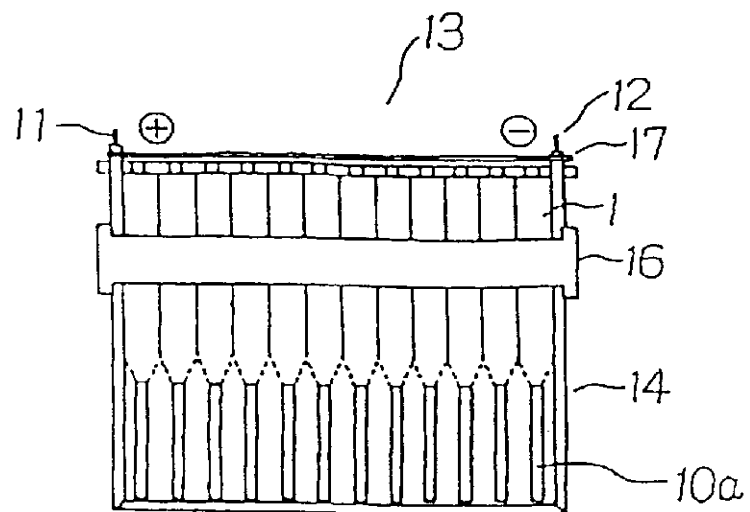


图 3 (b)

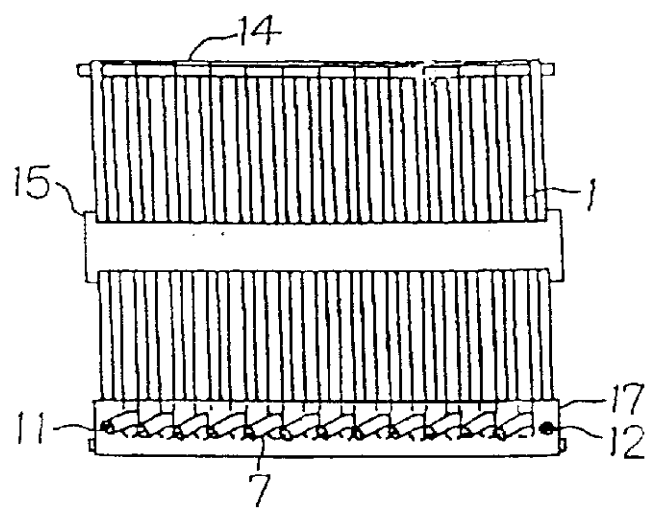
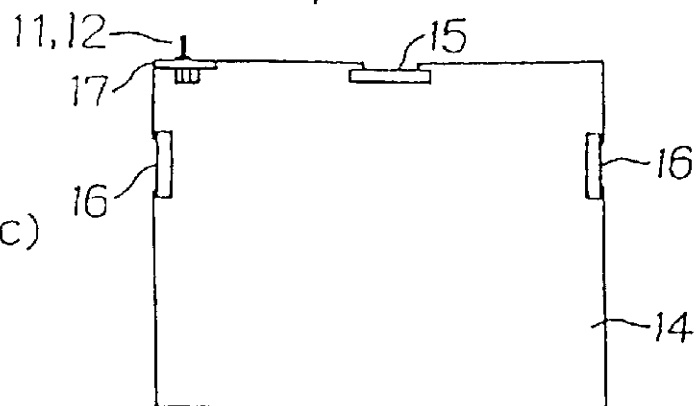


图 3 (c)



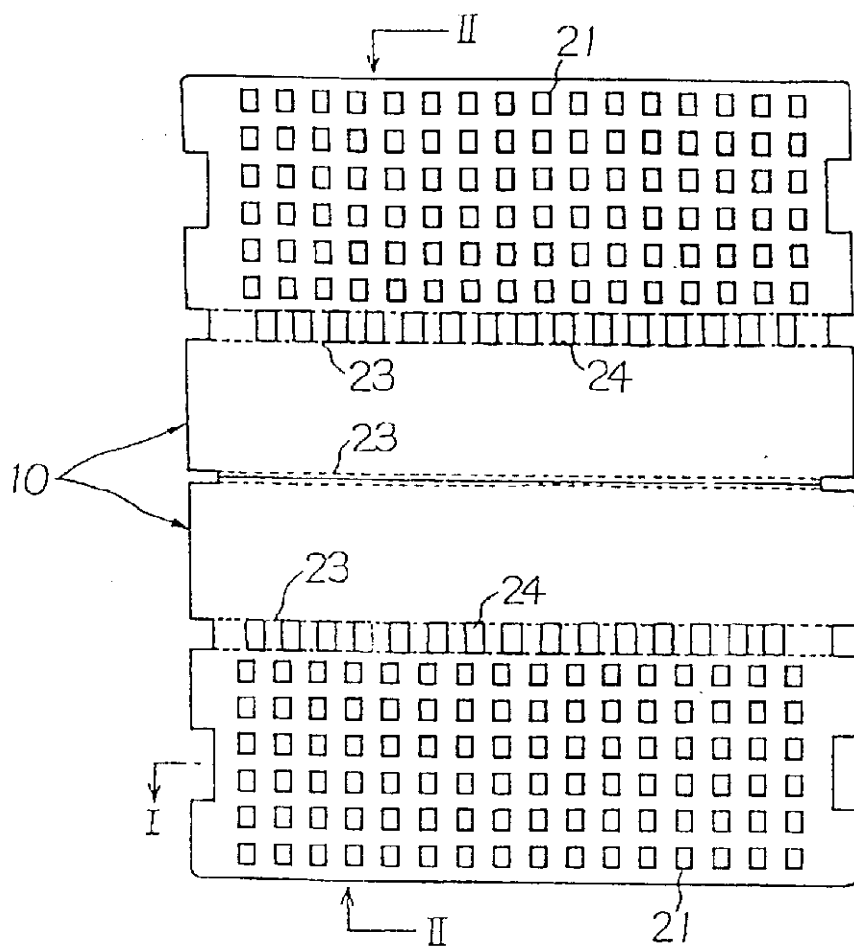


图 4 (a)



图 4 (b)

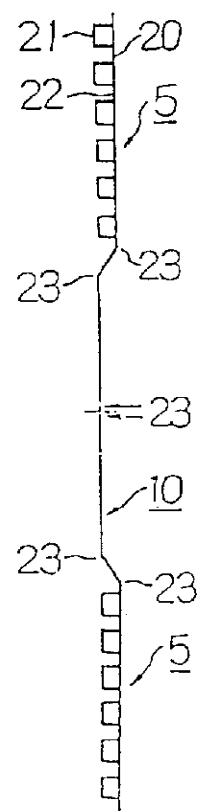


图 4 (c)

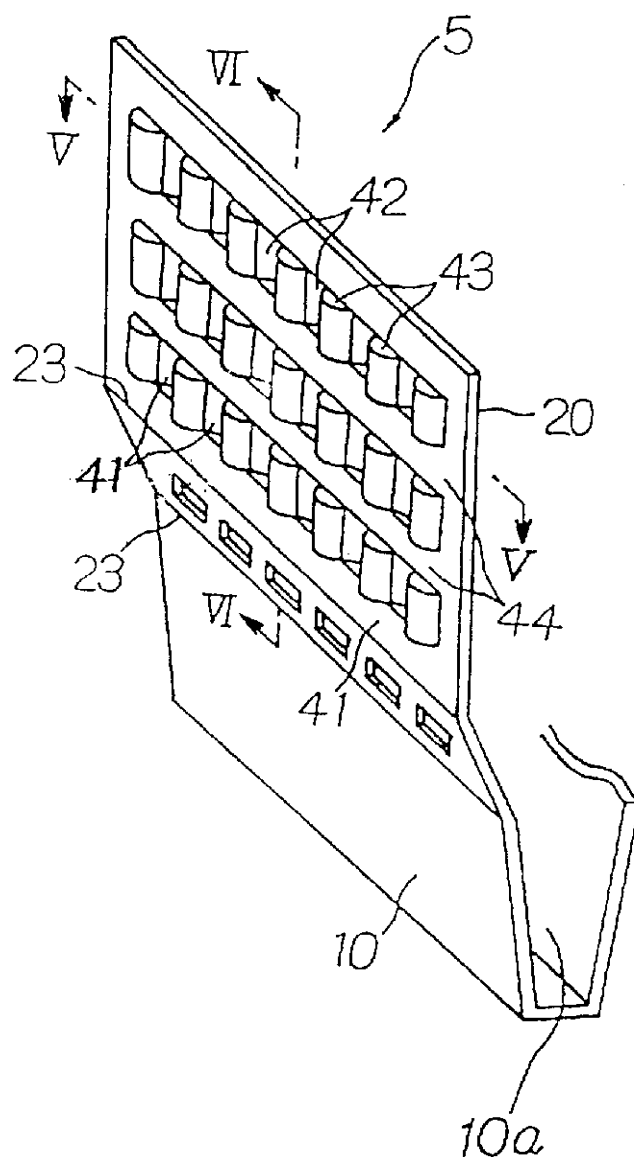


图 5

图 6 (a)

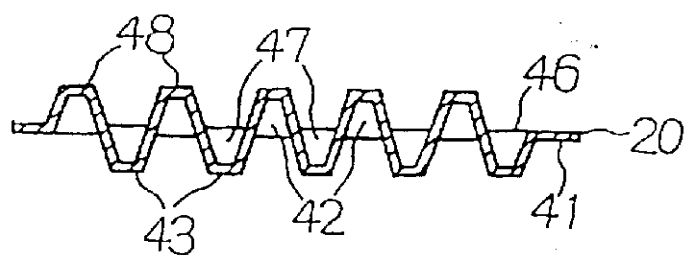


图 6 (b)

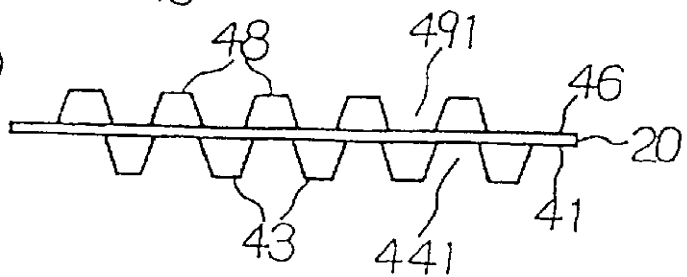


图 7 (a)

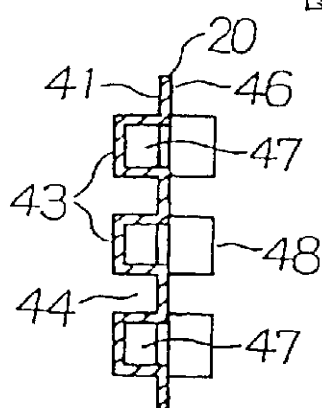
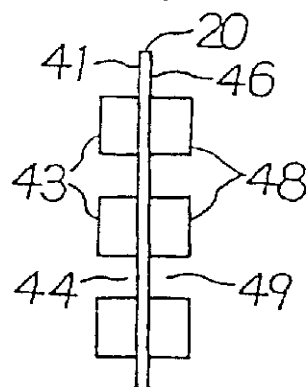


图 7 (b)



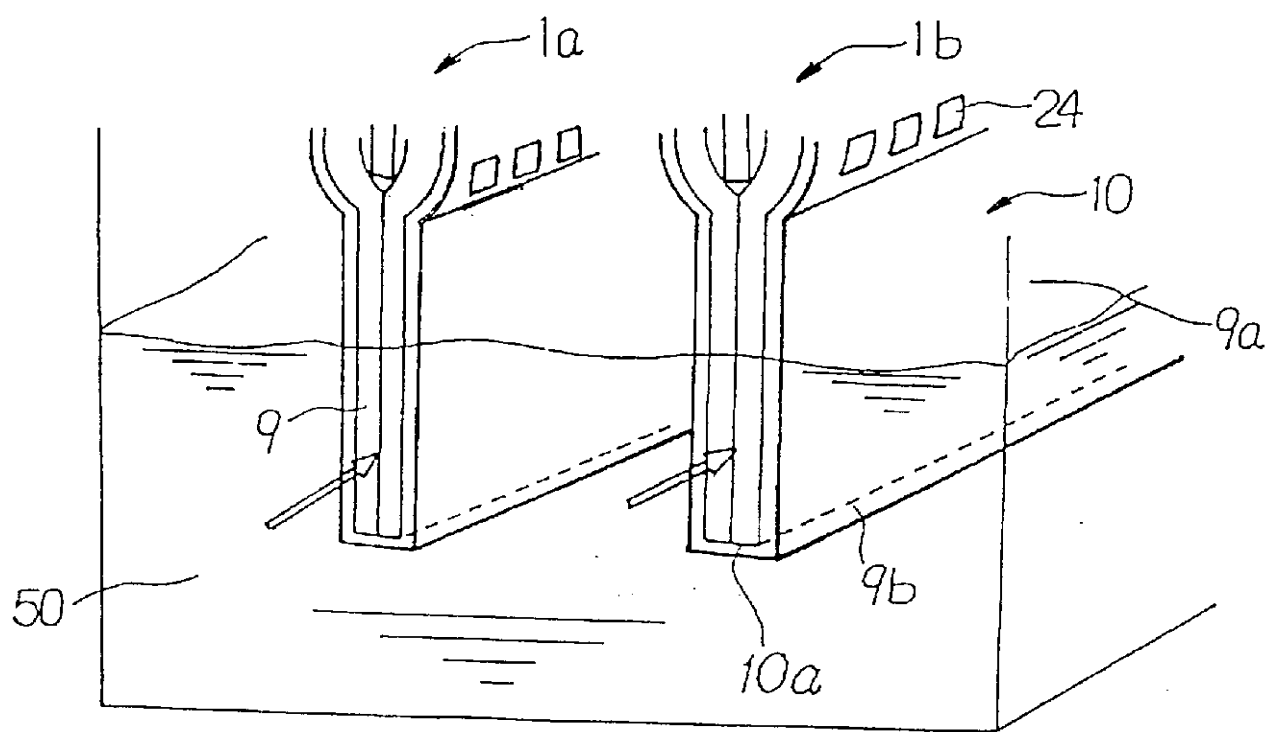


图 8

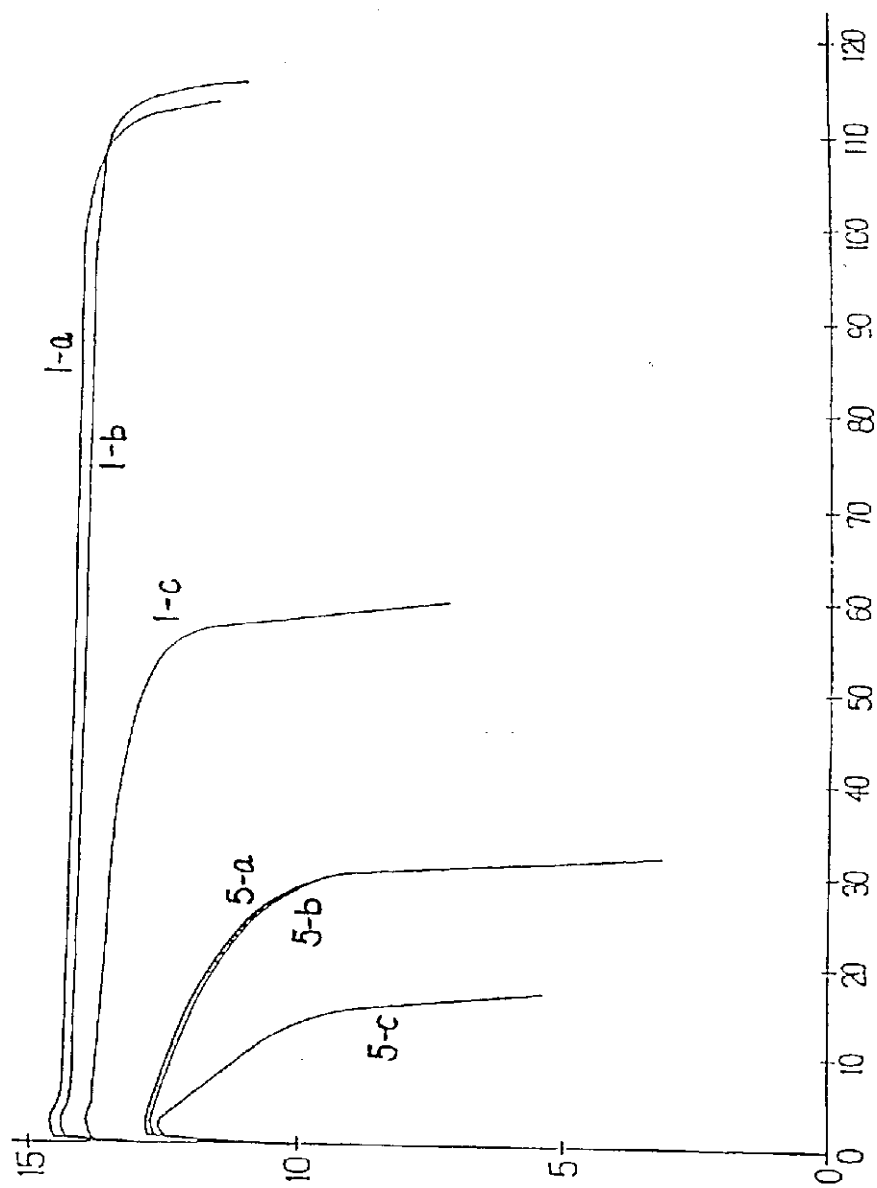


图 9