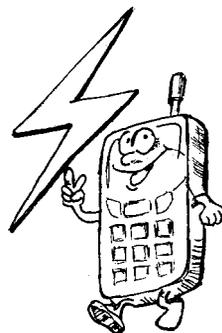


手机电源新家族

——当代高能化学电源

汪群拥 尹占兰

(陕西师范大学化学与材料科学学院 西安 710062)



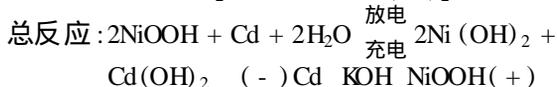
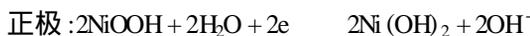
手机已成为当代一种时尚文化,发短信、打游戏、上网、下载铃声、查看当天的新闻和电子邮件,正在迅速成为新一代中青年的精神宠儿。因为手机不再仅仅被当做联络信息的工具,它已成为交友娱乐,追求时尚,甚至是治疗孤独的爱物。因此,信息消费年轻化将是一个不可逆转的潮流。未来5年,中青年消费将更加趋于享受生活,追逐前卫和展示个性。随着信息技术的发展,通讯技术产品开发的日新月异,高能化学电源成为电子产品的原动力,是须臾也离不开的开路电压高、高比能量、工作温度范围宽、放电平稳、自放电小、长寿命的化学电源。二次电池是能够通过化学反应高效率地将电能变成化学能,以化学物质的形式贮存、运输,并能够根据需要把贮存的化学能高效率地变成清洁的电能释放出来的装置。其特点是可以放出电能,放电后再由外电源通入与放电时反向的电流充电,能够通过周期性充放电,半永久性使用的电池叫做二次电池或蓄电池,化学电源的能量利用率高达70%,既无噪声,又无空气污染,可任意形状、任意大小、大小并存,使用方便,诸如此类,不一而足。所以引起人们广泛的关注和青睐,并已经在国民经济中众多领域获得应用。

手机电源功能的核心就在电芯,这种可充电的二次电芯,目前国内尚未开发生产。国内厂家主要是从日本进口的电芯组装电池。如欧洲名牌芬兰的诺基亚(NOKIA)、瑞典的爱立信(ERICSSON)和美国的摩托罗拉(MOTOROLA)手机用的电源便是。目前市场上常见的和典型的化学电源有可充式镉镍电池、镍氢电池、锂离子电池和一次微型甲醇燃料电池等,本文将就它们各自的特点、电极材料及电解液等方面系统介绍有关知识,并对其前景发展作展望。

镍 - 镉二次电池

碱性蓄电池始于1901年爱迪生发明的镍 - 铁二次电池,1898年瑞典科学家J. J üngner发明了镍 - 镉电池。由于前者比后者的自身放电速度快,

因此后者至今一直使用。这种电池,正极活性物质主要为多孔性 β -型羟基镍(NiOOH),约占总组成的80%(其他为18%石墨,2%的氢氧化钴及痕量的氢氧化钡),负极活性物质用氢超电势高的镉组成,约占78%(其他有18%的铁,1%的镍及1%的石墨)。由解质是6mol/L的氢氧化钾。放电时,电池发生如下反应,可得到1.2V的电动势。



镍 - 镉电池的性能特点:电池结构紧凑,循环寿命长(充放电循环周期高达数千次),耐冲击和振动,性能稳定,自放电小,可大电流放电,使用温度范围宽(-45~65 $^{\circ}\text{C}$),但电流效率及能量效率尚欠佳,活性物质利用率低,有记忆效应。

电极是电池的核心,电极制造技术的不断完善推动着镍 - 镉电池的发展。从20世纪50年代到90年代发展过程就是由袋式电极、板式电极(正极烧结式、负极压成式)、箔式电极(正负极都是烧结式或正极为烧结式、负极为粘结式)到泡沫式电极(包括纤维镍电极、电沉积镉电极)等。

从电池结构来看,由有极板盒式(又称袋式)和烧结式的开口电池发展为无极板盒式密封镍 - 镉电池,使镍 - 镉电池实现了小型化。进一步通过研究电极活性物质组成,提高活性物质的性能,改进加工工艺,成型方法,采用新材料,均迅速地推动了电池性能稳定提高。

总之,镍 - 镉电池历史悠久,工艺成熟、性能稳定、成本低廉;可靠性高,寿命长,几乎不需要维修。它的额定电压为1.2V,它和新型MHNi、Li-ion电池相比,它的市场占有率(据1996年美国不完全统计)仍占80%以上,遥遥领先。所以这种电池是一个“理想”的应急电源。它的致命缺点是负极金属镉的污染

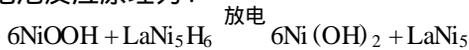
问题,已逐渐被镍-氢电池、锂离子电池所取代。

镍-氢二次电池

镍-氢电池的化学成分主要由镍和稀土组成,因其不含易污染的金属镉,是二次电池中的佼佼者,亦称环保电池。1968年美国 Reilly 首先发现的 Mg_2N 合金吸氢材料,到了 1969 年荷兰 Van Vucht J. H.N 发现 $LnNi_5$ 贮氢合金,1974 年美国又发表了 TiFe 贮氢报告。然而由于当时所做成的 MHNi 电池电容量衰减,实用价值太小。一直到了 1984 年荷兰飞利浦公司以 $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ 贮氢合金制备出实用 MHNi 电池才又一次掀起开发 MHNi 电池新热潮。

MHNi 电池是用贮氢合金置换 Ni-Cd 二次电池中作为负极活性物质镉的电池,通常用 $LaNi_5$ 作贮氢合金,因此电极反应的活性物质是氢,而合金 $LaNi_5$ 则是作为活性物质的贮存介质,所以合金担负着贮氢和电化学的双重作用。

电池反应原理为:



简化电池反应可写成:



MHNi 电池具有以下特点:首先是比能量高,是 Ni-Cd 电池的 1.5 ~ 2 倍,其电量储备比 Ni-Cd 电池多 30% ~ 50%。待机时间和通话时间因此而延长了 30%。其次工作电压为 1.2 ~ 1.3V,和 Ni-Cd 电池可以互换。再其次,可以快速充放电,耐过充,过放性能优良,且无记忆效应。

ERICSSON398 型手机用标准 6V MHNi 电池,它是由 5 节 1.2V 单体 MHNi 二次电池或 4 节 1.5V 单体 MHNi 二次电池经专用电路(一般为薄膜电路)串联,并配备过热保护电路,装在手机匹配壳里而组成。

日本制造的新型 MHNi 二次电池,其容量较原品提高了 12%,高温光电效率提高了 2.2 倍,高温自我放电效率减少了 1/2,充放电周期寿命保证 500Hz 以上。共有两种型号:一种是 $\phi 10.5mm \times h44.5mm$ 的“AAA750”型电池,其额定容量为 750mAh,重量 13g,另一种是 $\phi 10.5mm \times h50.0mm$ 的“LAAA850”型电池,其额定容量为 850mAh,重量为 14g。据称,这两种品牌均是目前“世界中额定容量最大的”,它适用于手机和 PDA。

值得强调的是,贮氢材料作为 MHNi 电池的实用负极材料合金为: $MmNi_{5-x}Co_yAl_zMn_p$ ($x + y + z + p$,

Mm: 铈镧合金稀土元素的混合物)是用廉价的 Mm 置换 $LaNi_5$ 中的 La,用 Co、Al、Mn 置换部分 Ni 的合金,已经被广泛研究和应用。但并不是所有的贮氢材料都能满足作为 MHNi 电池负极材料,它必须符合下面一些条件:第一贮氢量要高,而且平台压力合适,氢的平台压力范围:从 101.325 至 101325Pa 为最佳,同时对氢的阳极氧化有催化作用,而它的氢化物生成要小于 $6.27 \times 10^4 J/mol$ 。第二,在氢的氧化电势范围内,吸氢合金有抗阳极氧化能力。第三,在碱性电解质溶液中,合金组分的化学性质应相当稳定。第四,电池在反复充电过程中,合金应不易变成粉末。第五,合金的电化学容量应在一个较宽的温度范围(-20 ~ 60)变化很小。第六,合金本身应具有良好导热和导电性。第七,原料易得,而成本低廉。

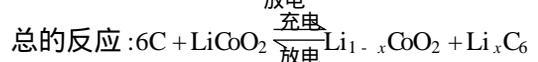
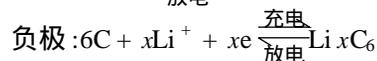
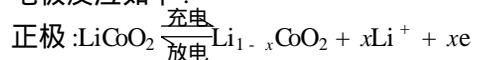
从目前研究的贮氢材料的现状来看,大体上可分为稀土系、钛系、镁系、锆系,它们分别具有 $CaCu_5$ 型立方系结构、正方晶系、四方晶系和 Laves 相结构。然而实际上可适用电池材料主要分为两大类:一类就是 AB_2 型,如 $ZrVz$ 、 Ti_2Ni ($ZrNi_2$) 系列;另一类为 AB_5 型,如 $LaNi_5$ 、混合稀土 $MmNi_5$ 系列。

简而言之,随着世界各国对环保和人类可持续发展的日益重视,MHNi 电池需求量将与时俱增,尤其是半导体工业发展,势必使线路电压越来越低。因此 MHNi 电池定将成为电子设备的主要电源,而且仍将是电动汽车中期目标的理想电源。

锂离子二次电池

锂离子二次电池的研究最早始于 20 世纪 60 ~ 70 年代的石油危机。当时主要集中在以金属锂及其合金为负极的锂二次电池体系。尽管 Exxon 公司希望在 20 世纪 70 年代将该产品实现商品化,最终未能如愿。但是它对锂离子二次电池研究的推动作用是不可低估的。1980 年最先由法国的阿芒德(Armand)提出的“摇椅电池”(RCB)的概念,引发了嵌锂材料热点研究。直到 1990 年日本索尼(SONY)公司率先研制成功并实现商品化 Li-ion 电池。它是把锂离子嵌入碳中形成负极,取代了传统锂电池的金属锂或锂合金作负极。目前的正极材料主要是 $LiCoO_2$,其次是 $LiNiO_2$ 和 $LiMn_2O_4$ 。

电极反应如下:



这种电池的正、负极均采用可供锂离子(Li⁺)自由嵌脱的活性物质,充电时, Li⁺从正极逸出嵌入负极;放电时 Li⁺则从负极脱出,嵌入正极。这种充放电过程,恰似一把“摇椅”,因此这种电池又称为“摇椅电池”。

锂离子电池具有高电压、高容量、循环寿命长、安全性能好,又具有能量密度高, UR18650 型的体积容量和质量容量分别可达 300wh/cm³ 和 125wh/kg, 最近可达 350wh/cm³;平均输出电压高约 3.6V,为 Li-Cd MHNi 电池的 3 倍;输出功率大;自放电小,每月在 10% 以下,不到 Ni-Cd、MHNi 自放电的一半;循环性能优越;可快速充放电,充电效率高,可达 100%;工作温度范围宽为 -25 ~ 45,期望值为 -40 ~ 70;不需维修,没有环境污染,又称为“绿色电池”;使用寿命长,可达 1200 次左右。

美中不足之处:成本高,主要是正极材料 LiCoO₂ 的价格高;必须有特殊保护电路专用的智能充电器充电,以防止过充电,同时与普通电池的相容性差,因为一般要在用 3 节普通电池的情况下才能用锂离子电池代替。尽管如此,仍瑕不掩瑜,具有重要应用价值。从表 1 的生产和销售变化情况,可明显看出其经济价值,利润相当可观。

表 1 日本小型锂离子电池生产和销售情况(1995 ~ 1997 年)

年份	单位	1995	1996	1997
产量	万只	32026	125388	193496
销售额	百万日元	40305	149878	209741

锂离子电池的分类,根据温度,可分为高温和常温锂离子电池,根据所用电解质状态可分为:液态锂离子电池、凝胶锂离子电池和全固态锂离子电池。根据正极材料的不同可分为:锂离子电池,锂/聚合物二次电池和 Li/FeS₂ 二次电池。

研究锂离子二次的关键技术是采用能在充放电过程嵌入和脱嵌锂离子的正、负极材料及选用合适的电解质材料。目前比较成熟的锂离子的正极有层状结构 LiCoO₂、LiNiO₂、LiVO₂、LiMnO₂ 今后进一步研究的还有尖晶石型 LiM₂O₄ (M = Mn、Co、V) 等负极有能嵌入 Li⁺ 的碳素材料或石墨插层化合物(GIC)等材料。按照石墨化程度不同,锂离子电池所用碳材料分为石墨、非石墨和掺杂型碳 3 大类。此外,几乎与研究碳负极材料同时,其他负极材料还有一些金属氧化物,如 SnO、WO₂、MoO₂、VO₂、TiO₂ 等。

概括起来,锂离子二次电池是指分别用两个能可逆嵌入与脱嵌锂离子化合物作为正、负极的二次电池。当充电时,锂离子从正极脱嵌,在负极嵌入,

放电时则反之。需要一个电极在组装前处于嵌锂状态,一般相对锂而言电位大于 3.5V 且在空气中稳定的嵌锂过渡金属氧化物作正极,如 Li_{1-x}CoO₂ (0 < x < 0.8)、Li_{1-x}NiO₂ (0 < x < 0.8) Li_{1-x}MnO₂ (0 < x < 1) 作为负极材料则选择电位尽可能接近锂电位的可嵌入锂的化合物,如各种碳材料和金属氧化物。由于用锂离子在负极中的嵌入和脱嵌反应取代了金属锂电极上的沉积和溶解反应,避免了在电极表面锂的枝状晶化问题,使锂离子二次电池的循环寿命和安全性能均远优于一次锂电池。

美制微型甲醇燃料电池

甲醇燃料电池是一种低温有机燃料电池,有直接式和间接式两种。正、负极都可用多孔的铂为电极,也可用其他材料电极。如负极用少量贵金属作催化剂和镍电极,正极用银或载有催化剂的活性碳电极。直接式电池直接采用甲醇为电池燃料,电解质为酸性,可采用硫酸,电极的催化剂是磷酸铂或碳化钨。甲醇在电极上的氧化反应为:



电解质也可采用碱性,在碱性溶液,甲醇的氧化通过醛、酸等中间产物最终为 CO₂,总反应为:



由于反应是多步机制,比较复杂,而中间产物在电极表面的吸附易使电极催化失去活性,故酸式优于碱式。两者均通过电解质溶液的循环流动把它带到电极上进行反应,氧或空气作为氧化剂。直接式的最大优点是,大规模合成的甲醇比氢更廉价。在间接式甲醇燃料电池中,先将甲醇改制,与高温水蒸气反应转化为氢和二氧化碳,再利用氢作燃料,约 60% ~ 65% 的氢可用于产生电力。

该电池的电动势为 1.2V,而开路电压却为 0.8 ~ 0.9V,工作电压为 0.4 ~ 0.7V,工作温度为 60。就目前情况看,它的功率密度比较小,技术尚不成熟,成本也相对高一些。

那么人们为什么对微型燃料那么感兴趣呢?原因是多方面的,一是贮存和运输上十分方便;二是不需要充电和为充电花费时间;三是简单保险,换一个燃料罐不到 1 分钟;四是存放时间不自动放电;五是过期不会作废等。

美国纽约麦迪斯 (Medis) 技术公司则宣称用液态碱性电解质替代固态质子膜可从根本上解决 DMFC 电池的甲醇透膜问题。而这种设计早在 1960 年就有人提过麦迪斯公司则由设计变为现实。30%

她用物理的情趣,引我们科苑揽胜; 她用知识的力量,助我们奋起攀登!

欢迎投稿,欢迎订阅

2003年的《现代物理知识》,继续设有物理知识、物理前沿、科技经纬、教学参考、中学园地、科学源流、科学随笔和科苑快讯共8个栏目。欢迎大家向这些栏目踊跃投稿。恳请大家注意如下几点:稿件请用方格稿纸誊写,用微机打印的则请单面打印并留1.5倍的行距;外国人名地名,请译成中文,有必要保留外文名称时则在文中首次出现时将外文用括号括在中译名后面,图表中的外文也尽可能地译成中文;文稿中的插图最好单独成页,并在文稿中的相应位置标上插图的编号;文稿无需附“摘要”和“关键词”等,一般也无需附“参考文献”,但务必附上英文题目和作者的英文姓名并提供诸如电话、传真和电子信箱等联系方式;请注意语言规范,例如,“其它”一律改为“其他”,“公里”改为“千米”,“公斤”改为“千克”,数字和百分数尽量采用阿拉伯数字,除了书刊名称用书名号外,一般文章的题目则用引号。

《现代物理知识》的读者对象颇为广泛,有科学

工作者、教育工作者、科学管理干部、大学生、中学生和其他物理学爱好者。欢迎各界人士继续订阅!

在邮局漏订或需要过去杂志的读者,请按下列价格汇款到《现代物理知识》编辑部(100039,北京918信箱现编部)补订。1992年合订本18元;1993年合订本18元;1994年合订本22元;1995年合订本22元;1996年合订本26元;1993年增刊8元;1994年增刊8元;1996年增刊15元;1997年合订本30元;1998年合订本32元;1999年合订本已售完,尚有1、4、5、6期单行本,每本3元;2000年附加增刊合订本38元;2000年增刊10元;2001年合订本48元;2002年合订本48元;2003年每期7元,全年42元;《微观绝唱:量子物理学》(《诺贝尔奖百年鉴》丛书之一),10元;《奇异之美——盖尔曼传》,32元;《反物质——世界的终极镜像》,18元(上海科技教育出版社“哲人石”丛书最近出版的两本)。以上所列,均含邮资或免邮资。

的甲醇电池就有足够的电力。新近在华盛顿特区举行一次会议上,这个公司已展示出一个微型甲醇燃料电池,电流密度已达到 $60\text{mW}/\text{cm}^3$,老式的甲醇燃料电池仅仅是 $4\text{mW}/\text{cm}^3$ 。新微型甲醇燃料电池使用一个月无须补充燃料,而且预计一年后还会延长一倍,更值得关注的一件趣事是,任何醇都有可能用作这种电池燃料。由于麦迪斯公司有许多来自俄罗斯的研究者,用伏特加酒也能使电池运行。该公司正在以色列建造一个实验工厂,预计到2003年或最迟到2004年形成商品化。一旦商品化,价格将十分诱人:每只电池的售价仅需15美元,换一次燃料仅需1美元。最近麦迪斯公司宣布已经和两个重要伙伴签定了协议:一个是美国军用品承包商通用动力公司,另一个是法国电子产品制造商莎根(Sagen),后者计划将这种燃料电池用于手机。

美国纽约曼哈顿科学公司宁愿将DMFC用作手机的充电装置,而不是取代手机的可充电电池。摩托罗拉则计划先制造一种复合电池体系。后来麦迪斯公司也同意这一看法,他们认为第一步也是把燃

料电池用作快速充电系统,等到条件成熟再彻底替代传统电池。

美制直接式微型甲醇燃料电池适用于手机、电话、摄像机、笔记本电脑、PAD、DAD、家用便携式电器和游戏机等等。当然,也有为低电量的微型传感器等使用设计的。它的电能要比传统电池大10倍,其体积约有1平方英寸,厚度不到1/10英寸。这种电池“能呼吸”,完全摒弃了传统电池的“气泵”热转器和其他复杂装置。因而体积微小,其电路设计独特、精巧,非常适合于各种继续开发的新电子产品。该电池用于手机,其待机时间可延长到1个月,完全可以摆脱随身携带充电器和交流、直流电路转换器的烦恼。简而言之,燃料电池越来越微型化,功能越来越突出,大有闯入平民百姓千家万户的发展势头。

总而言之,手机电池是一个涉及化学、物理、材料、能源、电子学等众多学科的交叉领域。目前该领域的进展已引起化学电源界和产业界的极大兴趣。可以预料,到2005年,小型高能电池将排列世界十大科技第4位,成为21世纪世界科技一颗璀璨的明珠。