

一种微型锌/空气电池的开发

Liang FU¹, 卢天健², J. K. LUO¹

(1. 剑桥大学工程系, CB2 1PZ, 英国剑桥; 2. 西安交通大学强度与振动教育部重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对微型自治系统的应用要求, 提出了一种具有层状锌电极/碱性电解液/空气阴极结构的微型平板锌空气电池. 设计了一种具有高密度微小柱体结构的三维锌电极来获得高空隙率, 从而提供最佳的性能. 针对所开发的微型电池, 根据锌在电解液中的电化学反应原理和电池中的传质过程, 综合考虑了质量和电荷守恒定律、液相中的欧姆定律、固相中的电流传输 (Butler-Volmer 方程), 以及锌分解的析出/分解速率和动力学速率, 建立了理论模型, 在此基础上模拟并讨论了微型电池的性能. 采用四掩模工艺制造了原型微型电池. 初步试验结果表明, 这种微型电池能够提供的最大功率为 5 mW, 在 2 h 内可以稳定提供的平均功率为 100 μ W. 尽管这种微型电池的制造工艺仍然有待进一步优化, 但是初步的试验结果已经表明, 电池的结构设计和计算机建模结果是令人满意的, 这种锌空气电池的概念用于微型自治系统是可行的.

关键词: 微型电池; 理论模型; 原型设计; 试验

中图分类号: TM911.41 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)07-0791-04

Development of Micro Zinc/Air Battery

Liang FU¹, LU Tianjian², J. K. LUO¹

(1. Engineering Department, Cambridge University, Cambridge CB2 1PZ, UK; 2. MOE Key Laboratory for Strength and Vibration, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A new planar zinc/air micro-battery, suitable for autonomous microsystem applications, is developed, which possesses a layered structure of zinc electrode/alkaline electrolyte/air cathode. A three-dimensional (3D) zinc electrode with a high density of posts was designed to obtain a high porosity to achieve the fine performance for the micro-batteries. Based on the principle of electrochemistry of zinc in alkaline solution (KOH) and the mass-transportation process in a battery, a theoretical model of the micro-battery was developed and the device performances simulated and discussed. A four-mask process was subsequently developed to fabricate the prototype micro-batteries. The preliminary testing results show that the proposed micro-battery is able to deliver a maximum power up to 5 mW, with an average power of 100 μ W at a steady period for up to 2 h. The initial test results indicate the feasibility and applied foreground of the micro zinc/air battery.

Keywords: micro battery; theoretical modeling; prototype design; experiment

机电系统和微电子学的迅速发展使得系统的微型化成为可能. 集成了传感器、作动器和控制电路的微型系统已经应用于诸如汽车和微电子工业、

空间探索、生物医学研究和卫生保健等许多领域. 巨大的需求和广泛的应用要求人们开发出体积越来越小的、同时具有遥感/控制功能的微型系统, 但是开

发这种微型系统所面临的主要制约之一就是系统所使用的电源,而这一点至今在很大程度上受到了忽视^[1]. 内部供电使电源在微型系统中占了相当大的质量和体积,而外部供电则需要用导线来连接外部小型电源. 外部小型电源的缺点是显而易见的,例如连接、噪声以及轻便性不足等问题,这些问题会给用于空间探索和植入体内的生物医学装置的微型自治系统带来特殊的麻烦. 若能采用合适的电路板载微型电源,将使人们有可能开发出重量轻、体积小、不受电源引线制约的微型自治系统.

由于锌-空气电化学体系具有比其他电化学蓄电池体系更高的功率密度和能量密度、更优异的安全性和更低的成本^[2](如图1所示),因此已经被应用于小型蓄电池系统. 在近20年中,人们对锌/空气蓄电池体系的电化学进行了广泛的研究,已经开发出了一系列商业用途的锌/空气电池,例如使用在助听器中的各种电池. 但是,目前人们尚没有尝试制造锌/空气体系的微型电池. 在本文中,我们提出一种新型平板结构的微型锌/空气电池,可适用于微型自治系统,并且利用MatLab应用软件建立了数学模型. 这一模型是以Sunu等人^[3]对具有多孔锌电极的锌/空气电池的研究,以及Mao等人^[4]对空气电极所进行的进一步研究为基础的. 本文还以电极的空隙率和电解液的成分为变量,对这种微型电池的性能进行了模拟和优化,并根据模拟结果,设计开发了一种四掩模加工工艺来制造这种微型电池. 下面将对我们的初步制造和试验结果进行介绍.

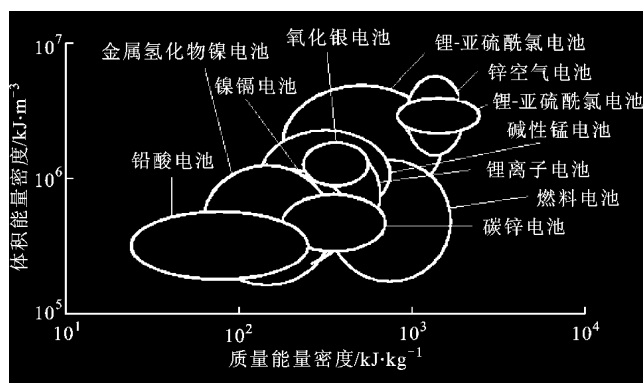


图1 不同类型蓄电池体系的能量密度与质量密度关系图

1 设计与建模

1.1 微型电池的设计

本文所提出的微型电池的平板结构如图2所示,这是一种圆柱状结构,包括一个锌底部阳极、一个稀薄空气阴极(Ni网/碳层)、电极间的电解液

(KOH)和2个具有不同高度的聚合物壁. 下文中将低的聚合物(SU8)壁称为内壁,高的聚合物壁称为外壁. 来自顶部电极的锌和底部电极的颗粒层延伸出导线,用来连接装置中的负载.



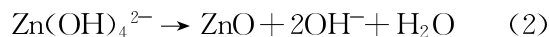
图2 微型电池示意图

为了提高蓄电池的能量密度和效率,通常需要使用高空隙率的锌电极,因为这样的电极可以提供更大的反应面积和更高的材料利用率. 在我们的电池体系中,阳极电极不是使用多孔锌薄膜,而是使用一种表面高密度地排布着小柱的三维锌电极. 高密度排布的锌柱可以为化学反应提供很大的侧壁面积,因而可以提高能量密度. 这项技术还具有更易于制造的特点,而且通过调整锌柱的高度和密度,使得空隙率更便于控制. 此外,空气电极含有不溶于水的聚四氟乙烯层、作为集流器并提供结构支撑的薄镍网层,以及碳催化剂层. 该电池体系也不使用标准凝胶电解液,而是使用KOH溶液作为电解液来获得高能量密度和效率,因为KOH溶液的浓度可以远高于凝胶电解液的浓度. 如图2所示,所设计的内壁用来支撑顶部电极并为电化学反应提供密封空间. 双壁结构是为了提供一个实用构造来防止制造和使用过程中腐蚀性电解液的泄漏.

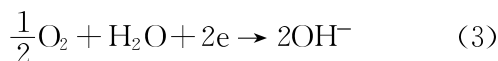
1.2 化学反应

在锌-空气体系中,所发生的化学反应如下:

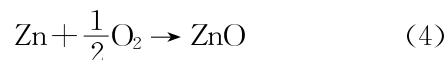
阳极



阴极



总反应



锌/空气电池不仅能提供高能量密度,而且还具有许多其他优点. 根据电化学原理,很显然电池是利用氧产生电化学能的,而氧可以直接从大气中获得,不必通过体系本身产生,这便使得微型电池的微型化成为可能. 在放电过程中,氧通过扩散进入体系并

与电解液发生反应. 阴极作为催化剂促进反应的进行, 而其本身完全没有消耗. 因此, 有可能只通过提高锌的量来显著提高电池能量而不需要明显增大微型电池的总尺寸^[5-6].

1.3 微型电池建模

根据锌在碱性溶液中的电化学原理和在电池中的质量传输过程^[3], Sunu 等人^[4]研究了锌平板电极上的化学反应和电荷转移, Mao 等人则将他们的研究结果扩展到了蓄电池隔板和空气电极. 本文将他们的模型结合起来并扩展到了微型尺度中的三维结构. 在我们的模型中, 综合考虑了质量和电荷守恒定律、液相中的欧姆定律、固相中的电流传输(Buter-Volmer 方程), 以及锌分解的析出/分解速率和动力学速率^[7]. 由于篇幅限制, 这里对此不作详细讨论.

微型电池中锌基电极的横截面积为 A 、厚度为 X , 锌柱的高度为 h . 由于锌柱的侧壁面积远远大于 A , 所以化学反应和电荷产生主要由发生在锌柱侧壁表面的反应所控制. 因此, 单位面积上的能量密度 E/A 基本上与阳极的横截面积无关, 而是强烈依赖于锌柱的高度 h 和其排布密度. 密集且高度较高的锌柱阳极具有很高的空隙率. 空隙率 e_0 定义为空隙体积与阳极总体积之比. 另一方面, 在电解液中化学反应速率与氢氧离子浓度 C_0 具有比例关系, 较高的 KOH 浓度意味着较高的反应速率, 可以发出更大的功率. 因此, 影响电池性能的最重要的参数就是锌电极的空隙率 e_0 和电解液中的氢氧离子浓度 C_0 .

与实际应用有关的最重要的微型电池指标是能量输送(或储存)能力和功率容量^[1]. 模拟结果表明, 能量输送能力随着锌电极厚度的增加和输出电流密度的减小而提高. 但是, 从微型自治系统实际应用的角度来看, 微型电池不仅在尺寸上受到制约, 而且还有特殊的功率要求, 因此优化的目标是: 对于具有最小尺寸的微型电池, 在所要求的电流密度下使能量输出最大化.

图 3 描绘了将底部电极的空隙率作为变量时输出电压与时间的函数关系, 图 4 则表现了以 KOH 溶液浓度作为变量时总输出能量与底部电极空隙率的函数关系. 图 4 为等高线图, 图中的每一条线都代表了一种输出能量. 锌电极基体厚度和横截面为正方形的锌柱高度分别为 $8\ \mu\text{m}$ 和 $10\ \mu\text{m}$, 锌柱间距为 $10\ \mu\text{m}$. 通过调整锌柱的排布密度, 就可以得到不同的空隙率. 这种微型电池的厚度方向总高度为 $100\ \mu\text{m}$, 面积为 $1\ \text{cm}^2$. 由图 4 可以发现, 对应于不同的输出电流, 输出能量的曲线形状都是相似的, 最优输

出能量位于图的右上角, 此处的电解液浓度约为 $20 \times 10^{-3}\ \text{mol}/\text{cm}^3$, 锌电极的空隙率约为 90%. 最大能量密度则随着结构尺寸的不同而变化. 锌粉常用来制造小型的商品锌/空气电池中的电极, 其典型的

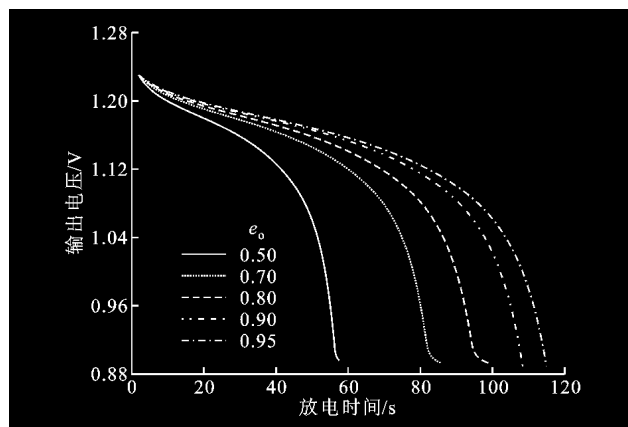


图 3 模拟输出电压与时间和空隙率的函数关系($C_{20}=8 \times 10^{-3}\ \text{mol}/\text{cm}^3$, $I=5\ \text{mA}$)

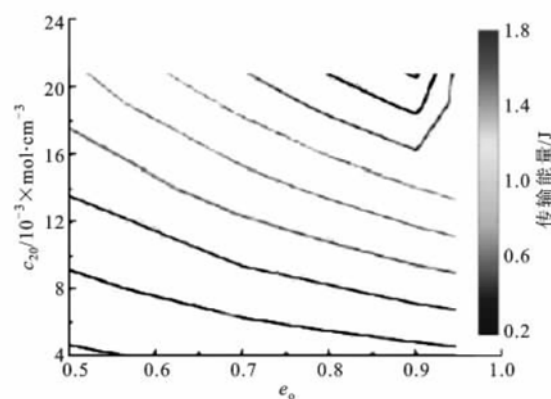


图 4 模拟能量输出与空隙率和 KOH 溶液浓度的函数关系($I=10\ \text{mA}$)

孔隙率一般低于 70%, 而且用作粘合剂的凝胶状电解液也要受到电解液浓度的限制, 这 2 种因素都会限制小型电池的性能, 而本文新提出的微型电池却能够拥有更高的空隙率和 KOH 浓度, 因此性能上要优于其他小型电池. 利用微电子工业中开发的微制造技术, 可以很容易地获得高空隙率的锌电极.

2 制造

我们开发了一种四掩模工艺来制造微型电池, 工艺流程如图 5 所示. 首先在一片硅晶片上溅射一层铬/铜($5\ \text{nm}/10\ \text{nm}$)颗粒层, 然后用标准光刻方法刻出图案, 利用正性光敏抗蚀蜡(AZ4562)作为电镀模板, 于室温下在 ZnCl 溶液中采用二步镀锌法成形出锌电极. 首先, 采用通透掩模电镀技术对锌柱进行电镀, 然后再镀锌基体. 锌基体厚度一般约为 $10\ \mu\text{m}$, 锌柱高度为 $15\sim 20\ \mu\text{m}$. 使用 SU8 负性抗蚀

蜡形成内壁和外壁. 高度为 $60\ \mu\text{m}$ 的内壁首先成形, 然后利用光刻技术在外侧成形高度为 $100\ \mu\text{m}$ 的外壁, 用来提供更好、更牢固的密封. 接着将电解液加入内空间, 将空气阴极安置在内壁的顶部(如图2所示), 并用光敏聚合物密封.

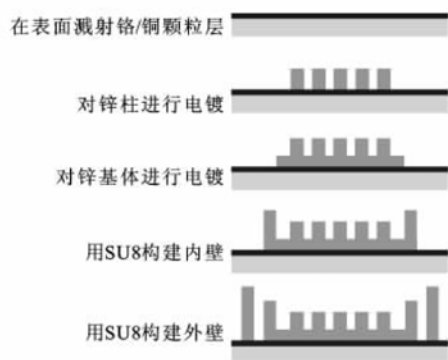


图5 微型电池制造工艺流程

由于顶部的空气电极具有非常大的面积, 因此它可以弯曲并触碰到底部电极, 导致发生短路. 为了防止这种情况的发生, 在底部电极的中间采用4个SU8柱来支撑空气电极层. 这些SU8柱的底面为 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$, 高度与内壁相同. 图6为没有顶部电极的微型电池的光学照片, 中间的4个大结构为SU8支撑柱.

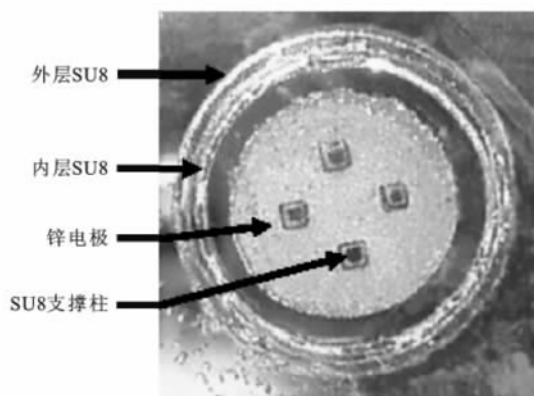


图6 无空气电极微型电池的光学照片

3 结果与讨论

由于工艺仍然需要进一步优化, 因此所制造的微型电池并不具备最佳性能, 在此只是展示初步的试验结果用于讨论. 对微型电池的试验采用恒定负载($100\ \Omega$), 图7显示了输出电流与时间的函数关系. 微型电池的横截面积为 $1\ \text{cm}^2$, 锌基体的厚度为

$10\ \mu\text{m}$, 锌柱的高度为 $8\ \mu\text{m}$, 空隙率为20%. 电解液的浓度为 $8 \times 10^{-3}\ \text{mol/cm}^3$. 输出电流在几分钟内就从 $7\ \text{mA}$ 急剧下降至 $2\ \text{mA}$, 在随后的2 h左右的时间缓慢下降至低于 $1\ \text{mA}$, 相应地输出功率从最初的约 $5\ \text{mW}$ 下降到稳态的约 $0.1\ \text{mW}$. 在稳定期间的平均输出功率约为 $90\ \mu\text{W}$, 这个值对大多数自治装置来说显然太小, 但对于某些特定的应用装置(例如射频遥控)来说则足够了. 在这个期间所传输的能量约为 $0.5\ \text{J}$, 与模拟结果基本吻合. 但是, 输出电流却只有预期的 $1/10$, 而且输出电压降落太快. 试验中还发现, 微型电池尚未连接负载时的开路电压在几个小时之内就迅速从 $1.2\ \text{V}$ 下降到 $0.7\ \text{V}$, 相信这是因为微型电池的密封不好, 致使电解液发生泄漏和蒸发, 从而导致了开路电压下降的结果. 输出电流低主要受制于该原型装置中使用的锌电极的低空隙率(20%). 一旦解决了微型电池空隙率低、密封不好的问题, 即可获得高的输出电流和稳定的输出电压. 制造工艺将继续进行优化, 进一步的试验结果将在以后报道.

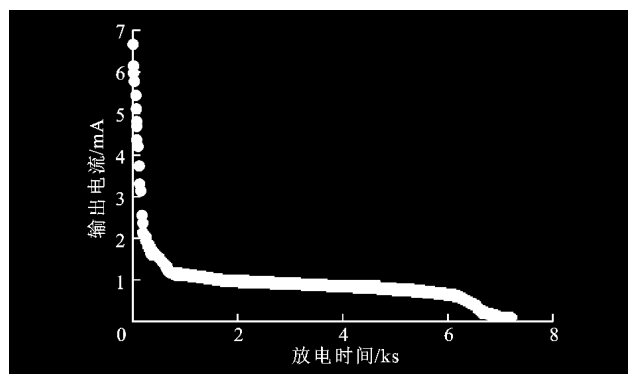


图7 本文制造的微型电池的输出电流与时间的函数关系

4 总结

本文设计、建模并制造了一种微型锌/空气蓄电池, 可作为微型自治系统的电路板载微型电源. 尽管这种微型电池的制造工艺仍然有待进一步优化, 但是初步的试验结果已经表明, 电池的结构设计和计算机建模结果是令人满意的, 这种锌/空气电池的概念用于微型自治系统是可行的.

参考文献:

- [1] KOENEMAN P B, BUSCH-VISHNIAC I J, WOOD K L. Feasibility of micro power supplies for MEMS [J]. J Microelectromech Syst, 1997, 6(4):355-362.
- [2] FU Liang, LU Tianjian, HUBER J E. Database and

- selection method for power sources [J]. *Adv Eng Mater*, 2005, 7(1): 101-117.
- [3] SUNU W, BENNION D N. Transient and failure analyses of the porous zinc electrode [J]. *J Electrochem Soc*, 1980, 127(9): 2007-2016.
- [4] MAO Z, WHITE R E. Mathematical modeling of a primary zinc/air battery [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(4): 1105-1113.
- [5] CHANG Y, PRENTICE G. A model for the anodic dissolution of zinc in alkaline electrolyte [J]. *J Electrochem Soc*, 1984, 131(6): 1465-1468.
- [6] Linden D. *Handbook of batteries* [M]. New York, USA: McGraw-Hill Inc., 1995: 131-145.
- [7] ISAACSON M J, MCLARNON F R, CAIRNS E J. Current density and ZnO precipitation-dissolution distributions in Zn-ZnO porous electrodes and their effect on material redistribution: a two-dimensional mathematical model [J]. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(7): 2014-2021.

(编辑 荆树蓉)