

无汞扣式碱锰电池的安全性能

丁淑荣, 李新海, 王志兴, 郭华军, 彭文杰, 胡启阳

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 探讨电池配方和工艺参数对无汞扣式碱锰电池安全性能的影响, 采用短路测试和过放电测试的方法研究各种工艺配方下电池的安全性能, 通过实验研究了影响电池安全性能的各种因素, 并确定最佳的工艺参数分别如下: 负极与正极容量配比为 0.9:1, KOH 电解液浓度为 43%(质量分数), 电解液中氧化锌的含量为 7%, 锌膏中的氧化锌用量为 0.8%~1.0%, 锌膏中电解液用量为锌粉量的 40%~42%, 锌膏中增稠剂用量为锌粉量的 1%且其中聚丙烯酸钠与聚丙烯酸的质量比为 6:4, 锌膏中缓蚀剂用量为锌粉量的 0.01%。在此工艺条件下制得的无汞扣式碱锰电池短路测试后不爆炸、过放电测试后尺寸变形不超过规定最大尺寸的 0.12 mm。

关键词: 扣式碱锰电池; 无汞; 安全性能; 析氢

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

Safety performance of mercury-free alkaline Zn/MnO₂ button cells

DING Shu-rong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, HU Qi-yang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of battery formula and technology parameter on the safety performance of mercury-free alkaline Zn/MnO₂ button cell was explored. Short circuit test and overdischarge test were used to study the safety performance of battery produced with varied formula and technology parameter. The factors affecting the safety performance of battery were studied. The optimal technology parameters are confirmed as follows: capacity ratio of anode to cathode is 0.9:1, KOH electrolyte content is 43% (mass fraction), content of ZnO₂⁻ dissolved in KOH electrolyte is 7%, content of ZnO added in zinc gel is 0.8%~1.0%, content of electrolyte added in zinc gel is 40%~42%, content of binder added in zinc gel is 1% and the mass ratio of polyacrylate sodium to polyacrylic acid is 6:4, content of inhibitor added in zinc gel is 0.01%. The mercury-free alkaline Zn/MnO₂ button cell produced under this technology condition does not explode after short circuit test and its distortion does not exceed 0.12 mm of its stated maximal height.

Key words: alkaline Zn/MnO₂ button cell; mercury-free; safety performance; hydrogen evolution

扣式碱锰电池以其优良的放电性能和廉价优势, 广泛应用于电子仪器、手表、计算器以及玩具等产品中^[1-2]。由于扣式碱锰电池的结构特殊, 其内部空间狭小, 不能设计出类似圆柱碱锰电池的空气室和防爆阀, 因此解决其内部的析气问题就成为扣式碱锰电池的难点^[1-2]。

长期以来, 人们通常是在电池中添加汞和汞的化合物以抑制负极产生氢气。为了达到抑制析气的效果,

扣式碱锰电池内汞的含量通常为 3%~7%, 含汞量可达到整个电池质量的 1%^[3]。随着电子器具向小型化和微型化发展, 扣式电池的规模已经接近年产 100 亿只, 虽然扣式电池体积和质量都比较小, 但是如此大的消耗量使得废弃扣式电池的汞污染成了全球关注的重大问题^[2-3]。目前, 欧美等国家纷纷立法禁止生产和进口含汞产品, 在此背景下, 扣式碱锰电池的无汞化将极具环保和市场价值。

目前,一般采用镀锡或钢的负极盖、碱锰电池专用无汞锌粉以及在电池配方中加入各种无机或有机缓蚀剂来实现扣式碱锰电池无汞化^[4],其目的都是为了抑制内部氢气的析出。本文作者在电池原材料指定的条件下,综合探讨了工艺配方对析氢的影响,从工艺配方的改进入手解决无汞扣式碱锰电池的安全性问题。

1 实验

1.1 负极锌膏的制备

称取质量比为 100:1:0.8:0.01 的国产无汞锌粉、增稠剂、氧化锌和缓蚀剂,经过球磨混合均匀,再加入占锌粉质量 42% 的一定浓度的 KOH 电解液,在真空搅拌设备中混合,制成负极锌膏。

1.2 二氧化锰正极片的制备

称取质量比为 100:8:0.3 的无汞碱锰电池专用电解二氧化锰、石墨和乙炔黑,在球磨机中搅拌均匀,经造粒、粉碎、过 0.375 mm 筛后在压片机上以一定压力压制成规定规格的二氧化锰正极片。

1.3 电池的制作

在扣式碱锰电池生产线上完成电池的组装,制得 LR44 型扣式电池。

1.4 电池安全性能测试

将制得的电池在 45 °C 贮存 7 d,然后在室温下搁置 24 h,对其进行安全性能测试,包括短路和过放电测试,要求短路测试后电池不爆炸,过放电测试后电池高度不超过规定最大尺寸的 0.25 mm^[5-6]。

过放电测试^[5-6]在苏州一轩电子有限公司 DM-800 型电池自动放电检测系统上进行,放电方式为恒阻 6.8 kΩ,放电至 0.6 V 终止,然后将该电池取出与 3 只同批的未放电电池串联,接上 1 个阻值为 27 kΩ 的负荷电阻,接通回路直至负荷电压为 2.4 V。取出电池在室温下搁置 24 h,每 48 h 测量电池总高度的增大尺寸,当连续 3 次测量值不变时停止。

短路测试^[5-6]用铜导线(总电阻小于 0.1 Ω)直接将电池短路,将其短路 24 h 后中止,常温下搁置 24 h,每 24 h 记录其鼓胀数据及观察是否爆炸,当连续 3 次测量值不变时停止。

测量工具为千分尺,精度为 0.01 mm。

电池的鼓胀率 k 按下式计算:

$$k = \frac{h_1 - h_0}{h_0} \times 100\%$$

式中 h_0 为电池测试前总高度; h_1 为电池测试后总高度。

2 结果与讨论

2.1 正负极容量配比的影响

正负极容量的匹配设计对扣式碱锰电池的安全性能起着决定性作用。一般来说,通常采用正极容量富余的手段,以遏制电池在放完电之后锌粉析气^[7]。由于扣式电池的工作电流一般比较小,正极锰粉在小电流放电下通常可以放出大于 1 电子的容量^[8]。但是电池在短路初期,电流比正常工作时大得多,在短路后期其电流又小得多,因此正负极的容量匹配需要用实验来检验理论设计,以确定最佳的匹配数据。实验中固定正极粉片的二氧化锰含量,通过改变锌膏用量调节正负极容量配比。图 1 和表 1 所示为容量匹配(负极/正极)对电池安全性能的影响。

由图 1 和表 1 可知,负极与正极容量配比大于 1.1:1 时,过放电安全性能存在隐患,电池高度变化超过了规定最大尺寸的 0.25 mm,甚至爆壳;小于 0.9:1 时,电池的安全性能好,短路时未出现爆壳现象。可见容量比对短路安全性能影响大,正极容量过量越多,电池在放电结束后残余的锌粉量越少因而电池安全性能越好,但是过量太多会使电池的容量受到限制。

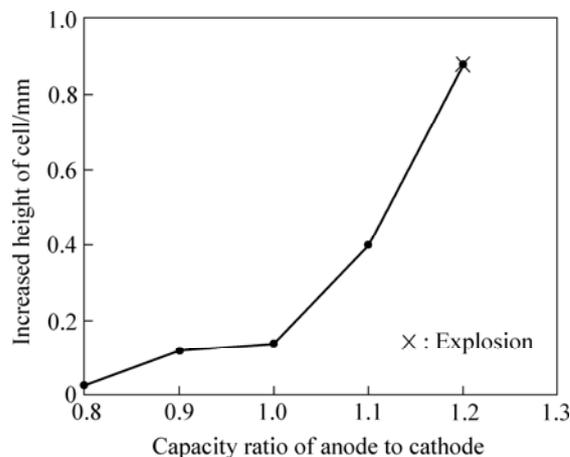


图 1 容量比对电池过放电安全性能的影响

Fig.1 Influence of capacity ratio on overdischarge safety performance

表 1 容量对比对电池短路安全性能的影响

Table 1 Influence of capacity ratio on short circuit safety performance

Capacity ratio of anode to cathode	Expansion of cell/%					
	0	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d
0.8:1	3.6	4.5	5.7	6.9	6.9	6.9
0.9:1	5.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
1.0:1	5.3	11.8	15.7	18.2	20.8	Explosion
1.1:1	6.2	Explosion	—	—	—	—
1.2:1	5.9	Explosion	—	—	—	—

2.2 电解液浓度的影响

扣式碱锰电池的电解液分为负极电解液和正极电解液。正极电解液为 KOH 溶液, 而负极电解液为溶解有氧化锌和缓蚀剂的 KOH 溶液, 正极电解液浓度比负极电解液浓度稍高一些。电解液浓度直接影响电池的放电容量。Randell^[9] 认为电池放电前电解液浓度为 34%~37%(质量分数)时, 当电池放电至第一电子容量后电解液浓度应当为 49.5%~51.5%, 此时电池放电容量最高。在安全性能方面, 低浓度的 KOH 电解液导电性好、但对锌粉的腐蚀作用强, 锌粉析氢量较大^[10-11], 因此低浓度的电解液对放电性能有益, 但是对电池的安全性能不利; 高浓度的 KOH 电解液对锌粉的腐蚀小、导电性稍差, 而且由于其表面张力较大又会增加爬碱、漏液的风险^[8]。因此无汞扣式碱锰电池的电解液浓度需谨慎选择。图 2 和表 2 所示为电解液浓度对电池安全性能的影响。可见, 低浓度和高浓度的电解液都可能导致电池爆壳。

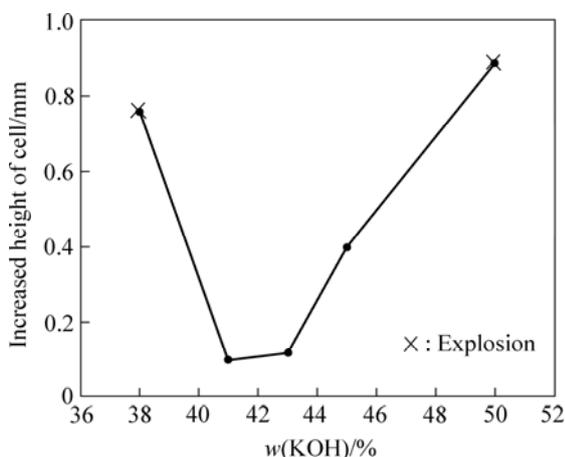


图 2 电解液浓度对过放电安全性能的影响

Fig.2 Influence of electrolyte concentration on overdischarge safety performance

表 2 电解液浓度对短路安全性能的影响

Table 2 Influence of electrolyte concentration on short circuit safety performance

w(KOH)/%	Expansion of cell/%					
	0	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d
38	3.5	8.8	19.2	Explosion	—	—
41	2.6	6.2	18.7	18.7	18.7	18.7
43	5.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
45	4.7	11.8	20.2	Explosion	—	—
50	4.8	Explosion	—	—	—	—

锌粉在低浓度的电解液中活性大、腐蚀较快, 放电时内阻小、电流较大, 短路时放电反应迅速, 在较短时间内产生大量的热量。高温下负极盖上的锡层在碱液中易腐蚀, 当锡层腐蚀露出底层的镍层或钢壳时, 锌粉与之发生原电池反应, 导致氢气的析出。若锡层被腐蚀时仍有较多的锌粉未反应, 则析气量较大, 容易引起爆壳。

电解液浓度过高时, 锌粉的活性降低、锌粉的腐蚀较慢, 短时间内的短路(如 2 h)不足以使锌粉大部分被消耗, 残余锌粉量较多, 此时由于锡层已被破坏, 腐蚀原电池形成, 造成氢气大量析出, 引起爆壳。而浓度适中时, 在短路放热破坏锡层后, 大部分锌粉已经消耗掉了, 而且在短路过程中锌粉的腐蚀也比较小, 电池内产生的氢气量较少, 因此不会引起爆壳。

2.3 电解液中锌酸根含量的影响

氧化锌在 KOH 电解液中溶解生成锌酸根^[11]: $ZnO + 2KOH \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2O$, 而锌粉在电解液中腐蚀放出氢气: $Zn + 2KOH \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2 \uparrow$, 锌酸根的存在抑制了锌粉的自放电, 因此抑制了氢气的生成。锌酸根浓度越大, 电池析气越小, KOH 液中添加足量氧化锌使之饱和为佳。由图 3 和表 3 可见, 对扣式碱锰电池的安全性能而言, 电解液中氧化锌含量并不是在饱和时最好。Sato 等^[12]从热力学方面解释, 认为电池在部分放电后加入的 ZnO 可以在电解液中生成活性锌, 这种活性锌可立即与水发生反应放出氢气。本文作者认为, 其原因有可能是氧化锌的溶解消耗了 KOH, 同时生成水, 降低了电解液中 KOH 的浓度, 从而通过电解液浓度影响电池的安全性能。由表 3 可知, 电解液中锌酸根含量为 7% 时电池的安全性能最好。

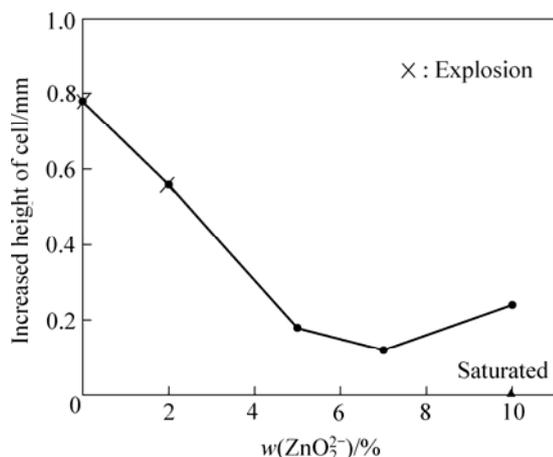


图3 电解液中锌酸根含量对过放电安全性能的影响

Fig.3 Influence of ZnO_2^{2-} content in electrolyte on overdischarge safety performance

表3 电解液中锌酸根含量对短路安全性能的影响

Table 3 Influence of ZnO_2^{2-} content in electrolyte on short circuit safety performance

$w(ZnO_2^{2-})/\%$	Expansion of cell/%					
	0	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d
0	6.2	15.9	19.4	Explosion	—	—
2	6.3	16.4	18.7	Explosion	—	—
5	5.6	14.6	16.3	18.6	20.1	Explosion
7	5.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
Saturated	6.3	14.5	15.8	18.3	20.4	Explosion

2.4 电池中电解液含量的影响

电解液直接参与了电池反应,电解液含量(用电解液与锌粉的质量比表示)直接影响电池反应的程度^[9]。电解液量过多加速了锌粉的析氢反应,使得过多的电解液穿过隔膜渗入正极粉片,造成正极疏松粉化,使得锰粉颗粒与石墨间接触不紧密,放电时增大了阴极极化,降低锌粉消耗量,同时电解液过多也容易造成电池漏液爬碱。电解液量不足时电池反应不能完全进行,易使负极锌膏结块,使电极严重极化而过早结束放电,锌粉大量剩余,容易析出氢气引发爆壳,也严重影响电池放电容量。图4和表4所示为电解液用量为锌粉量的40%~42%时,其安全性能最好(因正极二氧化锰片与正极电解液固定,此处电解液量仅计算了负极锌膏中的电解液)。

2.5 锌膏中氧化锌含量的影响

制备负极锌膏时加入少量的氧化锌可以使锌膏更

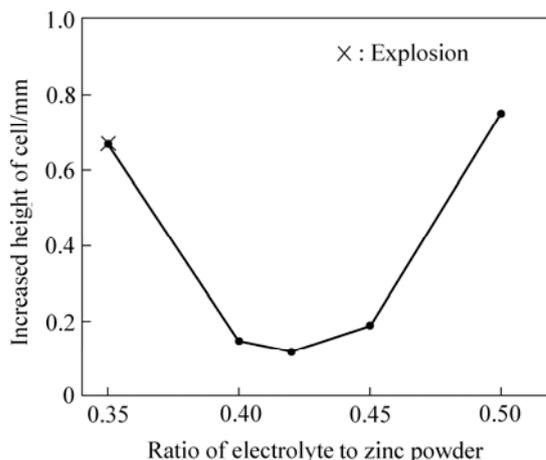


图4 电池中电解液含量对过放电安全性能的影响

Fig.4 Influence of electrolyte content on overdischarge safety performance

表4 电池中电解液含量对短路安全性能的影响

Table 4 Influence of electrolyte content on short circuit safety performance

Ratio of electrolyte to zinc powder	Expansion of cell/%					
	0	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d
0.35	3.2	9.8	16.7	Explosion	—	—
0.40	4.8	10.3	14.8	15.4	15.4	15.4
0.42	5.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
0.45	6.1	13.7	15.5	16.6	16.6	16.6
0.50	6.8	15.6	16.8	17.6	19.2	Explosion

润滑改善锌膏的工艺适应性,同时对其安全性能也有积极作用。在电解液中溶解有较多氧化锌时,拌锌膏时加入的氧化锌不容易溶解在电解液中,而是均匀的包裹在锌粒周围,一方面减少裸露在碱液中的锌粒表面,减少了反应活性点,因此降低了其析氢速度;另一方面由于负极放电的最终产物为氧化锌,锌膏中加入的氧化锌抑制了锌粉自放电反应的正向进行,从而达到抑制氢气析出的目的。图5和表5所示为氧化锌的含量越多、其安全性能越好,但研究表明在电性能方面会降低电池的放电电压和容量,因此应综合考虑其用量。研究表明,当氧化锌用量为锌粉量的0.8%时,既有良好的安全性能又不会影响其电性能。

2.6 增稠剂配比的影响

增稠剂不仅起到黏合锌粉与电解液的作用,还可以起到缓蚀剂的作用,其种类、用量和配比对电池性

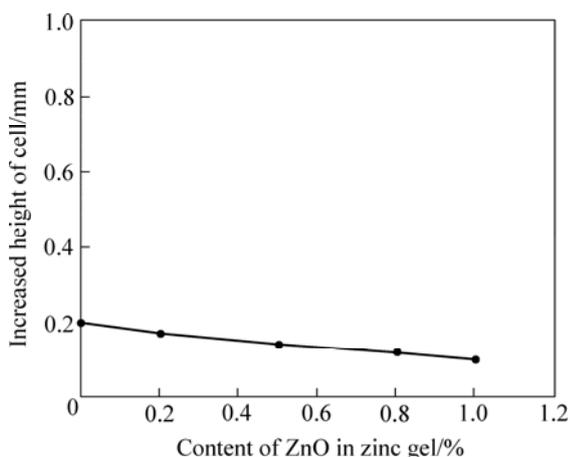


图 5 锌膏中氧化锌含量对过放电安全性能的影响

Fig.5 Influence of content of ZnO added in zinc gel on overdischarge safety performance

表 5 锌膏中氧化锌含量对短路安全性能的影响

Table 5 Influence of content of ZnO added in zinc gel on short circuit safety performance

Content of ZnO in zinc gel/%	Expansion of cell/%					
	0	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d
0	6.8	11.3	16.4	17.8	18.6	18.6
0.2	5.2	9.8	12.9	16.2	16.2	16.2
0.5	5.3	10.2	13.4	14.8	14.8	14.8
0.8	5.2	9.6	12.6	12.6	12.6	12.6
1.0	4.2	8.6	11.2	12.3	12.3	12.3

能影响很大^[13]。本研究采用聚丙烯酸 PW-150 和聚丙烯酸钠 QP-3, 通过调节其用量与配比来调节锌膏的黏性和稠度, 以得到既能满足电能又能适应设备的锌膏。实验发现, 过多的聚丙烯酸钠导致锌膏过稠, 电解液聚集在锌膏中, 离子导电性差、浓差极化大, 导致电池在短路测试时过早结束放电, 电池内锌粉大量富余, 短路结束后则慢慢放出氢气导致爆壳。过少的聚丙烯酸钠导致锌膏过稀, 锌膏呈流动态, 甚至有电解液渗出, 穿过隔膜被正极吸收造成电池漏液, 从而引起锌膏缺少电解液, 放电时缺少电解液的锌粉未发生反应, 短路结束后剩余的锌粉析氢, 导致爆壳。聚丙烯酸过多则使锌膏粘度太大, 无法适应扣式电池生产工艺, 聚丙烯酸过少则锌膏粘度太低, 造成锌颗粒裸露在碱液中, 活性表面裸露程度越高, 析氢量越大。因此合适的增稠剂用量与配比是调节锌膏的关键。本研究中两种增稠剂总用量确定为锌粉质量的 1%。两种增稠剂配比(质量比)对电池安全性能的影响如图 6

和表 6 所示。可见, 增稠剂聚丙烯酸钠 QP-3 和聚丙烯酸 PW-150 的配比对电池过放电安全性能影响较小, 均未出现爆壳现象, 对短路安全性能影响较显著, 在 QP-3/PW-150 配比为 3:7 和 7:3 时均导致爆壳, QP-3/PW-150 配比为 6:4 时电池的安全性能最好。

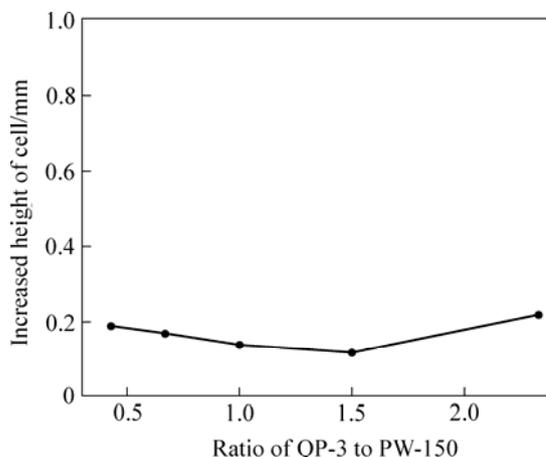


图 6 增稠剂配比对过放电安全性能的影响

Fig.6 Influence of binder ratio on overdischarge safety performance

表 6 增稠剂配比对短路安全性能的影响

Table 6 Influence of binder ratio on short circuit safety performance

Ratio of QP-3 to PW-150	Expansion of cell/%					
	0	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d
3:7	6.8	14.6	19.8	Explosion	—	—
4:6	6.9	13.8	15.7	15.7	15.7	15.7
5:5	5.6	14.7	15.2	15.2	15.2	15.2
6:4	5.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
7:3	5.2	13.6	16.9	19.1	Explosion	—

2.7 缓蚀剂用量的影响

研究表明, 适量的缓蚀剂可以显著降低锌粉在碱液中的析气量^[14]。本研究采用的缓蚀剂为氢氧化钡与十二烷基苯磺酸钠组成的复合缓蚀剂。实验发现少量合适的缓蚀剂的存在可以显著提高电池的安全性能, 而缓蚀剂过量则使电池爆壳加剧, 其原因可能是缓蚀剂过量加入后, 置换出的金属钡未均匀分布在锌粉表面, 而是在锌粉某处富集, 从而导致析氢加剧。缓蚀剂用量的影响如图 7 和表 7 所示。可见, 当缓蚀剂用量为锌粉用量的 0.01% 时, 电池的安全性能最好。

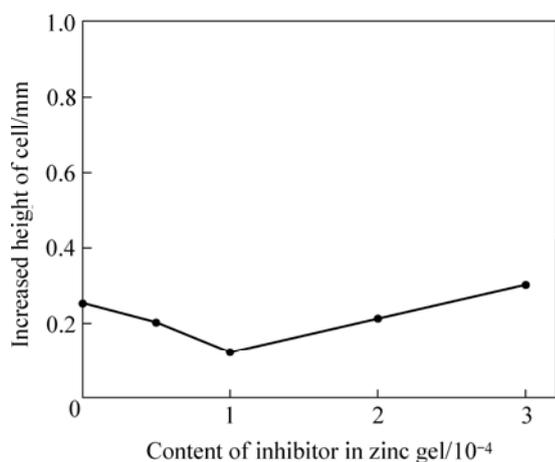


图7 缓蚀剂用量对过放电安全性能的影响

Fig.7 Influence of inhibitor content on overdischarge safety performance

表7 缓蚀剂用量对短路安全性能的影响

Table 7 Influence of inhibitor content on short circuit safety performance

Content of inhibitor in zinc gel/ 10^{-4}	Expansion of cell/%					
	0	1 d	2 d	4 d	6 d	8 d
0	6.2	8.4	12.4	15.7	18.3	Explosion
0.5	5.4	12.6	16.8	16.8	16.8	16.8
1	5.2	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6
2	6.4	11.5	13.6	17.4	17.4	17.4
3	5.8	12.4	14.9	18.8	Explosion	—

3 结论

1) 扣式电池的最佳工艺参数为: 负极与正极容量配比为 0.9:1, KOH 电解液浓度为 43%, 电解液中的氧化锌浓度以接近饱和为好, 约为 7%, 锌膏中氧化锌的加入量为锌粉质量的 0.8%~1.0%, 电解液用量为锌粉量的 40%~42%, 增稠剂占锌粉量的 1%, 其中聚丙烯酸钠与聚丙烯酸的质量比为 6:4, 缓蚀剂为锌粉量的 0.01%。

2) 在此工艺条件下制得的无汞扣式碱锰电池短路测试后不爆炸、过放电测试后尺寸变形不超过规定最大尺寸的 0.12 mm。

REFERENCES

[1] 夏熙, 郭再萍, 高瑞芝. 碱性锌锰电池的技术进步及发展潜力[J]. 电池, 1998, 28(6): 243-251.

- XIA Xi, GUO Zai-ping, GAO Rui-zhi. Advanced technologies and development potentiality for alkaline Zn/MnO₂ battery[J]. Battery Bimonthly, 1998, 28(6): 243-251.
- [2] 徐平国. 扣式电池的现状与发展趋势[J]. 电池工业, 2002, 7(3/4): 216-219.
- XU Ping-guo. Status and development trend of button cell[J]. Chinese Battery Industry, 2002, 7(3/4): 216-219.
- [3] 郭仁宏, 吴胜丰, 黄宇斌, 林佩云. 扣式电池含汞量调查和汞限量的建议[J]. 电池工业, 2005, 10(3): 177-119.
- GUO Ren-hong, WU Sheng-feng, HUANG Yu-bing, LIN Pei-yun. Investigation on mercury content in button batteries and the proposal of the limitation of mercury content[J]. Chinese Battery Industry, 2005, 10(3): 177-119.
- [4] 何永基. 无水银碱性钮型电池[P]. 中国专利 ZL 01234722.1, 2002-10-02.
- HE Yong-ji. Mercury-free alkaline coin cell[P]. CN ZL 01234722.1, 2002-10-02.
- [5] SN/T 1413-2004. 进出口原电池安全检验方法[S].
- SN/T 1413-2004. Safety inspection of the import and export primary batteries[S].
- [6] IEC 60086-2: 2001. Part 2: Physical and electrical specifications, MOD[S].
- [7] 小泽昭弥. 二氧化锰手册[M]. 夏熙, 译. 成都: 四川科技出版社, 1994.
- Kozawa A. Handbook of manganese dioxide[M]. XIA Xi, transl. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1994.
- [8] 夏熙. 二氧化锰电池的去、现在和未来[J]. 电源技术, 1996, 20(2): 78-81.
- XIA Xi. Past, present, and future of MnO₂ batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1996, 20(2): 78-81.
- [9] Randell C F. Alkaline electrochemical cells[P]. WO 01/99214, 2001-12-27.
- [10] Ravindran V, Muralidharan V S. Cathodic processes on zinc in alkaline zincate solutions[J]. J Power Sources, 1995, 55(2): 237-241.
- [11] 郭炳焜, 李新海, 杨松青. 化学电源-电池原理及制造技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003: 93.
- GUO Bing-kung, LI Xin-hai, YANG Song-qing. Chemical power sources — theory and manufacture technology of batteries[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 93.
- [12] Sato Y, Takahashi M, Asakura H, Yoshida T. Gas evolution behavior of Zn alloy powder in KOH solution[J]. J Power Sources, 1992, 38(3): 317-325.
- [13] 王金良, 马扣祥, 俞翠兰, 徐平国. 聚丙烯酸及其钠盐在碱性锌锰电池中的应用[J]. 电池, 2002, 32(4): 220-222.
- WANG Jin-liang, MA Kou-xiang, YU Cui-lan, XU Ping-guo. Use of polyacrylic acid and polyacrylate sodium in alkaline Zn/MnO₂ battery[J]. Battery Bimonthly, 2002, 32(4): 220-222.
- [14] Yano M, Fujitani S, Nishio K, Akai Y, Kurimura M. Effect of additives in zinc alloy powder on suppressing hydrogen evolution[J]. J Power Sources, 1998, 74(1): 129-134.

(编辑 杨幼平)