

碱锰电池工艺设计的现状及趋向

徐宏磊¹ 张金艳² 任丽俐³ 袁平⁴

浙江长虹飞狮电器工业有限公司 浙江嘉兴 314001

摘要:随着科学技术的发展,碱锰电池以低温性能、抗漏液性能优良,价格和内阻低,便携及对环境友好等优点深受消费者喜爱。本文针对碱锰电池在使用过程中出现的问题,对电池工艺技术进行分析,进一步阐述碱锰电池工艺设计的现状及趋向,并指出技术改进和提高质量应注重的工作内容。对碱锰电池工艺设计的发展具有一定的参考意义。

关键词:碱锰电池;抗漏液性能;工艺设计;分析

引言:无汞锌锰碱性电池具有容量大、性能优良、环保性好、资源利用率高等优点。中国电池行业抓住机遇,引进、消化、吸收、创新制造工艺和技术,迅速赶上国际水平,并积极推进碱锰电池原材料和部件辅料的国产化。随着中国经济的快速发展和世界范围内对环境保护的日益重视,锌锰碱性电池面临着新的发展机遇和挑战。

随着国内市场碱锰电池产能和质量逐年提高;保证产品质量是企业永恒的追求。多年来,国产碱锰电池在提高容量、实现无汞化、适应大功率使用、提高贮存和安全性能等方面都取得了长足的进步。市场不断扩大;碱性锌锰电池在国内市场一直由进口品牌主导,而国产品牌则在缝隙中寻求生存和发展。中国电池企业敢于竞争,善于竞争,以质量求生存,以品牌求发展,开辟了市场快速扩张的新发展阶段。以南孚电池为例,南孚电池质量的提高也见证了中国碱锰电池的技术进步,并极大促进碱性锰电池的发展,努力创造的著名品牌。中国电池工业协会适时举办专业技术培训和行业研讨会,并把国内产品和进口电池在电池性能和成本进行了精准对标。广泛通过媒体宣传,国内品牌在国内外市场的知名度和声誉迅速提升,有利于国内碱性电池市场的持续扩张。

1 碱锰电池使用过程中常见问题

1.1 单节电池被短路

被短路是指外部因素造成的电池正负极短路。被短路通常发生在电池不使用时,短路发生在电池使用时。一个电池外部短路,其他几节电池正常。电池发生短路后,短路电流较大,电压下降很快,化学能转化为热能,电池壳体发烫,从电池外面可以观察到,由于电池本体发烫,接缝受热会产生商标收缩痕迹,同时电池开路电压会低于许多其他电池。只有一节电池短路。发生情况是电池负极底部的商标纸或绝缘圈损坏,用电器电池仓的弹片直接与电池的正负极连接,造成短路。也有可能是电动装置电池仓的弹片,由于设计或用户自行改装,会刺破电池标识和绝缘材料,将其推入电池负极底部的环形槽内,这会导致电池被短路。

对于此种电池品质问题,消费者的第一判断是电池的质量。通常会从设备中取出电池。单节电池短路的原因虽然比

较简单,但很难从单节电池向消费者解释清楚,因为无法还原现场,甚至无法查看网站。除了单个短路的电池外,其他电池的剩余电压会比单个短路的电池更稳定、更高。单个短路电池的明显标记是因大电流放电而有烧毁和收缩的痕迹。其他品牌的电池外观没有这种现象。这也是判断单节电池短路还是多节电池短路的方法。安装和使用电池时,为避免单节电池短路,消费者规避损坏电池牌号和负极底部的绝缘密封圈,禁止焊接改造电器的电池仓弹片。^[1]自行安装电池时如电池过热应立即取出电池并停止使用。图1为电池简易测量工具。

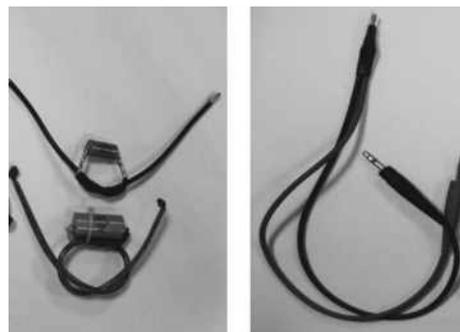


图1 简易测量工具

1.2 电池自短路

电池自动短路是由电池内部质量问题引起的,消费者的直接体验也是电池质量问题。短路后,如果测试电池的开路电压接近零,表明电池已完全耗尽。自动短路是一种极端现象,在电池老化和储存后可以迅速检测和分析原因。这种情况在市场流通过程中很少发生,即使内部铜杂质引起穿孔导致短路。也是需要搁置一段时间后才能被发现的。短路后电池表现特征除了电池正极头轻微肿胀外,其他位置外观一般没有变化,商标纸也不会有被热缩的现象存在。使用数字万用表,测量电池电压在零或接近零,这意味着电池内部小电流慢性短路,正负极活性物质反应殆尽。电池的解剖分析通常显示隔膜穿孔的迹象。因此为了防止电池因短路而“无电”,主要依靠生产厂家提高原料的纯度或优化生产工艺流程、严格控制制造过程来实现。^[2]图2因设备内在发生短路,造成四节大号电池同时被短路,最终造成仪器损坏无法正常

使用了。



图2 某短路设备

1.3 多节被短路

多节电池被短路,指的一组电池在用电器具中使用,出现整组电池全部被短路。多只电池被短路的案例时有发生。从表面现象看,用电器具的电池舱塑料因受热出现变形,所使用的电池商标纸全部都有高温灼烧后收缩卷曲痕迹,且收缩程度基本一样。测量电池的剩余电压也基本一致。客观分析多节电池同时被短路,原因肯定不在于电池本身,而是由用电器具整个电路问题所致。除了上述手电筒属于早期设计与碱性电池结构不匹配外,更多电器具是使用一段时间后,内部元器件失效故障引发所致,一般消费者很难发现,避免这类问题也只有等到出现问题,对电器具做进一步的维修或更换才能避免。

1.4 电池漏液

电化学理论上,在电池的储存和使用过程中,因杂质存在,电池内部都有化学反应进行,内部产生气体形成密封空间的压力,由于碱锰电池电解质是液体氢氧化钾溶液,在电池封口强度大于密封圈防爆压力前提下,一旦气压超出电池密封圈的防爆压力,就会出现电池漏液。而电池漏液也是各个碱性电池生产企业很重视的质量控制方面之一;而实际上电池泄漏有内部和外部原因,内部原因具体有:电池生产中使用的正极和负极材料不纯、密封圈防爆阀耐压能力差、电池密封胶涂覆未满足工艺要求、电池机械损坏等;内部因素包括:消费者使用过程电池过度使用,新旧电池混用,电池短路、电池反向安装、剧烈振动、冲击等原因。

虽然电池漏液的原因很多,但作者多年的工作中发现,电池过度使用是漏液的主要原因。因此,建议消费者在长时间不使用或电池耗电后及时取出电器。更换电器电池时,应同时更换所有电池,而不是新旧混合。

2 碱锰电池的技术革新

2.1 提升容量

碱锰电池的容量,是电池制造过程的核心。如果电池制造商能够按照国际标准,通过对电池钢壳尺寸的工艺控制,铜针的细化,密封圈的结构改进来实现电池内部活性物质填充量的增加,最终从根本上实现电池容量的提高。碱性锌锰电池的钢壳既是活性物质的容器,又是电池正极的集流体。由于现阶段的锌锰碱性电池是标准件,其尺寸都严格按照国际标准和行业标准,理论上同一型号碱锰电池的形状差异较

小,但其尺寸可以在公差范围内进行优化调整。因此,可以通过拉伸钢带来减小钢壳的厚度,以增加电池内部活性填充的有效体积,实现活性填充的增加。但基本上,电池容量增强方法是一种物理方法。如果要从根本上解决电池容量的问题,就需要利于新的电池技术和材料。

2.2 提高寿命

锌锰碱性电池的电极存在一定的自腐蚀现象,导致锌锰电池的寿命有一定的损失。由于金属锌在碱性环境中的热力学状态不稳定性,这种状态下的金属锌发生化学反应很可能产生氢气,从而产生自腐蚀现象。因此,要解决提高碱性锌锰电池寿命的问题,重点认清电池自腐蚀的本质。为了解决这个问题,可以通过使用金属汞来减轻锌的自腐蚀,因为汞可以与锌形成锌汞齐,从而抑制氢气的产生,从而减轻自腐蚀。但是,汞是一种毒性很强的金属,会破坏人体的神经免疫系统,引发多种疾病。但是作为液态金属的汞与锌粉有良好的接触并降低了电池内阻。许多国家已经禁止生产含汞电池,因此无汞电池的制造已成为电池行业的主流发展方向。在制作无汞电池的过程中,首先要解决电池正极腐蚀问题,这也是当前阶段解决电池寿命问题的关键。一般来说,有两种方法:一是在负极锌膏中加入无机汞缓蚀剂。缓释剂具有一定的吸附作用,可在锌粉表面形成一层阻隔膜,可防止锌离子表面与氢氧根离子接触,从而减少锌自腐蚀现象,电池寿命得到改善。另一种是用无汞锌粉在锌粉中加入各种微量元素并混合。在各种微量元素的共同作用下,比如铜、铋等微量元素,可以提高锌粉表面的析氢电位,有效抑制电解液中锌粉的自腐蚀。当然,提高电池寿命是由许多其他因素决定的。例如,电池的储存条件是一个重要因素。当电池在低温下储存时,电池的自放电相对较低。温度越高,电池的自放电程度越大。因此,如果电池长期处于低温状态,电池的耐漏性能会受到一定的影响。由于电池密封件的热膨胀系数不同,可能会出现漏液现象^[3]。

2.3 改善重负荷输出性能

要解决碱性锌锰电池重负荷输出性能,首先要解决的就是想法设法来减少电池内阻的问题,而电池内阻主要包括来自于电池接触电阻和电池内部材料本身的内阻。随着时代的发展,很多电子数码产品的出现要求碱性电池在重负荷输出性能方面要具备更高的标准,这些电池不仅需要要在恒定电阻上放电,而且还需要在恒定电流下放电。当前阶段,我们主要是通过高导电性石墨乳喷涂技术来减小碱性锌锰电池的内阻。

总之,碱性锌锰电池行业已经取得了巨大的发展,并将在整个干电池市场的相当段时间中保持主导地位。此外,面对碱性锌锰电池存在的自短路、漏液、爆炸等问题,开发高容量、长寿命以及巨大的重负荷输出能力的电池,必将成为碱性锌锰电池未来的发展方向。因此,需要不断的开发新技术、使用新方法、利用新材料,依靠新设备,才能实现碱性锌锰电池的技术革新。

3 碱锰电池工艺设计现状与趋势

近几年来,碱锰电池的产能持续快速增长,制造技术和产品质量有了很大提高。碱性锰电池因其良好的综合性能而广受欢迎。有专家就提高碱锰电池放电性能和技术提出了意见:优化工艺配方设计、降低电池内阻、使用添加剂等。此外,通过钢壳不均匀拉伸、降低钢壳上台阶高度、降低密封圈高度等措施,可以有效增加电池内部的可用空间,增加电池内有效活性物质的填充量,以提高碱锰电池的放电性能。

通过将市场上购买的各种品牌型号的碱锰电池进行了分析,将商标品牌剔除,去除电池盒上残留的品牌粘合剂以准确测量电池尺寸,称量正极环,计算密度,测量正极的锰碳比和含水量,切断电池壳和线圈开口,取下电池内部的集流体,在分析过程中,正极环保完好,不变形、不损坏,可以保证测量数据的准确性。为综合研究碱锰电池行业工艺现状进行基础性分析。

3.1 提高电池内部的有效空间,增加活性物质的填充量。

为了提高电池钢壳的有效容量,采用了厚度不等的拉伸钢壳。电池A封装的钢壳厚度是0.18毫米,相同钢壳厚度的电池B钢壳的顶部较薄,为0.16毫米,并且其钢壳的两阶高度小于1.4毫米,以降低钢壳的正顶突出。另一品牌电池C钢壳厚度小于1.6毫米。另外密封圈的垂直高度降低,这增加电池内部可用空间体积。

使用厚度小于0.10 mm的超薄隔膜纸制作隔膜管,以增加负极锌膏的重量。部分电池铜针直径较小,对B和C电池锌膏填充量的增加有明显影响。铜针直径和长度的减小也增加了电池的可用空间,也节省铜的使用,降低材料成本。

3.2 喷涂导电涂层的钢壳

大多数知名品牌的碱性锰电池使用涂有导电涂层的钢壳。该技术有利于正极环与钢壳的良好接触,降低了正极环与钢壳接触的内阻,提高了电池的放电性能。

3.3 碱锰电池的卷口技术

大多数密封圈由尼龙或改性材料制成。尼龙具有更好

的弹性、可塑性和抗老化性能,有利于提高电池的抗泄漏性能。密封圈与钢壳之间的调整主要采用绕线孔的干涉调整,更注重径向收缩。径向收缩通常达到与外壳直径相同或更小的尺寸,因此密封环被径向压缩,以确保密封防止电池漏液^[4]。

4 工艺现状及趋势

由于改进了原材料特性和采取了适当的工艺控制措施,整体电池正极环高度趋于更高,内部气室设计趋于降低,为填充活性物质留出更多空间。据分析,电池的内部空间利用率有了很大的提高。碱锰电池技术设计现状及趋势正朝着控制不厚度钢壳,采用尼龙密封材料,增加锰碳比,以及致力于提高大电流放电性能方面进行优化创新。

结束语:

碱锰电池行业未来应更加重视机械设备的改进、新材料的应用以及产品质量和成本的管理。应在生产设备的开发和改进上投入更多的资源,精度、高速和智能化、数字化化是设备改进的重点。应用自动控制技术,设置合理的自动数据采集点,对产品进行全过程监测、记录、分析和评价,采取安装视觉缺陷剔除系统,产品自动处理装置等措施。

参考文献

- [1]史振华,徐宏磊,金玉良,等. 碱锰电池高功率密度放电性能的影响因素和实现途径[J]. 石油石化物资采购, 2021.
- [2]江荣松,彭捷,苏永华. 碱性锌锰电池使用过程中的常见问题分析[J]. 电池工业, 2017(2):4.
- [3]史振华,徐宏磊,张金艳,等. 无汞碱锰电池质量控制探析研究[J]. 2021.
- [4]赵舒俊,薛祥峰,常海涛. 表面包覆的石墨烯在碱锰电池中的应用[J]. 电池, 2021, 51(5):3.

作者简介:徐宏磊,出生于1980年10月,女,民族汉,籍贯江苏徐州,中级工程师,本科学历,毕业于中南林学院,研究方向为化学电源工艺与技术