

文章编号: 1003-7837(2003)02-0114-04

无汞碱锰电池负极集流体的表面处理方法

蒋 玉 思

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘 要: 分析了无汞碱锰电池负极集流体的清洗抛光、涂覆有机物、电镀和化学镀等四种表面处理方法。清洗抛光成本较低,但工艺参数不易控制;涂覆有机物简单易行,只是生产中应用不多;电镀工艺参数易于控制,但镀层光洁度不够;化学镀投资少,制备的镀层结构致密、厚度均匀。由于钢化学镀层的性能优良,无氰化学镀铜将具有更广阔的应用前景。

关键词: 碱性锌锰电池; 负极集流体; 表面处理

中图分类号: TM 911.4

文献标识码: A

在电池中集流体主要起集中传导电子和均匀分布电流的作用。在碱性锌锰电池(LR03, LR6)中,一般使用导电良好的铜钉作为负极集流体^[1]。铜钉大多是采用H65黄铜在常温下经拉拔、冲头和截取等工序加工而成。由于铜钉表面的清洁程度和电化学性质直接关系到电池的析氢状况,甚至影响到电池的贮存和防漏防爆性能,所以电池集流体用的铜钉必须进行严格的表面处理。

负极集流体的表面处理方法主要有清洗抛光、涂覆有机表面活性剂、电镀铜(锡)和化学镀铜(锡、铅、铜、锡-铅)等。目前,国内的电池生产厂家所用的铜钉普遍采用电镀铜(锡)工艺,而笔者更倾向于采用无氰化学镀铜工艺。

1 集流体表面处理

1.1 清洗抛光

1996年宁波豹王电池有限公司^[2]采用清洗抛光工艺处理集流体。典型的清洗抛光工艺为:铜钉→除油→酸洗→抛光→酸洗→清洗→中和→清洗→上有机膜→烘干→成品。处理后的铜钉表面光滑平整,色泽较好,成本也较低。但是对加工过程要求较严,其操作参数不易控制。王力臻^[3]也指出,化学抛光可以处理集流体,即在一定的酸碱度下,配以适当的氧化剂(常用 H_2O_2)处理。据报道,宁波豹王电池有限公司只是在电池无汞化的初期采用了清洗抛光工艺处理集流体^[4]。

1.2 涂覆活性剂

1997年裴妙云^[5]等研究了用有机表面活性剂处理负极集流体,目的是在它的表面形成保

收稿日期: 2003-01-08

作者简介: 蒋玉思(1974-),男,山东鱼台人,助理工程师,硕士。

护层,使锌粉与它接触时有一缓蚀层。此方法生产成本较低,为铜钉镀锡成本的1/5。装配成电池贮存一年后的技术指标为:开路电压1.59 V,10 Ω 负荷电压1.55 V,短路电流12.7 A,10 Ω 连放11.2 h,1 Ω 连放32 min,没有漏液。王力臻^[3]也指出,可以采用有机物表面处理工艺,对集流体除油、除杂,降低其表面能等。但是涂覆活性剂应用于生产中鲜有报道。

1.3 电镀锡

采用电镀工艺在集流体上镀敷析氢过电位高的金属或合金,是目前生产中最常用的方法。这些金属包括铟、锡、铅、镉和汞等。与镀铅、镉和汞相比,镀锡工艺对环境造成的危害较小。与镀锡相比,理论上集流体上镀锡具有显著的优势^[6]:(1)在空气中,铟比锡更稳定;(2)铟的析氢过电位比锡高,可以更有效地抑制析氢,从而减少负极的自放电损失;(3)镀锡的集流体与锌粉间的接触电阻要比镀锡的小;(4)铟塑性好,能够提高电池的抗震能力。

国内生产无汞碱锰电池的厂家一般使用镀铟的集流体,但也有一些厂家,如南孚电池有限公司和宁波波王电池有限公司,仍使用镀锡集流体。在电池深度放电之后,锡镀层可能被溶解,锡、铁、铜会游离出来,析氢量就会增加,所以镀锡集流体不太适合无汞碱锰电池^[7,8]。

1997年裘妙云等^[5]研究了铜钉的镀锡处理方法对电池性能的影响。结果表明:使用电镀锡集流体装配成的无汞碱锰电池,存放一年后的开路电压1.59 V,10 Ω 负荷电压1.55 V,短路电流11.1 A,10 Ω 连放11.9 h,1 Ω 连放28.9 min,没有漏液现象。

通常,集流体的电镀使用滚镀设备。由于电镀设备本身的局限性,造成锡镀层的光洁度不够,厚度不均匀,不能很好地满足电池生产线上的高精度导轨对集流体表面的要求,从而影响了机械化输送的顺畅。

2001年李伟善等^[6]发明了集流体振镀铟的新工艺。所采用的工艺流程为:化学除油→化学抛光→振动镀铟→振动抛光。电解液组成($w/\%$)为:氯化铟2~5、氯化钠2~8、对苯二酚(间苯二酚、萘酚)0.1~0.5、牛胶(明胶、阿拉伯树胶)0.001~0.01和水86.49~95.899。温度10~40 $^{\circ}\text{C}$,pH 2~4,阴极电流密度1~10 A/ cm^2 ,电压2~5 V,时间5~20 min。集流体振镀铟。镀层光亮平滑,集流体在锌锰电池生产线上,能顺利输送。所装配的AA电池的技术指标为:短路电流10.2 A,10 Ω 连放17.6 h,9天析氢量(80 $^{\circ}\text{C}$)0.20 mL。各项指标均优于用镀锡铜钉所装配的电池的指标。这种方法借用了片式电子元件常用的振镀机,但是仍然采用电镀工艺路线;镀后处理采用了机械抛光来精饰、光洁集流体的表面,以解决电镀铟层光洁度不够的问题。然而,这种方法的不足之处是很难清理振镀机的阴极导电钉^[9]。

1995年大卫·R·米哈瑞等^[10]发明了一种生产细长镀锡集流体的工艺。所采用的工艺流程为:集流体→阴极净化→阳极净化→表面活化→电镀锡→拉伸。这种工艺的特点是,先电镀后拉伸,与常规制备顺序相反。拉伸增加了镀面的均匀度,并显著地提高了被镀导线的平滑度和光泽,也增强了镀层与导线之间的结合力。典型的电解液组成:磷酸铟(In 60 g/L)、氯化钠50 g/L。镀锡工艺:温度低于30 $^{\circ}\text{C}$,电流密度9.7~12 A/ dm^2 ,工作电压12 V,时间3 s或稍长一些。铟镀层厚0.5~10 μm ,典型厚度为1 μm 。据报道,用该工艺所生产的集流体装配的电池在放电过程中,采用轻敲或者振动方式,进行抗震和电压稳定性测试,结果表明电池抗震性能较好。发生碰撞后电压下降40~100 mV。放电前在71 $^{\circ}\text{C}$,电池放置超过4星期,测其析氢量约0.04 mL,比表面镀铅层的集流体的析氢量显著减少,达到商业可接受的水平。但是这种工艺存在以下不足:(1)电镀过程中采用铟阳极,一次性投资大;(2)电池集流体两端面并无铟镀层,不能较好地抑制氢气的析出;(3)需要外加电镀电源。

1.4 化学镀

从工艺本身来看,集流体化学镀比电镀更显优势,这是因为化学镀的镀层结构致密和厚度均匀,厚度可以由 $3\text{ }\mu\text{m}$ 减至 $0.1\text{ }\mu\text{m}$,并且致密度和结合力较高。从工艺实施过程来看,化学镀能使镀敷金属均匀地镀敷到缝隙或凹口的深处,完全地隐匿钻入极深的铁、镍、铬等细小杂质。所以在高耐压氢和电池抗震方面,化学镀层比采用其他工艺制备的缓蚀层性能优良。

1993年井上孝一等^[11]发明了是集流体表面镀敷金属或合金的工艺,列举了化学镀锡、化学镀铅、化学镀铜和化学镀锡—铅合金四个实例。使用 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 镀层集流体的电池 LR6,在室温下贮藏3个月后,没有发现电池漏液。但从环保角度来看,此工艺并非“绿色工艺”。

鉴于锡的优良性能和化学镀工艺的先进性,目前在集流体上化学镀锡或其合金已经成为研究的热点,并有大量的相关报道。集流体有氰化学镀锡在国外已经得到应用,但是由于增加了处理有害成分氰的环节,提高了生产成本,所以采用此工艺并非最佳选择。

1999年黎学明等^[12]发明了集流体无氰化学镀锡的新工艺,其工艺流程为:化学抛光→除油→浸蚀→活化→化学镀锡→中和、干燥。典型的镀液组成(mol/L)为:锡盐 $0.005\sim 0.1$,乙二胺四乙酸盐(柠檬酸盐) $0.05\sim 2$,氯化铵 $0.5\sim 5$,次亚磷酸盐 $0.05\sim 2$,浓氨水 $100\sim 150\text{ mL/L}$,余量为蒸馏水。化学镀温度 $10\sim 92\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 $10\sim 60\text{ min}$ 。据报道,所装配的电池技术指标为:开路电压 1.60 V ,短路电流 16 A ,贮存半年后开路电压 1.59 V ,短路电流 14 A 。

2002年费锡明等^[13]研究了化学镀铜、锌、锡单层和锡铜、锌铜和锌锡双层的集流体对无汞碱锰电池析氢行为和放电性能的影响。结果表明:锡镀层的析氢较平稳,逐渐趋于直线,其长期储存性能较优。制成电池后,进行放电实验,结果如下:开路电压 1.585 V , $10\text{ }\Omega$ 连放 17.1 h 。化学镀铜锡工艺具有镀层均匀、与锌粉间的接触电阻小、镀液稳定、可循环使用、施镀时间短等优点,并且从降低成本的角度考虑,可选用廉价的锌、锡及其合金镀层代替价格较高的锡镀层,然而,目前仅处于小试阶段。

2002年笔者采用强还原剂和络合剂乙二胺四乙酸二钠在 $60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下在集流体表面实施化学镀铜。从初步测试结果来看,铜镀层的光泽度和致密度等指标可以满足无汞碱锰电池对负极集流体的要求。

2 结 语

无汞碱锰电池使用的负极集流体,有四种表面处理方法,但是每种方法均存在着不同的弊端。集流体的清洗抛光对加工过程要求甚严,不易控制。表面涂敷有机活性剂报道较少,应用不多。电镀铜虽然是目前主要的生产工艺,但是镀层的光洁度不够,造成生产电池时集流体的机械化传输不顺畅。无氰化学镀工艺先进,但是各项化学成分的平衡、工艺参数的可操作范围比较窄,目前仅处于小试阶段,未见工业生产报道。基于保护环境、镀层的性能和规模生产等因素的考虑,集流体的无氰化学镀铜工艺更具有发展前景。如将这种工艺应用在生产中,还有很多工作需要去做。

参考文献:

- [1] 夏同驰,董会超,宋文顺,等. 负极集流体在碱锰电池中的电化学行为[J]. 电池,1993,23(4):165—166.
- [2] 刘云. 无汞碱性锌锰电池负极集流体的处理方法[J]. 电池工业,2000,5(3):125—126.

- [3] 王力臻. 碱性锌锰电池无汞化中的若干问题[J]. 电池工业, 1998, 3(5): 148—152.
- [4] 钱敦勇. 国产设备生产无汞碱锰电池[J]. 电池工业, 2001, 6(5): 214—216.
- [5] 裘妙云, 黄锦文. 无汞碱锰电池负极集流体的表面处理[J]. 电池, 1997, 27(2): 72—73.
- [6] 李伟善, 黄启明, 吕东生. 无汞碱性锌锰电池负极集流体铜钉镀铜方法[P]. CN: 1348224A, 2002—05—08.
- [7] 曾祥政, 黎学明, 杨林, 等. 原材料与零配件对无汞碱锰电池的影响[J]. 电池工业, 2001, 6(5): 220—224.
- [8] 陈永心. 无汞碱锰电池的研究及应用[J]. 电池工业, 1997, 2(4): 105—107.
- [9] 侯进, 侯庆军. 振动电镀在电子工业中的应用[J]. 电镀与精饰, 2002, 24(4): 18—21.
- [10] 大卫·R·米哈瑞, 斯蒂芬·J·罗斯, 大卫·V·阿达森, 等. 制备电化学电池集线器的方法[P]. CN: 1100567A, 1995—03—22.
- [11] 井上孝一, 大久保一利, 北川幸平, 等. 碱性干电池[P]. CN: 1073047A, 1993—06—09.
- [12] 黎学明, 陶长元, 张胜涛. 碱锰电池集流体表面处理方法[P]. CN: 1204873A, 1999—01—13.
- [13] 费锡明, 彭历, 汪继红. 化学镀层对无汞碱锰电池性能的影响[J]. 电池, 2002, 32(1): 32—33.

Surface treatment of negative current collector in mercury-free alkaline manganese dioxide batteries

JIANG Yu-si

(Research Department of Chemical Engineering and Nonferrous Metallurgy, Guangzhou
Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Clean-polishing, organic compound painting, electroplating, and electroless plating used in treatment of the surface of negative current collector are analyzed. Polishing cost is low, but its parametres are not easily controlled. Painting of organic compound is simple, but is seldom used. Electroplating parametre is easy to be controled, but coating gloss is not good. Electroless plating cost is low, and coating is compact in structure and uniform in thickness. Because of good function of indium coating, electroless plating indium without cyanogens on current collectors has broad application prospect.

Key words: alkaline Zn/MnO₂ battery; negative current collector; surface treatment