

# 耐低温无汞锌锰电池的研究

## Preparation of Zn-MnO<sub>2</sub> Dry Cell with Low Temperature Resistance and Hg Free

李 凝 熊根良 蔡先礼 朱华平

Li Ning Xiong Genliang Cai Xianli Zhu Huaping

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Tech.,  
12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要** 采用正交法变动氯化锌、氯化铵和氯化钙的用量,配制电解液,加入一种电解液抗冻剂和电池活性剂,试制成五号无汞锌锰电池。放电实验表明:该电池在  $-25^{\circ}\text{C}$  条件下能稳定的释放电能,在常温与市售同型号的电池性能相近;调整了 pH 值,增强了电池的耐蚀性;采用氯化钙并取消了汞,电池成本降低且实现了环保。

**关键词** 无汞锌锰电池 耐低温性 活性剂 抗冻剂

中图法分类号 TM911.1

**Abstract** The electrolyte is prepared with  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{CaCl}_2$  using orthogonal array, and added with a kind of antifreezer and cell active agent to make Hg free batteries of Zn-MnO<sub>2</sub>. The test results show that these batteries could discharge steadily at  $-25^{\circ}\text{C}$ , and have similar performance to the same type commercial batteries at the normal temperature. The pH value is re-changed to enhance corrosion resistance. The cost of the batteries could be reduced as Hg is replaced of  $\text{CaCl}_2$ .

**Key words** Zn-MnO<sub>2</sub> battery with Hg free, low temperature resistance, active agent, antifreezer

我国锌锰电池用量极大,而且该电池的生产工艺成熟,但由于目前所使用的该系列的干电池含有汞,对环境造成了严重的污染,由于目前市售的干电池适用的温度范围是  $-10\sim 40^{\circ}\text{C}$ ,在低温条件下,特别在  $-20^{\circ}\text{C}$  的温度下这种电池就不能正常使用。本文基于锌锰干电池的这些缺点,开发试制一种能在  $-20^{\circ}\text{C}$  的温度下能正常工作而且无汞的电池,增大其适用范围,提高了其 pH 值,使电池的耐蚀性增强,并实现电池的环保性能。这种电池在正常温度下与市售同型号的电池性能相近。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

数字万用电表,恒电位仪,电导仪。

电极材料二氧化锰、乙炔黑、石墨、锌片、浆层纸均从梧州新华电池厂购入。

氯化钙(化学纯)

### 1.2 实验方法

用正交变动氯化锌、氯化铵和氯化钙的用量,配制电解液,加入抗冻剂,测定其 pH 值、冰点,确定电解液的最佳配方,在此基础上加入其它物质和电池活性剂试制五号电池,并在  $-25^{\circ}\text{C}$  和常温条件下测定其放电曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解液的配制

配制电解液采用  $L_9(3^3)$  正交实验,其性能指标采用短路电流和开路电压。其结果如表 1 所示。

通过极差分析 3 号配方为最佳,故初步确定电解液的配方为:  $\text{ZnCl}_2$  为 36  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为 60  $\text{CaCl}_2$  为 100

### 2.2 电解液的冰点和 pH 值的测定

用表 1 中 3 号电解液配方分别加入不同量的抗冻剂配成 #、2# 和 3# 电解液, # ~ 3# 所加入的抗冻剂的依次增多。测其冰点和 pH 值,同时测出其短路电流,并与梧州新华电池厂的电解液对比。其结果如表 2 所示。

表 1 电解液的正交实验

Table 1 Experiment of orthogonal layout test of electrolyte solution

序号 No.	氯化锌 ZnCl <sub>2</sub> (g)	氯化铵 NH <sub>4</sub> Cl (g)	氯化钙 CaCl <sub>2</sub> (g)	开路电压 Open circuit voltage (V)	短路电流 Short circuit current (A)
1	0.12	0.2	1	1.74	6.8
2	0.24	0.4	1	1.68	5.4
3	0.36	0.6	1	1.98	6.4
4	0.24	0.2	2	1.84	5.5
5	0.36	0.4	2	1.82	6.4
6	0.12	0.6	2	1.75	6.2
7	0.36	0.2	3	1.64	6.3
8	0.12	0.4	3	1.63	5.8
9	0.24	0.6	3	1.72	6.0

表 2 电解液的冰点和 pH 值

Table 2 Freezing point and pH value of electrolyte solution

序号 No.	冰点 Freezing point (°C)	pH 值 pH Value	短路电流 Short circuit current (A)
1#	-25.6	5.16	6.32
2#	-27.8	5.3	6.2
3#	-30.2	5.68	6.01
新华 5号电池 Xinhua cell 5#	-15.8	5.1	6.78

从表 2 中可以看出,冷冻剂加入量增多,冰点降低, pH 值增大,但其短路电流降低。又同新华电池相比,冷冻剂加入以后,冰点降低了, pH 值增大,但其短路电流都比新华电池低。这主要是由于抗冻剂的加入,使得电解液的内阻增大。因此,抗冻剂的加入量不能太多,但又要考虑其低温的适用性,采用 2# 配方。

### 2.3 活性剂的用量和模拟电池的放电曲线

将 2.2 中的 2# 配方加入一定量的电池活性剂,活性剂加入以后,分别组装成 I ~ V 号电池并与市售的新华电池一起测其放电曲线。如图 1 所示。

从图中可以看出,活性物质加入量增加,其放电效果先好,但增加到一定量后,其放电性能反而下降,故保证活性剂的用量在 0.1 ~ 0.15 g 之间为最佳。

### 2.4 温度对放电性能的影响

当温度低于 -10°C 时,一般电池的放电性能受到

影响,特别是在 -20°C 的温度条件下,一般的电池处于冻结状态,电池反应无法进行,由于本文所研究的电池加入抗冻剂和活性剂,其低温放电性能良好。在 -25°C 的条件下进行放电试验,其结果与新华电池比较如图 2 所示。

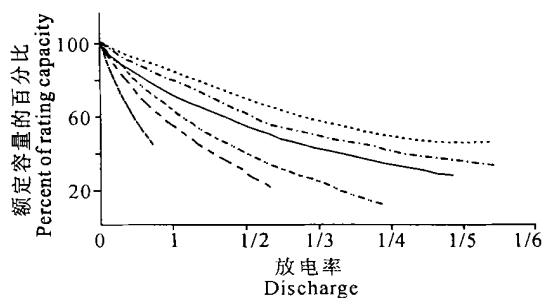


图 1 模拟电池的放电曲线

Fig. 1 Curve of discharge of simulated battery  
 - - 活性剂为 0.05 g - ° - 活性剂为 0.08 g - ° - 活性剂为 0.10 g - - 活性剂为 0.15 g - - 活性剂为 0.20 g  
 .....新华五号电池 - - Active agent 0.05 g - ° - Active agent 0.08 g - ° - Active agent 0.10 g - - Active agent 0.15 g - - Active agent 0.20 g ..... Xinhua cell 5#

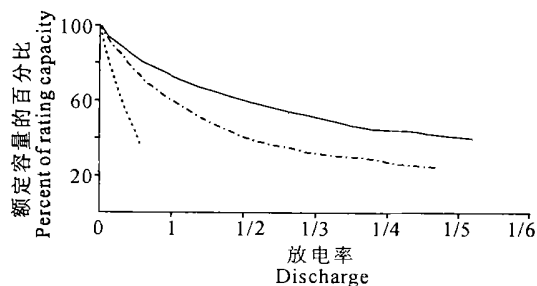


图 2 -25°C 下模拟电池的放电

Fig. 2 Curve of discharge of simulation battery at -25°C  
 .....新华五号电池 - - 活性剂为 0.1 g 的仿五号电池 - - 活性剂为 0.15 g 的仿五号电池 ..... Xinhua cell 5#  
 - ° - Simulated cell 5# with 0.1 g active agent - - Simulated cell 5# with 0.15 g active agent

## 3 结论

本文设计的锌锰干电池取消了汞而且耐侯性增强,在 -25°C 条件下电性能良好,而常温电性能与市售同型号电池相今。

调整了 pH 值,使电池的耐蚀性增强。

采用价廉而且来源丰富的氯化钙,使电池的成本降低。

(责任编辑:黎贞崇)