

# 碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 一次电池的性能研究

符显珠, 李俊, 林敬东, 廖代伟

(厦门大学 物理化学研究所, 厦门大学 化学系, 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 研制了以 NiOOH 与 MnO<sub>2</sub> 混合作正极活性物质、锌为负极的新一代实用碱性一次电池, 弥补了目前广泛使用的碱锰电池大负荷放电性能不佳的缺陷。这种碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池 1 000 mA 大负荷放电至 1.2 V 高压段的容量比碱锰电池提高了 3.6 倍, 71 °C 高温储存 7 d 后, 再放电至 1.2 V 时容量保持率可达到 73.8%, 在室内储存 1 a 后 1 000 mA 放电至 1.2 V 的容量保持率还可达到 85.6%。对这一新型电池在不同负荷下的放电容量和储存性能也进行了研究。

关键词: NiOOH; 碱性一次电池; 碱锰电池; 大负荷放电

中图分类号: TM 911.14 文献标识码: A 文章编号: 1002-087X(2005)11-0762

## Study on the performances of primary alkaline Zn-NiOOH/MnO<sub>2</sub> battery

FU Xian-zhu, LI Jun, LIN Jing-dong, LIAO Dai-wei

(Institute of Physical Chemistry, Department of Chemistry, State Key Lab for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen Fujian, 361005, China)

Abstract: A new primary alkaline battery composing of NiOOH / MnO<sub>2</sub> cathode and zinc anode was developed. This new type battery improved the performances of conventional primary alkaline Zn-MnO<sub>2</sub> battery, which has not good heavy load discharge characteristic. The fresh capacity of primary alkaline Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> battery discharge at constant 1 000 mA to 1.2 V is 3.6 times higher than that of primary alkaline Zn-MnO<sub>2</sub> battery. The capacity remain of Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> battery after storage at 71 °C for 7 d is 73.8%, and capacity remain after storage at room for 1 year is 85.6%. Also, the discharge and storage performances of primary Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> battery at different loads were studied.

Key words: NiOOH; primary alkaline battery; alkaline Zn-MnO<sub>2</sub> battery; heavy load discharge

目前广泛使用的碱锰电池虽然放电性能比普通的锌锰电池有了很大提高, 但因其在大负荷放电情况下的高压段容量低等缺点而不能很好的满足日益普及的数码相机、摄像机等便携式电子设备的大功率放电要求。原用作镍镉、镍镉、镍镉蓄电池正极活性物质的羟基氧化镍(b-NiOOH)具有放电电压高、大功率放电能力强等优点, 可代替碱锰电池正极的电解 MnO<sub>2</sub>(EMD)制成高功率的碱性锌镍一次电池<sup>[1]</sup>。但正极活性物质完全采用 b-NiOOH 制成电池并不是很合适, 一则因为 b-NiOOH 在碱液中易分解自放电, 导致电池的储存性能差; 二则镍价格贵, 正极完全采用 b-NiOOH 并不是很划算, 用户不一定能接受其价格。近年来, 我们合成了较稳定的 NiOOH<sup>[2]</sup>, 将其与 EMD 混合作为电池的正极活性物质, 制成新一代实用的碱性一次电池。这种电池既具有数倍于碱锰电池的大负荷放电能力, 又有良好的储存性, 电池的成本也容易接受。

## 1 实验

### 1.1 电池组装

将 NiOOH 正极材料与等质量的 EMD 混合作为电池正

收稿日期: 2005-03-08

作者简介: 符显珠(1977—), 男, 湖南省人, 博士生, 主要研究方向为化学电源及其材料。

Biography: FU Xian-zhu (1977—), male, candidate for Ph D.

联系人: 廖代伟

极活性物质, 以石墨作为导电剂, 加以适量的浓 KOH 溶液混合均匀后轧片、造粒、压环, 制成 AA 型圆柱形电池正极环压入钢壳。然后以浓 KOH 为电解液, 过量的锌粉为负极, 在碱锰电池自动生产线上制成成品电池。作为参比样的碱锰电池在同样情况下组装。

### 1.2 性能测试

电池下线放置 24 h 后在室温下进行放电测试, 以考查电池在各种不同负荷情况下的放电性能。并将电池在 71 °C 的恒温箱中放置 7 d, 再在室温下放置 24 h 后进行放电测试, 以考查电池的高温储存性能。同时还将电池在室内自然储存 1 a 后, 再进行放电测试其自然条件下的储存性能, 按 2 000 mA、1 500 mA、1 000 mA、500 mA、100 mA 恒流连续放电方式进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电池的开路电压

碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池下线后用万用表测其开路电压, 锌镍一次电池的理论电动势为 1.74 V, 碱锰电池的开路电压为 1.52 V<sup>[3]</sup>。因此碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池表现出来的开路电压是高电极电位的 NiOOH 正极与负极 Zn 之间的电位差。

## 2.2 放电性能

图 1 为 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池与碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池 1 000 mA 恒流连续放电曲线。由图可见, 在此大负荷放电情况下, Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池比 Zn-MnO<sub>2</sub> 电池的工作电压高, 放电功率大, 持续时间长。Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池放电至 1.2 V 时的时间为 41.7 min, 而碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池为 11.6 min, Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池是 Zn-MnO<sub>2</sub> 电池的 3.6 倍, 大大提高了碱性干电池的大负荷使用时间, 具有优异的大负荷放电性能。

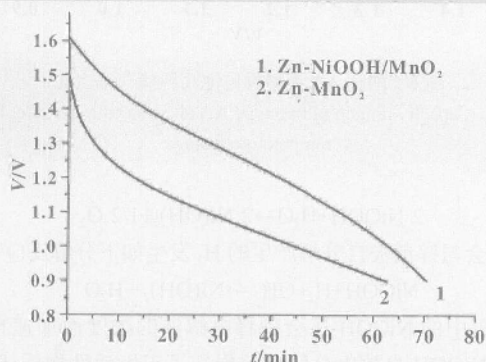


图 1 两种 AA 型碱性电池 1 000 mA 恒流连续放电曲线  
Fig.1 1 000 mA constant current discharge curves of two type AA alkaline batteries

图 2 为 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池在不同的恒流电流下放电容量曲线, 其放电至 1.2 V 和 0.9 V 时容量值见表 1。

从图 2 及表 1 可见, 随放电电流的增大, 碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池的放电容量逐渐减小。如 100 mA 恒流放电至 1.2 V 时的容量为 1 458.2 mAh, 是 2 000 mA 恒流放电至 1.2 V 时容量 266.7 mAh 的 5.5 倍; 100 mA 恒流放电至 0.9 V 时的容量为 2 039.2 mAh, 是 2 000 mA 恒流放电至 0.9 V 时容量 836.7 mAh 的 2.4 倍。这是因为随放电电流的增大, 电池的极

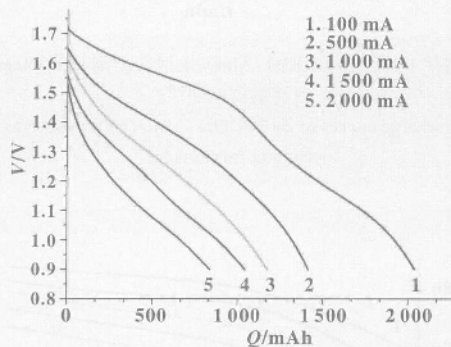


图 2 不同负荷下 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池放电容量曲线  
Fig.2 Discharge curves of AA alkaline Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> batteries discharge at different current loads

表 1 不同负荷下的 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池放电容量值

Tab.1 Capacity of AA alkaline Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> batteries discharge at different current loads

	mAh				
	100 mA	500 mA	1 000 mA	1 500 mA	2 000 mA
1.2 V	1 458.2	1 003.3	695.0	497.5	266.7
0.9 V	2 039.1	1 415.0	1 175.0	1 042.5	836.7

化也不断增大, 导致活性物质利用率下降。

图 3 为碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池与碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池在不同负荷放电情况下的容量之比。从图 3 中可发现随着放电电流的增大, 碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池的放电容

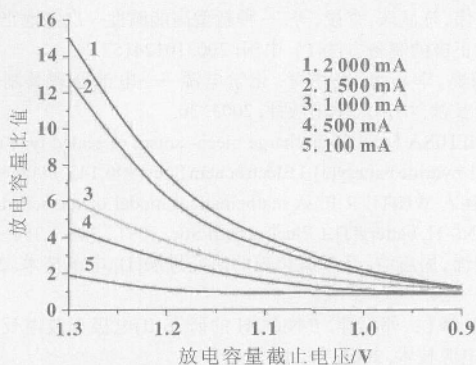


图 3 两种 AA 型碱性电池放电容量之比  
Fig.3 Capacity comparison of two type AA alkaline batteries

量与碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 电池容量的比值也逐渐增大, 而且随截止电压的增大而增大, 如 2 000 mA 恒流放电至 1.3 V 时, 碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池的放电容量是碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池的 15 倍, 放电至 0.9 V 时为 1.2 倍; 100 mA 恒流放电至 1.2 V 时的容量是碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池 1.9 倍, 放电至 0.9 V 时为 0.86 倍。由此可以看出, 碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池比碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 电池更适合在大负荷高截止电压情况下使用。

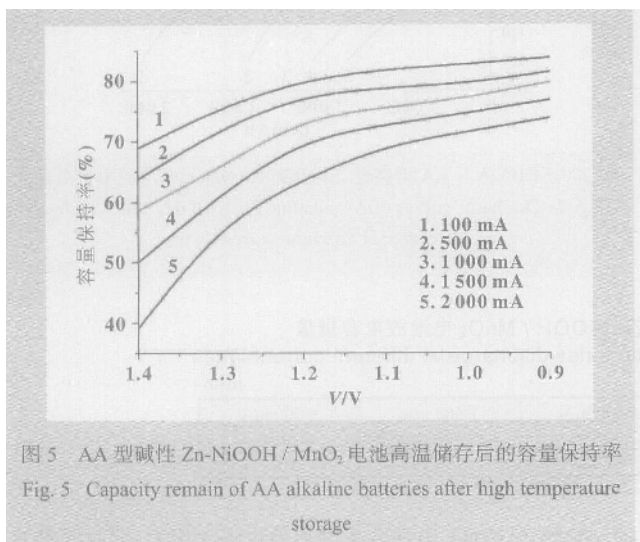
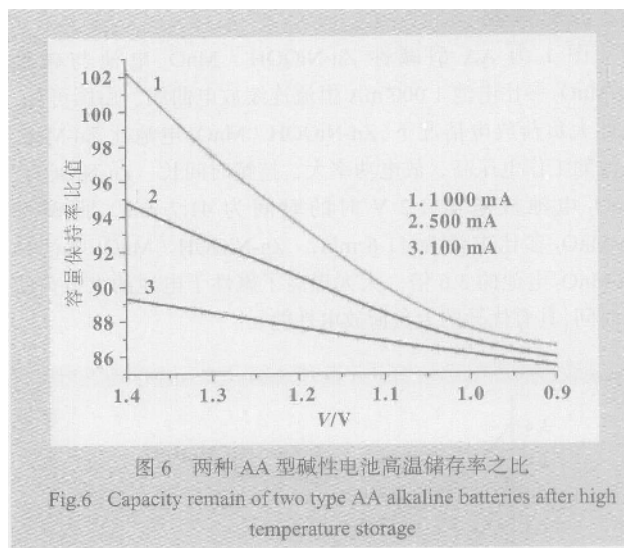
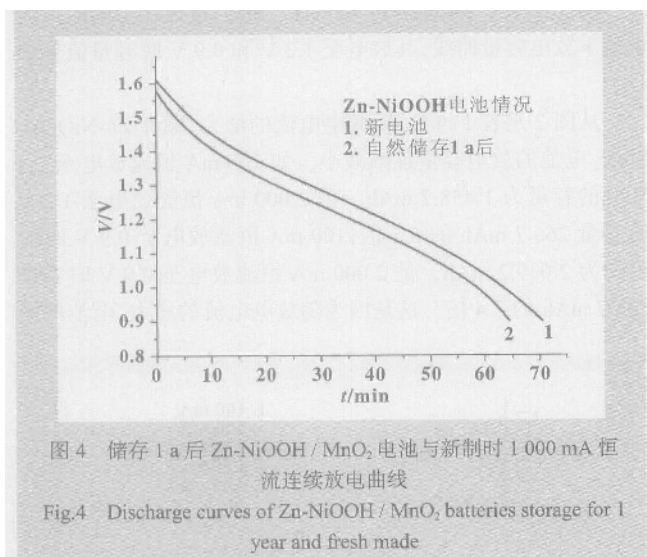
## 2.3 储存性能

图 4 为 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池在室内(厦门)自然条件下储存 1 a 后与新下线电池 1 000 mA 恒流连续放电曲线。从图 4 中可见碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池在室内自然储存 1 a 后放电容量有所下降, 放电至 1.2 V 时的容量保持率为 85.6%, 放电至 0.9 V 时容量保持率为 89.1%。

图 5 是 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池下线后在 71℃ 的恒温箱中储存 7 d 后再在室温下放置 24 h 后进行恒流连续放电测试的容量保持率情况。

由图 5 可见 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池恒流放电





的电流越小,容量保持率越高;放电截止计算容量电压越低,容量保持率也越高。其放电至 1.2 V 时容量保持率值见表 2。

表2 AA 型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池高温储存后的容量保持率

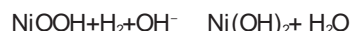
Tab.2 Capacity remain of AA alkaline batteries after high temperature storage (%)

	100 mA	500 mA	1 000 mA	1 500 mA
1.2 V	80.1	77.6	73.8	70.3

图 6 为碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池与碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池高温储存后的容量保持率之比。从图 6 中可发现碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池的高温储存性能不及碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池好,放电电流越小,放电计算截止电压越低,高温储存性能越不及碱性 Zn-MnO<sub>2</sub> 参比电池。碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 电池的储存易自放电主要是因为 NiOOH 本身在碱液中不稳定,会发生如下自分解反应<sup>[4]</sup>:



NiOOH 会与锌负极自分解产生的 H<sub>2</sub> 发生如下分解反应<sup>[4]</sup>:



而且正极中的 NiOOH 还会稀释电解液的浓度而加速自放电反应<sup>[6]</sup>。NiOOH 自放电分解不仅损失了正极活性物质,降低了容量,而且分解生成的 Ni(OH)<sub>2</sub> 质子扩散系数小<sup>[7]</sup>,导电性能差,包裹在 NiOOH 外面,增加了正极的质子扩散和电子传导阻力,使电池在大电流放电情况下的极化作用更强,更难放出电流<sup>[8]</sup>。

### 3 结论

研制的新型碱性 Zn-NiOOH / MnO<sub>2</sub> 实用一次电池具有优异的大负荷放电能力、良好的储存性能和较低的成本,特别适合数码相机及电动玩具车等使用。

#### 致谢

南孚电池公司为本研究进行了电池组装等工作,在此表示衷心的感谢!

#### 参考文献:

- [1] 高效岳,沙永香,唐琛明,等. 锌镍一次电池的研制与实效实验[J]. 电池工业, 2003, 33: 305—307.
- [2] 廖代伟,符显珠,李俊,等. 一种新型高能碱性一次电池正极材料及其正极的制备方法[P]. 中国: 200310124157.7.
- [3] 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. 30.
- [4] MUNEHISA I C. Self-discharge mechanism of sealed type nickel / metal-hydride battery[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 1904—1907.
- [5] MAO Z, WHITE R E. A mathematical model of the self-discharge of a Ni-H<sub>2</sub> battery[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138: 3354—3361.
- [6] 刘澧浦,周震涛. 羟基氧化镍的研究进展[J]. 电源技术, 2004, 28: 520—524.
- [7] 夏熙,潘仁,郭再萍. b-NiOOH 的研究(II) 电极充放电反应机理[J]. 电源技术, 2001, 25: 202—205.
- [8] WEIDNER J W, TIMMERMAN P. Effect of proton diffusion, electron conductivity, and charge-transfer resistance on nickel hydroxide discharge curves[J]. J Electro Chem Soc, 1994, 141: 346—351.