

重稀土元素对氢氧化镍电极高温性能的影响

方 庆, 谢守韞, 成 艳, 简旭宇, 朱 磊, 尉海军

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要: 研究了在覆钴球镍中低量添加重稀土元素对镍电极性能的影响。结果表明, 60 °C 时添加 1%(原子分数)重稀土的镍电极的 1 C 充放电效率比无添加剂的镍电极有所提高; 重稀土氧化物的添加对镍电极的常温高倍率放电性能有一定的负面影响; 在常温时, 重稀土氧化物的加入增大镍电极氧化-还原反应的电位差, 从而增大电极反应的不可逆性, 其中添加氧化铈与氧化镨的电极最为明显; 在 60 °C 时, 添加重稀土氧化物的镍电极的氧化峰与析氧峰区别明显, 且镍电极的氧化峰电位与析氧电位普遍负移, 还原峰电位普遍正移, 显著提高镍电极在高温下的析氧过电位以及可逆性。

关键词: 镍氢电池; 氢氧化镍电极; 重稀土元素; 高温性能; 析氧过电位

中图分类号: TG 146.4; TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0258-06

进入 21 世纪以来, 随着能源危机的加剧以及各种移动用电设备的普及, 对比能量高、循环性能好、环境污染小的化学电源有了越来越高的需求, 其中镍氢电池能够较好地满足上述要求。镍氢电池以其功率密度高、安全、环保等优点, 在动力电源领域得到十分广泛的应用。然而高温充电性能一直是制约镍氢电池应用于动力电源的重要性能之一。据文献报道^[1], 造成镍氢电池正极高温充电效率下降的主要原因是: 在高温环境下, 正极析氧过电位下降, 大部分充电电量用于析氧反应, 而充电反应受到抑制, 使得正极充电效率严重下降。因此, 提高高温充电效率的最有效措施是提高高温析氧电位, 抑制析氧副反应的发生^[2]。

从镍电极充电的副反应(析氧反应)的平衡电位公式中可以看出, 镍电极的工作温度、压力、电解液浓度都会影响析氧电位, 其中温度的影响最为明显。普通球镍在室温下的 0.2 C 比容量可达 263 mA·h/g, 随着充电环境温度的升高, 球镍的充放电效率不断下降, 70 °C 充电时其 0.2 C 放电比容量只有 115 mAh/g, 镍电极在 55, 60, 65, 70 °C 下的充电效率分别为 70.47%, 57.15%, 48.74%, 43.84%。

一直以来, 人们将氢氧化镍正极高温改性的重点都放在添加剂的研究上。常用的高温添加剂有锌、镉、钛、碱土金属以及稀土元素等^[3], 其中重稀土氧化物对高温性能的改善最为显著。稀土元素位于元素周期表中第三副族(IIIB 族), 除钪以外其他稀土元素的最

外两层电子组态基本相同, 化学性质非常相似, 电子能级、离子半径等也呈现微小及近乎连续的变化。

在 Oshitani^[4,5]的研究中表明, 稀土元素中铈、铈、镨、镨等重稀土的氧化物对镍电极高温性能的改善较为显著, 当稀土氧化物的添加量达到 3.5%(质量分数)时, 镍电极的高温充电效率将得到大幅度的提高。但由于稀土氧化物导电性差并且对镍电极没有容量贡献, 添加量过高势必造成电池容量的损失及高倍率放电性能的下降。因此, 本实验在他人研究的基础之上, 进一步考察在覆钴球镍中低量添加重稀土元素, 对镍电极性能的影响。

1 实 验

用去离子水调制含有 CMC、HPMC 等粘结剂的水溶液。分别称取摩尔比为 1:50 的稀土氧化物和氢氧化镍粉, 倒入研钵中研磨至混合均匀。用烧杯取一定量的粘结剂水溶液, 中速搅拌, 缓慢加入混合均匀的活性物质, 搅拌 1~2 h 使浆料充分混合均匀, 然后加盖静置 12~24 h。

将搅拌均匀的浆料均匀的填涂到(1.1±0.02) mm 厚的泡沫镍中, 用薄板将表面刮平, 两侧留出约 0.5 cm 宽的无浆部。将涂好的极片在 45~60 °C 下烘干, 在辊轧机上将极片厚度碾压至(0.6±0.02) mm, 并裁至 2 cm×1.5 cm, 在无浆部焊好镍带。

将做好的泡沫镍电极放在两片隔负极片之间, 正负极之间用隔膜隔开, 整体用隔膜包好, 用夹板将电

收稿日期: 2009-01-15

作者简介: 方 庆, 男, 1984 年生, 硕士生, 北京有色金属研究总院能源材料与技术研究所, 北京 100088, 电话 010-82241241, E-mail: fangqing138@sina.com

极固定,制成“三明治”式模拟电池。将三明治模拟电池浸入 6 mol/L KOH+15 g/L LiOH 电解液中静置 12-24 h,经活化后待测。

采用武汉兰电(Land)CT2001C 型电池测试系统进行恒电流充放电试验。高温性能在恒温水浴槽中进行。

(1) 0.2 C 充/放电: 0.2 C 充电 6 h, 放电至 1.0 V, 循环 3-5 次测试其常温 0.2 C 容量。(2) 1 C 充/放电: 1 C(90 mA)充电 1.2 h, 1 C 放电至 1.0 V, 测试其 1 C 充电效率。(3)高倍率测试: 0.2 C 充电 6 h, 依次以 1, 2, 3 C 率放电至 1.0 V; 5, 10 C 率放电至 0.9 V。(4) 高温测试: 将电池槽放入水浴箱中, (60±2) °C 恒温 3-5 h, 按(1)、(2)中的制度分别测试电极 60 °C 时的 0.2 C 及 1 C 充/放电性能。并与相同的充/放电倍率在室温下的放电容量进行对比, 所得数值($\eta_{0.2}(60\text{ °C})$ 、 $\eta_1(60\text{ °C})$)作为相应倍率下的高温充电效率。

采用三电极体系在电化学工作站(Par2273)上对样品进行循环伏安测试, 扫描速度 0.5 mV/s, 扫描范围 0~0.65 V。

本实验选择近些年在稀土元素对镍电极高温改性的研究中获得较好效果的钇^[6,7]、铒^[8]、铥^[4]、镱^[9]、镱^[10]等 5 种稀土元素的氧化物作为添加剂, 与无添加的镍电极进行对比。由于钇的原子序数与其他 4 种稀土元素相差较大, 氧化钇的分子量也不到其他 4 种分子量的 60%, 因此该组对比实验中稀土氧化物在镍电极中的添加以摩尔量为单位, 添加量均为 1%(原子分数, 下同)。1#: 使用商业覆钴球镍, 不添加任何导电剂及添加剂(粘合剂总量为 1%); 2~6 #: 分别在覆钴球镍中掺入 1%Y₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃。

2 结果与讨论

2.1 机械添加重稀土氧化物的镍电极不同温度下充放电性能

图 1 为添加上述 5 种稀土氧化物的镍电极分别在室温及高温下进行 0.2, 1 C 充/放电的测试曲线。其实际放电容量见表 1。从图 1a、1b 可以看出, 6 种镍电极常温时 0.2 C 的循环容量与放电电压平台基本相同; 而在 60 °C 环境下, 添加了稀土氧化物的电极的放电容量与无添加的电极相比均有不同程度的提高; 从图 1b、1d 的充电曲线中可以看出, SOC 大于 90% 以后, 无添加剂的镍电极的电压上升缓慢, 电压数值几乎不变, 而添加了重稀土氧化物的镍电极的充电后期电压仍保持上升趋势。这表明 1% 的添加量已经引起了微晶表面电性质的变化, 使析氧过电位升高, 并提高了氢氧化镍正极的充电效率。

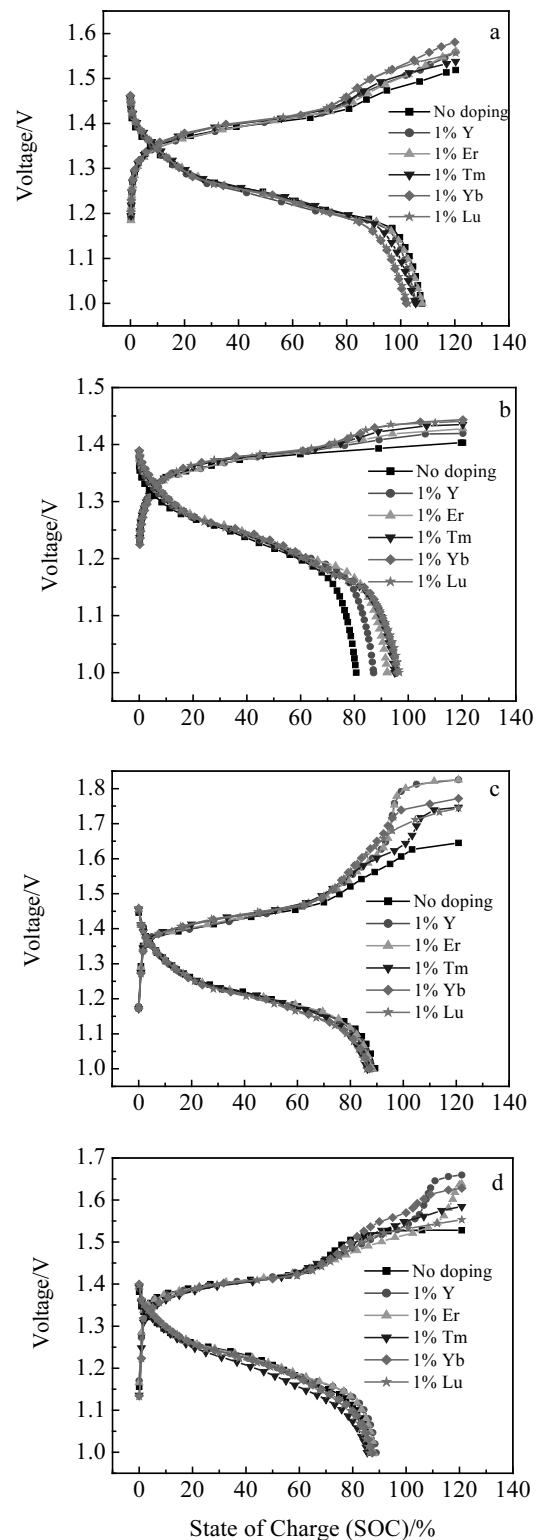


图 1 添加不同重稀土氧化物的镍电极充/放电曲线

Fig.1 Charge/discharge curves of nickel hydroxide electrodes doped with different heavy rare earth oxides: (a) 0.2 C at 25 °C, (b) 0.2 C at 60 °C, (c) 1 C at 25 °C, and (d) 1 C at 60 °C

表 1 添加不同重稀土氧化物的镍电极常温/高温环境下的放电效率

Table 1 Discharge efficiencies of nickel hydroxide electrodes doped with different heavy rare earth oxides at room/high temperatures

Charge/discharge condition	No doping	Y	Er	Tm	Yb	Lu
25 °C, 0.2 C /mA·h	96.6	95.5	96.8	95.1	92.0	92.1
60 °C, 0.2 C /mA·h	72.3	78.7	82.7	85.7	85.5	86.7
$\eta_{0.2}(60\text{ °C})/\%$	74.8	82.4	85.4	90.1	92.9	94.1
25 °C 1 C /mA·h	80.7	79.4	79.7	78.3	78.8	77.6
60 °C 1 C /mA·h	77.0	78.3	78.6	76.3	77.4	77.0
$\eta_1(60\text{ °C})/\%$	95.4	98.6	98.6	97.4	98.2	99.2

从表 1 及图 1 中的进一步对比可以看出, 高温 60 °C 下添加稀土氧化物的电极的放电容量与无添加的电极相比, 不仅实际放电容量均有所提高, 并且放电效率 $\eta_{0.2}(60\text{ °C})$ 及 $\eta_1(60\text{ °C})$ 值随原子序数的增大呈增大趋势。这是由于这些重稀土元素可以通过溶解/沉淀的过程在碱液中迁移, 在球镍颗粒内部均匀分布, 以水合氢氧化物的形式在球镍的微晶表面形成一层膜, 这层导电性很差的薄膜可以引起微晶表面电性质的变化, 在氧气析出过程中阻碍电子的传递, 导致析氧过电位的升高, 从而提高氢氧化镍正极的充电效率。

2.2 机械添加重稀土氧化物的镍电极常温下不同倍率放电性能

表 2 列出了添加各种稀土氧化物的镍电极在室温环境不同倍率时的实际放电容量。表 3 为各电极在 60 °C, 0.2 C 和 1 C 充/放电及常温 0.2~10 C 放电时的放电中值电压。图 2 为添加这 5 种稀土氧化物 1~10 C 率时对应的放电效率的对比。从表 3 及图 2 曲线的总体情况来看, 各种稀土氧化物的添加对镍电极的大电流放电性能均造成了一定的影响。室温 0.2, 1 C 放电时添加氧化钇的电极的中值电压较低, 添加铈、铥、镱元素的电极的中值电压则高于无添加的镍电极; 而高温(60 °C) 0.2, 1 C 时, 除添加氧化铥的电极的中值电压偏低外, 其余各电极均相差不大。室温 2~10 C 率放电时, 添加氧化镱的电极的中值电压值最低。同时从各电极放电效率的对比中也可以看出, 各倍率放电时, 添加氧化镱电极的放电效率与无添加的电极相差最小, 高于添加其他稀土氧化物的电极; 较低倍率(1, 2 C) 时, 添加氧化铥的电极的放电效率最低, 较高倍率(3~10 C) 时, 添加氧化镱的电极的放电效率最低。

表 2 添加不同重稀土氧化物的镍电极在不同倍率下的放电容量

Table 2 Discharge capacities of nickel hydroxide electrodes doped with different heavy rare earth oxides at various discharge rates (mA·h)

Discharge capacity/C	No doping	Y	Er	Tm	Yb	Lu
0.2	96.57	95.51	96.83	94.75	91.96	92.12
1	81.20	80.10	79.70	75.50	76.10	75.20
2	71.14	68.71	67.73	65.05	67.12	64.64
3	62.80	57.98	56.71	55.82	58.67	51.84
5	51.37	51.42	49.64	49.06	52.40	43.14
10	26.25	24.70	23.51	24.10	24.05	21.51

表 3 添加不同重稀土氧化物的镍电极在不同条件下放电时的中值电压

Table 3 Middle discharge voltages of nickel hydroxide electrodes with different heavy rare earth oxides at various discharge rate

Discharge condition/C	Middle discharge voltages/V					
	No doping	Y	Er	Tm	Yb	Lu
0.2(60 °C)	1.2353	1.2332	1.2329	1.2272	1.2293	1.2336
1(60 °C)	1.2190	1.2112	1.2156	1.1922	1.2166	1.2108
0.2	1.2368	1.2393	1.2375	1.2450	1.2486	1.2320
1	1.2049	1.1978	1.2073	1.2180	1.2130	1.2014
2	1.1758	1.1721	1.1794	1.1811	1.1809	1.1638
3	1.1437	1.1475	1.1544	1.1540	1.1511	1.1395
5	1.0703	1.0862	1.0902	1.0873	1.0811	1.0675
10	1.0453	1.0419	1.0496	1.0485	1.0459	1.0414

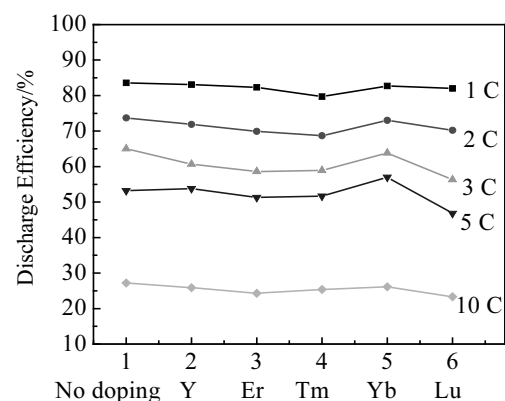


图 2 添加不同重稀土氧化物的镍电极常温 1~10 C 放电效率
Fig.2 Discharge efficiencies of nickel hydroxide electrodes doped with different heavy rare earth oxides at 1~10 C at room temperature

2.3 重稀土元素对镍电极高温循环伏安特性的影响

图3和图4分别为无添加剂的镍电极与添加不同重稀土氧化物的镍电极在常温(25 °C)和高温(60 °C)环境下的循环伏安曲线。表4为相对应的循环伏安数据。从这两组循环伏安曲线可以看出,无论是在常温还是在高温环境下,重稀土氧化物的加入都对镍电极的氧化峰电位(E_{pa})、析氧电位(E_o)、还原峰电位(E_{pc})造成了一定的影响。

在常温下镍电极的氧化峰电位与析氧电位普遍

正移,还原峰电位普遍负移,由此可以看出,重稀土氧化物的加入在提高镍电极析氧电位的同时也增大电极氧化-还原反应的峰电位差($E_{pa}-E_{pc}$),即增大了镍电极的不可逆性,与重稀土氧化物的加入对镍电极的常温放电性能有负面影响的结论是一致的。同时,在实验中可以观察到,在电位扫描过程中在电位高于析氧峰的区段,与无添加剂的电极相比,在相同的电位下添加重稀土氧化物的镍电极的气体析出量明显减少。

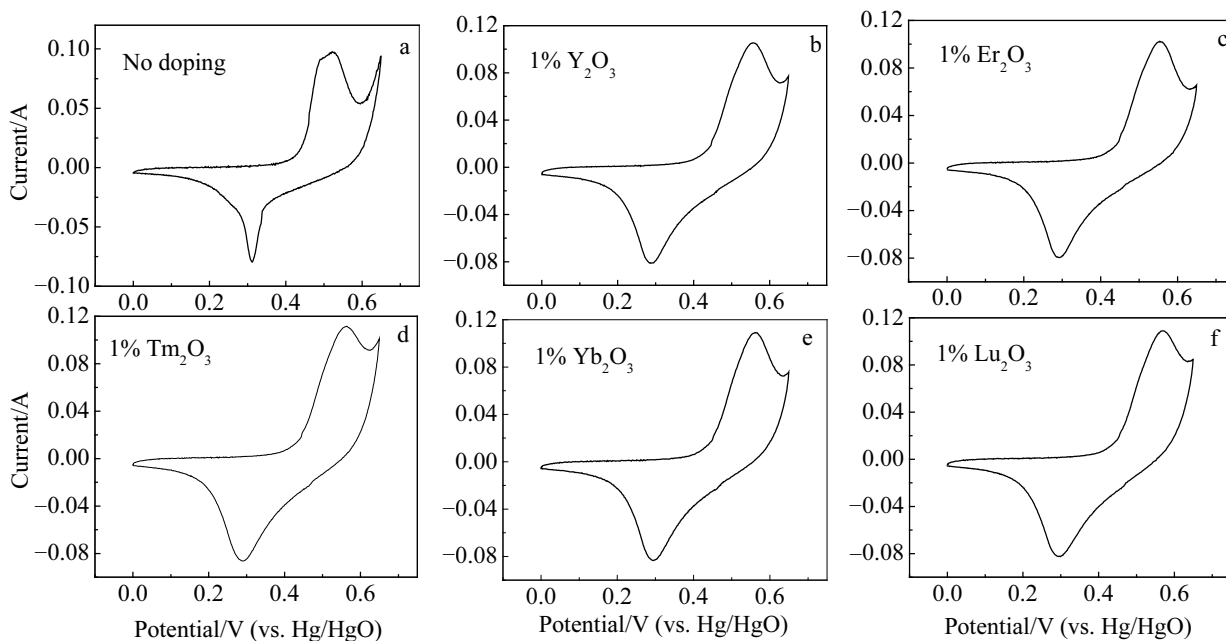


图3 添加不同重稀土氧化物的镍电极常温下的循环伏安曲线

Fig.3 CV curves of nickel hydroxide electrodes doped with different heavy rare earth oxides at room temperature (0.5 mV/s)

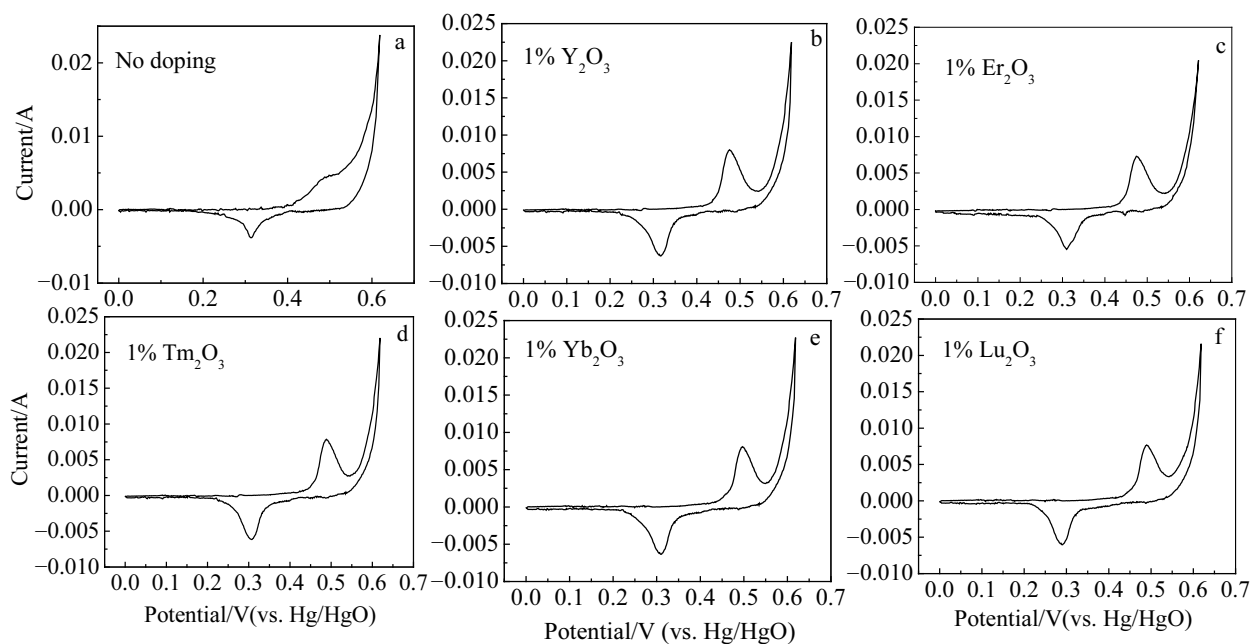


图4 添加不同重稀土氧化物的镍电极60 °C时的循环伏安曲线

Fig. 4 CV curves of nickel hydroxide electrodes doped with different heavy rare earth oxides at 60 °C

在高温(60 °C)环境下,重稀土氧化物对镍电极的影响更为明显,从图 4a 可以看出,无添加剂的镍电极在 60 °C 时氧化峰与析氧峰相连难以区分,而添加重稀土氧化物的镍电极的氧化峰与析氧峰十分明显。并且从图 3 与图 4 的对比以及表 4 中的数据可以看出,当环境温度升高,镍电极的氧化峰电位与析氧电位普遍负移,还原峰电位普遍正移,镍电极的氧化峰电位与析氧电位差值(E_o-E_{pa})以及氧化-还原反应的峰电位差值($E_{pa}-E_{pc}$)均有所减小,这也与高温下镍电极的充电电位与析氧电位下降,放电电位升高的情况相一致。

通过表 4 中的数据对比可以看出,在所选择的 5 种添加剂中氧化铈与氧化镨的添加对增大镍电极常温不可逆性的影响较大;高温(60 °C)下添加氧化钪与氧化铟的镍电极的氧化峰电位与析氧电位差值(E_o-E_{pa})较大,都达到了 67 mV;氧化-还原反应的峰电位差值($E_{pa}-E_{pc}$)较小,分别为 159 和 166 mV,即增大镍电极的析氧过电位以及提高电极可逆性。

2.4 重稀土元素对镍电极高温循环寿命的影响

图 5 是添加不同重稀土元素对镍电极循环寿命影响图。从图中可以看到,不添加重稀土元素的镍电极在 60°C 时经过 50 个 1 C 充放电循环以后,它的放电容量下降的很快,但是添加 1%重稀土元素以后,经过 50 个循环容量下降不明显,因此可以得出结论,少量重稀土元素的加入能够提高镍电极的高温循环寿命。

表 4 添加不同重稀土氧化物的镍电极的循环伏安数据

Table 4 CV data of nickel hydroxide electrodes with different heavy rare earth oxides

Temperature/°C	Additive	E_{pa}/V	E_o/V	E_{pc}/V	E_o-E_{pa}/mV	$E_{pa}-E_{pc}/mV$
25	No doping	0.522	0.595	0.312	73	210
	Y ₂ O ₃	0.556	0.630	0.287	74	269
	Er ₂ O ₃	0.554	0.632	0.293	78	261
	Tm ₂ O ₃	0.563	0.622	0.290	59	273
	Yb ₂ O ₃	0.561	0.634	0.295	73	266
	Lu ₂ O ₃	0.570	0.635	0.299	65	271
60	No doing	—	—	0.314	—	—
	Y ₂ O ₃	0.476	0.543	0.317	67	159
	Er ₂ O ₃	0.475	0.542	0.309	67	166
	Tm ₂ O ₃	0.488	0.545	0.307	57	181
	Yb ₂ O ₃	0.497	0.549	0.309	52	188
	Lu ₂ O ₃	0.490	0.542	0.290	52	200

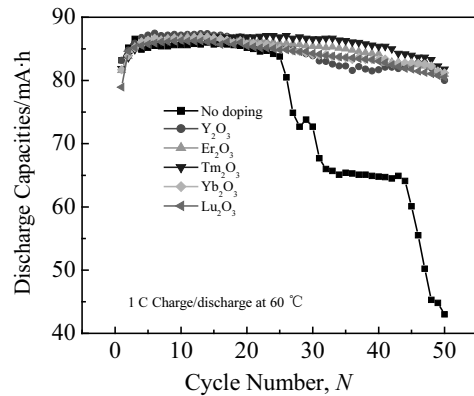


图 5 添加不同重稀土氧化物的镍电极 60 °C 时的循环寿命
Fig.5 Cycle life of the nickel electrode doped with different heavy rare earth oxides at 60 °C

3 结 论

1) 包覆 Co(III)的球镍中分别添加 1%钪、铟、铈、镨、镧等重稀土的氧化物,添加后的镍电极在高温充电后期电位有明显的升高,60 °C 时添加 1%重稀土的镍电极的 1 C 充放电效率比无添加剂的镍电极有所提高。

2) 重稀土氧化物的添加对镍电极的常温高倍率放电性能有一定的负面影响,其中添加氧化铈的电极的放电效率与无添加的电极相差最小,高于添加其他稀土氧化物的电极;低于 2 C 放电时,添加氧化铈的电极的放电效率最低,高于 3 C 放电时,添加氧化镨的电极的放电效率最低。

3)重稀土氧化物的加入使得镍电极在常温下氧化峰电位与析氧电位普遍正移,还原峰电位普遍负移,即增大镍电极氧化-还原反应的电位差,从而增大电极反应的不可逆性,其中添加氧化铈与氧化镨的电极最为明显。

4) 在高温(60 °C)环境下,无添加剂的镍电极在 60 °C 时氧化峰与析氧峰难以区分,而添加重稀土氧化物的镍电极的氧化峰与析氧峰区别明显,且镍电极的氧化峰电位与析氧电位普遍负移,还原峰电位普遍正移,镍电极的氧化峰电位与析氧电位差值以及氧化-还原反应的峰电位差值均有所减小。其中,氧化钪与氧化铟对高温下增大镍电极的析氧过电位以及提高电极可逆性等方面的影响较大。

5) 通过高温循环寿命实验,添加 1%的重稀土能够提高镍电极的高温循环寿命。

- [1] Bronoel G, Reby J. *Electrochimica Acta*[J], 1980, 25: 973
- [2] Snook G A, Duffy N W, Pandolfo A G. *J Power Sources*[J], 2007, 168: 513
- [3] Nan J M, Hou X L, Yang M J *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2006, 153(6): A1159
- [4] Oshitani M, Watada K, Shadai K *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2001, 148(1): A67
- [5] Tanaka T, Kuzuhara M, Oshitani M *et al.* *J Alloys and Compounds*[J], 2006, 408: 323
- [6] Mi X, Ye M, Yan J *et al.* *J Rare Earths*[J], 2004, 22(3): 422
- [7] Ren Hunxia(任俊霞), Zhou Zhen(周震), Yan Jie(阎杰). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2007, 23(05): 738
- [8] Yu Tao(于涛), Zhai Yuchun(翟玉春), Yan Yongheng(阎永恒) *et al.* *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2006, 30(5): 20
- [9] He X M, Wang L, Li W *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 158: 1480
- [10] Fan Xiaoguang(樊晓光), Wu Borong(吴伯荣), Zhu Lei(朱磊) *et al.* *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2007, 31(12): 81

Effects of Heavy Rare Earth Element on High-Temperature Performance of Nickel-Hydroxide Electrodes

Fang Qing, Xie Shouyun, Cheng Yan, Jian Xuyu, Zhu Lei, Yu Haijun
(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The effects of heavy rare earth oxide additives on the high temperature performance of nickel electrodes were investigated. It is found that the 1 C charge acceptance ability of the spherical Ni(OH)₂ electrode with heavy rare earth oxide additive is improved; however, the heavy rare earth oxide as additive has negative effect on the high rate discharge performance at room temperature. The cyclic voltammetry (CV) results indicate that the heavy rare earth oxide as additive can increase the overpotential of oxygen evolution at high temperatures. The oxygen evolution reaction is effectively depressed and leads to the increase of charge efficiency of Ni(OH)₂ electrode at high temperatures. Moreover, the reversibility of Ni(OH)₂ electrode is also improved at high temperatures.

Key words: Ni-H battery; nickel hydroxide electrode; heavy rare earth element; high temperature performance; overpotential of oxygen evolution

Corresponding author: Fang Qing, Candidate for Master, Energy Materials and Technology Research Institute, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China, Tel: 0086-10-82241241, E-mail:fangqing138@sina.com