

Zr-V-Ni 系儲氫合金電極自放電性質及改善研究

Study on the self-discharge characteristics of Zr-V-Ni hydrogen storage alloys(I)

計劃編號：NSC 88 - 2216 - E - 002 - 033

執行期限：87 年 8 月 1 日 至 88 年 7 月 31

主持人：陳立業 台灣大學材料科學與工程學研究所 教授

一、中文摘要

本研究主要為探討以 AB5 (MmNi_{3.55}Co_{0.71}Mn_{0.38}Al_{0.29}) 作為鎳氫電池負極時,溫度對電池自放電之影響。實驗結果顯示, AB5 電極具有約 270mAh/g 之最大電容量,在經過 HCl 適當之處理後約需 6~7Cycles 即可達到活化的效果。實驗結果發現隨著實驗溫度的增加 AB5 合金極的自放電率也隨之增加,當實驗溫度為 60℃時,電池在不到 4 天的自放電率為 100%,由實驗亦可發現隨著溫度的增加可逆性自放電會有所增加,但隨著充放電次數的增加其所佔之比例遞減,而非可逆性自放電的比例則遞增。

關鍵詞：自放電率,氫化物電極,可逆性自放電,不可逆自放電

Abstract:

The main objective of this work has been to investigate the effect of temperature on the self-discharge behavior of a Ni-MH battery using AB5(MmNi_{3.55}Co_{0.71}Mn_{0.38}Al_{0.29}) as the negative electrode. The battery has a maximum capacity of 270mAh/g, and after pickling in HCl solution, it can be fully activated on the 6th to 7th cycles. With an increase in temperature, the self-discharge rate increase accordingly. Thus if the battery was stored at 60℃, it was completely self-discharged in four days. Our work also shows that the reversible self-discharge increased with the storing temperature. However, as the number of the charge/discharge cycles increased, the irreversible self-discharge became more significant as compared with the reversible one.

Keyword: Self-discharge rate, Ni-MH electrode, Reversible self discharge, Irreversible self discharge

二、計劃緣由與目的

以儲氫合金為負極的鎳氫電池,由於具有高的能量密度,無鎳鎘電池中鎘金屬對環境所造成的污染,較少的記憶效應,較長的循環壽命,高速率放電的能力等優異的性質,使其成為極具發展潛力的二次電池[1-4]。然而相較於鎳鎘電池,鎳氫電池具有較高的自放電率,成為其實際運用上的一大缺點[5]。Iwakura[6]等人對儲氫合金電極做過研究將其自放電分為可逆(reversible)自放電及非可逆(irreversible)自放電兩種機構,可逆型自放電是和負極自發性的釋氫(hydrogen desorption)有關,而不可逆型自放電則是和負極本身的退化(degradation)有關。Wang 等人則認為正極的 NiOOH 和負極所產生的氫氣產生反應是造成鎳氫電池自放電的主要原因。Leblanc[7]及 Iwakura[8]等人發現隔離紙所產生的 ammonia 和 nitrite 間的 Shuttle 反應,是造成自放電的主因他們認為利用經過 sulfonate 處理過的隔離紙較傳統的隔離紙能夠阻擋 ammonia 的穿透而能使自放電降到一定的程度。在另一方面 Lee 等人[9,10,11]發現自放電是因儲氫合金電極平衡壓和電池內氫氣分壓有所差異所造成,且如在電池內加入一定壓力的氫氣,即可使鎳氫電池的自放電降低。

本研究以目前商用鎳氫電池所使用的 AB5 合金作為本實驗的負極材料,並以塗佈法(paste method)製成電池負極,而以由耐能公司(Nexcell corp.)所提供 Ni(OH)₂ 作為電池的正極並利用本實驗室所自行設計的電池模組以模擬真實之商用電池的真正自放電現象。

因為一般作為電動車的電池使用時,工作溫度可能高達 60~80℃,故本實驗在設計時即以 25℃,40℃,60℃作為實驗之變數,探討自放電率和溫度的關係,並且希望由自行設計之實驗中找出可逆自放電及不可逆自放電和溫度之間的關連,作為本實驗室未來改進鎳氫電池自放電研究的一個參考。

三、研究方法

將商用之 AB5 合金粉 20 克,放入 0.4N HCl 中,用磁攪拌子在轉速為 8,溫度為 25℃的情

況下攪拌 10 分鐘，將酸洗液利用抽氣過濾方式過濾，最後將所得之粉末在 150℃ 下以真空烘箱加熱 3 小時即可得到酸洗後的粉末。利用 SEM 觀察其酸洗前後的形貌。利用 ICP 將合金粉作一成分分析，以 XRD 對 AB5 合金粉做一結構上之鑑定。將酸洗完之 AB5 合金粉末及鎳粉以 1:2 的比例混合均勻，並以約 3wt% 的 PTFE 作為黏結劑將混合好之粉末均勻地塗佈在鎳網的兩面，然後利用壓機施以 155-175Mpa 的壓力，再送入真空烘箱以 150℃ 烘烤 3 小時，待溶劑全部揮發後，極片即可進行電池組裝。

極片的組裝類似三明治樣貌，兩片鎳極夾住一片合金極，極片中間以不織布(non woven cloth)做為隔離紙(seperator)。並以 30 wt% KOH+1wt%LiOH 作為電池的電解液。圖(1)為已組好電池之外觀。將組好之電池進行以下之測試：活化性質測試，最大電容量測試，自放電測試。

活化性質測試(Activation test)：開始時以較小的電容量(150mAh/g)進行充電，然後每次增加 37.5mAh/g，經數次充放電後，當電量的放電量下降至充電量的 60%時，則停止增加充電量，充電中的充放電電流均保持 15mA/g。

最大電量測試(Maximum capacity test)：測試方法和活化測試相同，只是不強制隨者充放電次數增加充電量，而是以每次充放電是否達到 80%的效率，作為是否提高電量的依據。

循環壽命測試(Cycle life test)：將以活化完之電池，以 90%之充電量進行充放電，觀察放電量和循環次數之關係。

自放電性質測試(Self discharge test)：將以活化完成之電池，充電至最大電量的 90%為其初始電量(C1)，然後將其置放於不同溫度下進行儲存，儲存的天數為 2, 4, 8, 16 天，然後將其取出並在室溫下，以與充電相同的電流進行放電，得到放電量(C2)，定義 capacity retention= $C2/C1 \times 100$ ，如此即可得到 capacity retention 和時間的變化情形。

可逆及不可逆自放電的量測(Reversible & Irreversible self discharge test)：將電池在室溫下進行活化，並測得在 60℃ 時電池的放電量，將在 60℃ 下最大放電量的 90%為本量測之初始電量(C1')，在 60℃ 下儲存 2 天後測得其放電量(C2')，然後立即在 60℃ 下進行充放電實驗，得到放電量為(C3')，定義可逆放電量為(C3' - C2')，而不可逆自放電為(C1' - C3')，如此即可以得到可逆自放電和不可逆自放電隨時間的變化情形。值得注意的是本實驗之充電均在室溫下進行，而放電則在不同的實驗溫度下進行。

以上 AB5 原粉，進行酸洗後之 AB5 粉末，以及做完循環測試及自放電測試之電極均以 SEM 觀察其表面型態。

四、結果與討論

4.1 化學成分分析及 SEM，XRD 分析

表(一)為 AB5 合金粉經過 ICP 測量後的成分結果，由此可知此 AB5 粉末為由 Ce-rich 的 mismetal 所組成。經由 XRD 實驗可知 AB5 粉末為一 CaCu5 之一結構，且由圖(2)可知酸洗對 AB5 粉末的結構並不造成改變，圖(3)為原始合金粉末的 SEM 觀察，由圖中可知原始合金粉為一具有平滑外觀且成多角不規則狀的粉末。

4.2 活化性質測試

由圖(4)可知經由 HCl 酸洗處理後合金極約在第 6 個 cycle 即可達到最大電容量，而未經過酸洗處理之原合金電極卻需要約 12-13 個 cycles 才可以達到最大電容量。根據 Imoto 等人的研究[12,13]，發現經過 HCl 處理後的合金表面會產生 Ni, Co 等元素的聚集(clustering)，且經由酸洗處理後會使得合金粉末的表面積增加，使得經過 HCl 處理過的電池能夠表現出優異的活化性質。本合金原材料及經過 HCl 處理後的 SEM 如圖(3)。由這些 SEM 照片中可以發現經過酸洗處理後的合金表面會產生均勻腐蝕的外貌，而原合金粉則為較平滑的表面。由此可知經由酸洗後可使合金的表面粗糙度增加，而在合金表面的成分及表面積的量測則有待進一步的實驗分析。

4.2 最大電量測試

圖(5)所示為此電池的最大電容量測試結果，本合金電極所能表現出之最大電容量約為 270mAh/g，和傳統的 AB5 合金極之理論電容量 250-300mAh/g[1] 相較，為一合理之電容量。

4.3 循環壽命測試

圖(6)為本電池的循環壽命測試圖，由圖可知在本實驗條件下電池的在第 16-17 cycle 時電池的 efficiency 約能保持在 80%左右，圖(7)為電池在經過 50 個 cycle 充放電後負極的 SEM，由圖中可以看出合金在經過 50 次充放電後合金呈現嚴重的脆裂(cracking)現象，而根據 Sakai[14]，Boonstra[15] 等人的研究，造成電池壽命降低的原因包括了合金極隨者充放電次數的增加使得合金吸放氫後晶格膨脹收縮劇烈，使得合金從 Ni 網上剝落而無法再吸放氫，另外一個原因為合金隨者充放電次數的增加而氫化，使其吸放氫的能力下降，而由 SEM 的圖片觀察可知本合金在碎化後露出新鮮(fresh)的表面，根據 Bittner 及 Quinzio[16] 的研究，金屬(metal)的活性(activity)高於金屬氫化物(metal hydride)的活性，而容易被 H₂O 所氧化，故這些新鮮的表面在放電後變成金屬，在和電解液接觸後便容易被 KOH 所氧化。而造成本實驗電池退化(degradation)的原因還有待

進一步的研究。

4.4 自放電，可逆及不可逆性質測試

圖(8)為本電池在不同溫度下的自放電率。由圖可知隨著溫度的增加電池的自放電率亦隨之增加。而圖(9)為在 60℃下的可逆及不可逆自放電的量測，在 60℃下可逆自放電約為 60mAh/g 左右而不可逆自放電則為 15~20mAh/g 左右。由此兩個實驗我們可以推論，溫度越高電池的可逆自放電及不可逆自放電就越大，但隨著時間的增加，可逆自放電會保持在一定的範圍內，而不可逆自放電則會呈現大幅度的上升。圖(10)為在不同溫度下經過 16 天儲存後極片的 SEM，由圖中亦可以看出隨者溫度的增加合金的微裂痕(microcrack)亦隨之增多且變大。可能因為隨升高溫度，氫化物的平台壓(plateau pressure)亦隨之增高，使得氫化物變成儲氫合金的驅動力增加，造成氫原子從合金中擴散(diffusion)更加快速使得合金因此而產生裂痕來加速氫原子的釋放。

五. 結論

- 1. 經由 HCl 酸洗處理後對本合金電極的活化性質有明顯的改進，此現象可能為 Ni,Co 等催化性元素(catalytic elements)在表面聚集的結果。
- 2. 本合金電極在經由多次的充放電後會使合金產生裂痕使其產生新鮮的表面而造成合金氧化造成電池的退化。
- 3. 隨者溫度的上升，電池的自放電率會提高。剛開始時可逆自放電佔較大的比例，但隨者實驗時間的增加不可逆自放電的比例會提高，這可作為改進鎳氫電池自放電的一個參考。

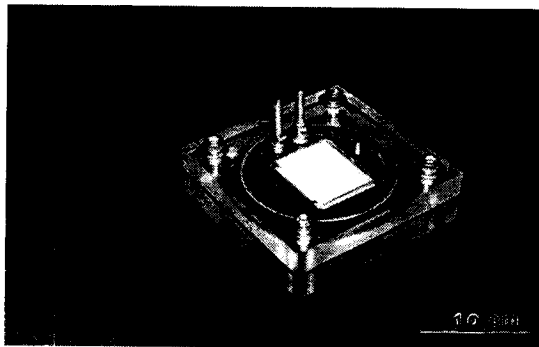
參考文獻

1. J. J. G. Willems, K. H. J. Bushow, J. Less-Common Met., 129 (1987) 13
2. J. J. G. Willems, PhilipsTech. Rev., 43 (1986) 22
3. Y. Q. Lei, Z. P. Li, C. P. Chen, J. Wu, Q. D. Wang, J. Less-Common Met., 172-174 (1991) 1175
4. T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, A. Kato, H. Ishikawa, J. Less-Common Met., 172-174 (1991) 1175
5. T. Sakai, T. Hazama, K. Oguro, C. Iwakura, H. Yoneyama, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 558
6. C. C. Iwakura, Y. Kajiya, H. Yoneyama, T. Sakai, K. Oguro, H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 134 (1989) 1351
7. P. Leblanc, P. Blanchard, S. senyarich, J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 844

8. M. Ikoma, Y. Hoshina, C. Iwakura, J. Electrochem Soc. 143 (1996) 1904
9. J. H. Lee, K. Y. Lee, J. Y. Lee, J. Alloys Comp., 232 (1996) 197
10. J. H. Lee, K. Y. Lee, S. M. Lee, J. Y. Lee, J. Alloys Comp., 221 (1995) 174
11. G. Y. Jang, J. H. Jung, D. M. Kim, J. S. Yu, J. Y. Lee, J. alloys Comp., 268 (1998) 290
12. T. Imoto, K. Kayo, N. Higashiyama, M. Kimoto, Y. Itch, J. Alloys Comp., 282 (1999) 274
13. T. Imoto, K. Kayo, N. Higashiyama, M. Kimoto, Y. Itch, K. Nishio, J. Alloys Comp., 285 (1999) 272
14. T. Sakai, C. Iwakura, J. Less-Common Met., 161 (1990) 193
15. A. H. Boonstra, G. J. H. Lippits, T. N. M. Bernads, J. Less-Common Met., 155 (1989) 119
16. H. F. Bittner and M. V. Quinzio, in "Proceedings of 20th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference," Vol. 1, p. 1-158, Society of Automotive Engineering, Inc., Warrendale, PA(1985)

元素	Ni	La	Al	Ce	Co	Fe	Mn	Nd	Pr
含量 (wt%)	Bal.	9.90	1.95	15.2	10.1	0.18	4.99	4.93	1.52

表（一）AB5 合金粉末的 ICP 分析



圖（1）組裝完成電池之外觀

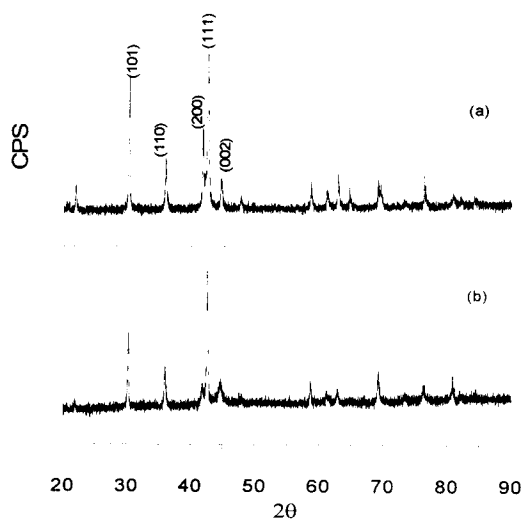
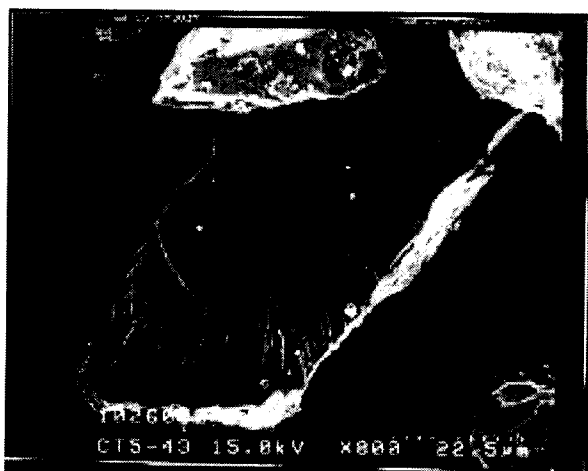
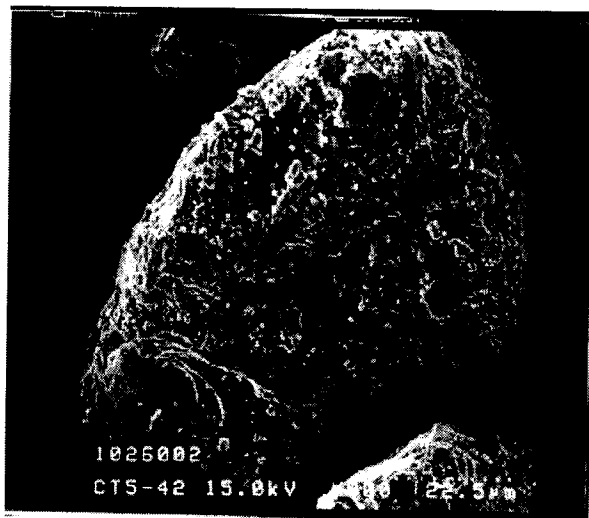


圖 (2) 酸洗前後 AB5 粉末之 XRD
(a)為原合金粉的 XRD
(b)為酸洗後合金粉的 XRD



(a)



(b)

圖 (3) 酸洗前後之 AB5 粉末 SEM
(a) 原合金粉之 SEM
(b) 酸洗後合金之 SEM

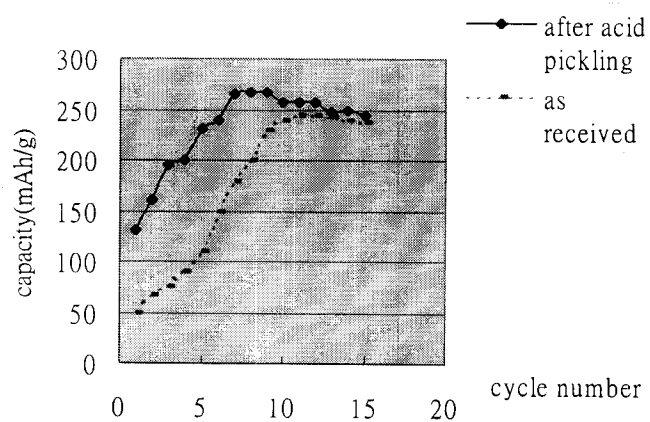


圖 (4) 電池酸洗前後之活化曲線

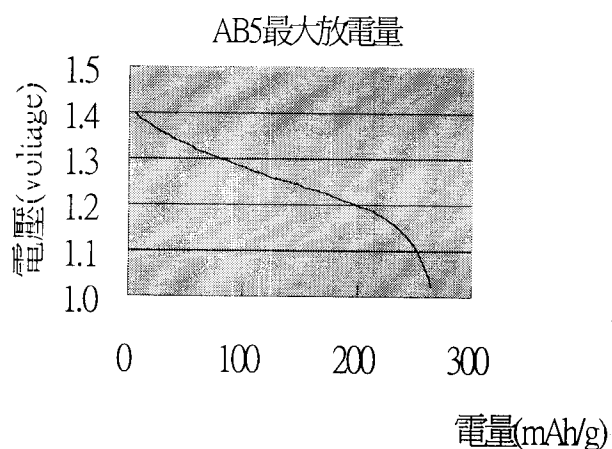


圖 (5) 電池之最大電容量(maximum capacity)

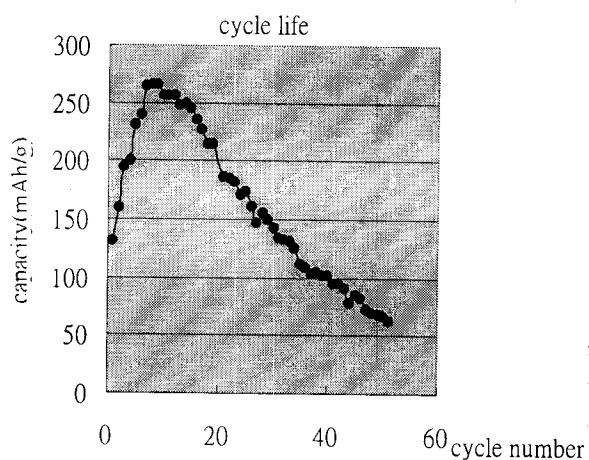
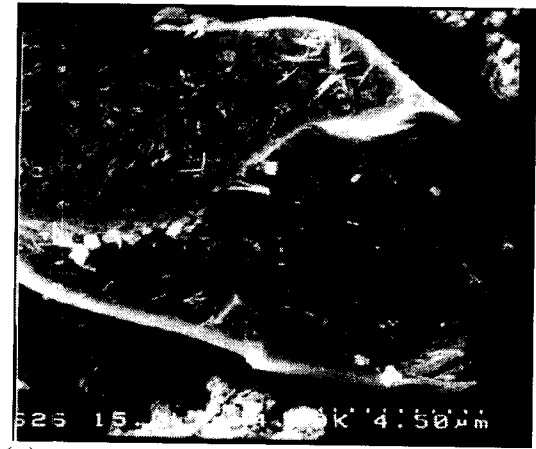


圖 (6) 電池之循環壽命曲線(cycle life curve)



圖 (7) 退化(degradation)合金極的 SEM



(a)

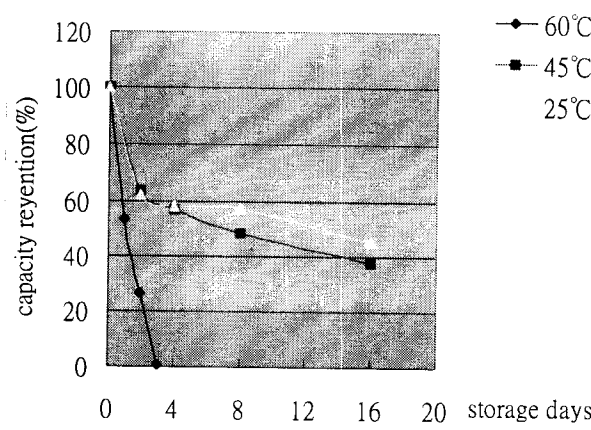
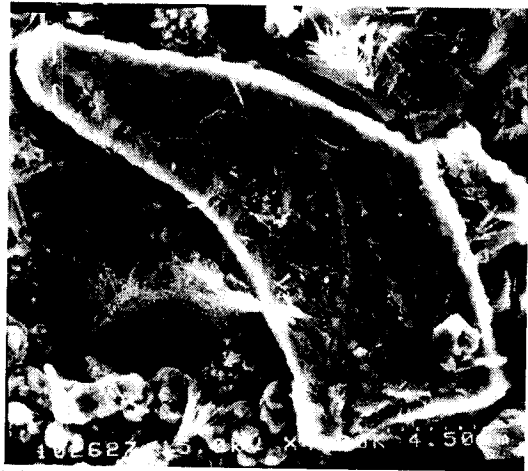


圖 (8) 電池在不同溫度下的自放電率



(b)

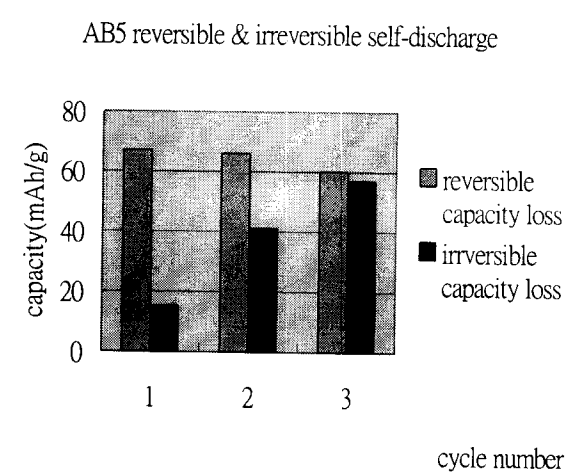


圖 (9) 電池在 60°C 時的可逆自放電及不可逆自放電曲線



(c)

圖 (10) 合金極在不同溫度下經過 16 天儲存 後的 SEM (a)25°C (b)40°C (c)60°C