

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 90-2216-E-002-039

鈮添加量對鈦-鋯基儲氫合金電極性質的影響研究

The effect of Vanadium addition on Zr-Ti based hydrogen storage alloys

執行期限：90/08/01~91/07/31

主持人：陳立業教授

一.摘要

本實驗室早期研究中發現，在鈦-鋯基合金中添加鈮，會使材料的吸放氫量增加及放電量超過 300mAh/g。本研究計畫之目的，就是探討鈮在鈦-鋯基合金中的角色，了解其提升電容量的機構。故針對不同鈮添加量做出研究，找出最佳的鈮添加量。研究發現，活化速率及最大電容量會隨著鈮含量增加而增加，在高速率放電方面，添加鈮亦有良好的結果，在循環壽命方面，由於添加鈮元素後，相對減少了鉻元素的含量，而鉻元素具有提高循環壽命的功效，故提高了鈮含量就相對降低了循環壽命。

關鍵字：鎳氫電池、鈮、電容量、晶體結構

Abstract

Some preliminary work on the effect of vanadium on AB_2 Ti-Zr based alloy has been preformed. It was found that with an V addition, the alloy can absorb more hydrogen as compared with that without V. The electric capacity was improved to over 300 mAh/g. The objective of this project is to study the effects and mechanism of V on the capacity improvement. A series of Ti-Zr based alloys with different V contents was produced, and the crystal structure, microstructure etc. have been studied. It was found that the activating rate, discharge capacity increased as vanadium. It also increased the high rate capability. But it decreased the cycle life because of decreasing chromium.

Keywords: Nickel-metal hydride battery、

Vanadium、Capacity、Crystal structure

二.源由與目的

儲氫合金以成分區分為兩大類— AB_5 及 AB_2 ， AB_5 系之能量密度較低，但電性穩定，目前是商用儲氫合金主流。為配合大電力系統的需求(如電動車電源)，高能量密度的 AB_2 較有發展潛力。在合金成分之添加研究中，添加鈮[1]的效果為(1)增加電容量(2)增加儲氫能力(3)溶解在電解液中能增加電容量及高速放電能力，如果增加鈮含量，而相對減少了錳及鉻，是否反對吸放氫平台壓，或耐充放電性、高放電率等有不良的影響？另外，鈮增加鈦-鋯合金充放電容量之機構，亦頗值得了解。本計畫的研究目的，即在經由不同鈮含量的添加於 AB_2 系鈦-鋯合金，從熱力學、動力學方向研究其吸放氫及充放電機制，進而探討鈮在電池充放電中的角色。

三.實驗方法

先以想製備的合金計量比換算成組成百分比，再將清洗後的純元素稱取適當重量，為了使製備的合金符合計量比，熔煉過程中易揮發的元素（錳、鉻、鈮）需多添加正常量的 5~10%，以電弧熔煉法製成四種不同鈮含量的 AB_2 合金(代號分別為 S、L、A、I)，酸洗表面後封管並在 1050 °C 下熱處理 48 小時以達到均質化，然後以循環吸放氫的方式粉化，過篩 270 # mesh (53 μ m)，進行粒徑分析、化學組成分析(見 Table1)，利用塗佈法(paste method)製成電極後進行活化性質、高速率放電、交流阻抗及循環伏安等電性量測、SEM/EDS 等分析。

	Ti	Zr	Mn	Cr	Ni	V
S alloy	13.9	23.3	20.4	20.5	19.3	-
A alloy	14.2	24.7	21.4	17.4	19.6	2.8
L alloy	14.3	24.8	20.8	14.2	19.8	5.6
I alloy	14.3	24.9	21.4	11.6	19.6	8.5

Table1 四種合金的化學組成 (wt%)

四.結果與討論

(一)不同鈮含量合金電極的基本電性

Fig.1 為不同鈮含量的合金電極活化曲線圖，為了方便說明以代號代表這四種合金，S alloy： $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.7}\text{Ni}_{0.6}$ ，A alloy： $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.6}\text{Ni}_{0.6}\text{V}_{0.1}$ ，L alloy： $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.6}\text{V}_{0.2}$ ，I alloy： $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{V}_{0.3}$ ，由圖中可知 A、L、I alloy 皆須要約 3~4 個循環才能活化完成，而 S alloy 則需要 5~6 個循環才活化，可見鈮元素對於合金的活化有一定程度的幫助，這可能是由於加入鈮的合金在充放電的過程中部分溶出到電解液中，而鈮在電解液中具有催化的效果，故使合金的活化速率增加。而 S alloy 電量只有約 100mAh/g，加入計量比 0.1 的鈮 (A alloy) 時電量大幅提昇至 240mAh/g，隨著鈮含量的增加，合金電極的放電量也隨之上升，添加到計量比 0.3 (I alloy) 時甚至可達 350mAh/g，這個結果與文獻[1]中添加鈮的效果相同。

Fig.2 為不同鈮含量的合金電極的放電電壓對電容量曲線，可看出 S alloy 放電電壓低於 1.2V 時電壓就快速下降，以致於電量只有 100mAh/g，而加入鈮的合金電壓較為穩定，因此其電量有所提升。根據 Yang[1]等人對於鈳基儲氫合金電極的研究發現，在合金中添加鈮會使放電量增加，此結果與本研究相同，因為鈮屬於吸氫元素，故添加後能使提高電容量。

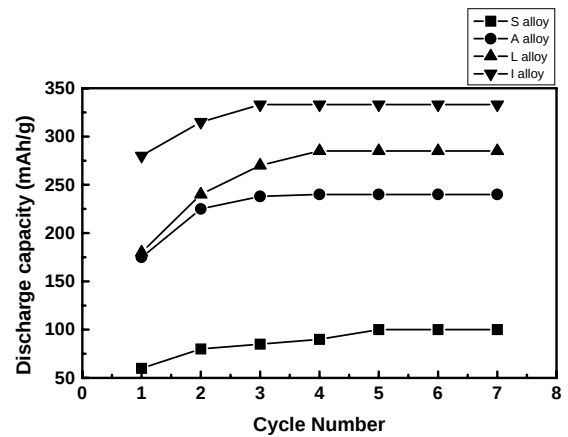


Fig.1 不同鈮含量的合金電極活化曲線

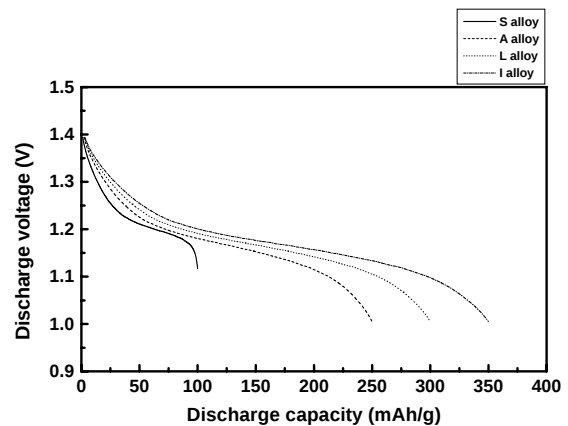


Fig.2 不同鈮含量的合金電極放電曲線

Fig.3 為活化後的合金電極表面形貌，由圖中可見合金表面在經過測試後，相對於原始合金之光滑表面有不同型態的析出物產生，其中團狀析出物應該是經充放電反應後的腐蝕生成物，Fig.4 (a) (b) 分別為析出物及合金粉末表面的 EDS 分析圖，我們發現團狀物的鎳含量特別高，所以應為富鎳區，且其均勻地分佈在合金表面，而合金粉末表面的成分分析則與原始合金差不多，故裸露出的合金粉末可能是為參與充放電反應者，一般來說合金表面出現富鎳區可使電容量上升，因為鎳具有催化效果，可幫助合金電極在充放電時快速反應。

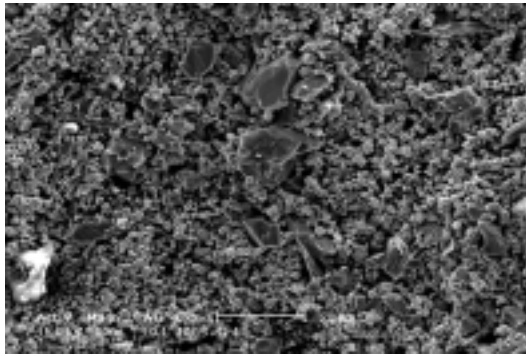
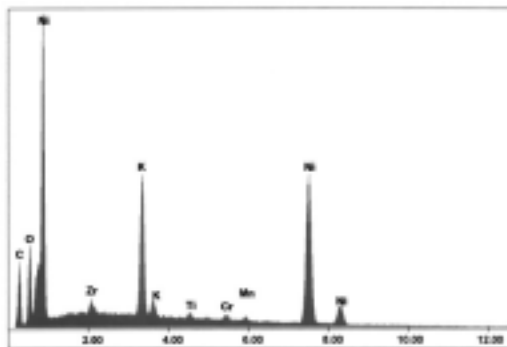
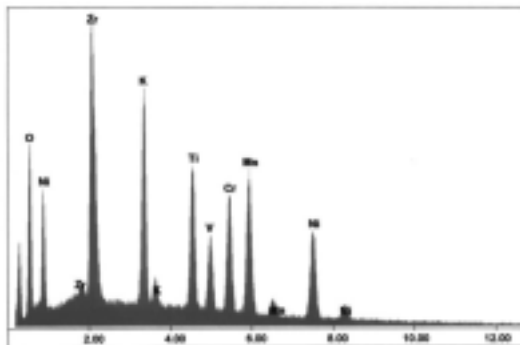


Fig.3 活化後的合金電極表面形貌



(a)



(b)

Fig.4 活化後 L alloy 電極的 EDS 分析
(a) 團狀析出物
(b) 合金粉末表面

(二) 不同鈳含量合金電極的高速率放電力

鎳氫電池除了提升電容量外，有效提升其

高速率放電力以符合電動車的高功率需求亦是重要的課題。一般來說，隨著放電速率的增加，放電效率會降低，而在本研究中亦有相同結果，本研究採用連續式高速率放電，Fig.5 為不同鈳含量的合金電極高速率放電曲線，其中 S alloy 的表現最差，當放電速率達 3C 時，效率只剩不到 40%，而添加了鈳元素的電極則表現較佳，如 A、L、I alloy 都有約 40% 的效率，這表示鈳在電極的高速率放電上有相當的貢獻。且當添加量達計量比 0.2 時，其對高速率放電力的改善程度就很有有限，故 L 及 I alloy 的表現相差不遠，這也與文獻中[2]的結果相符合，因為添加的鈳會在充放電反應的過程中溶出到電解液中，而有催化的效果，故能使高速率放電力升高。

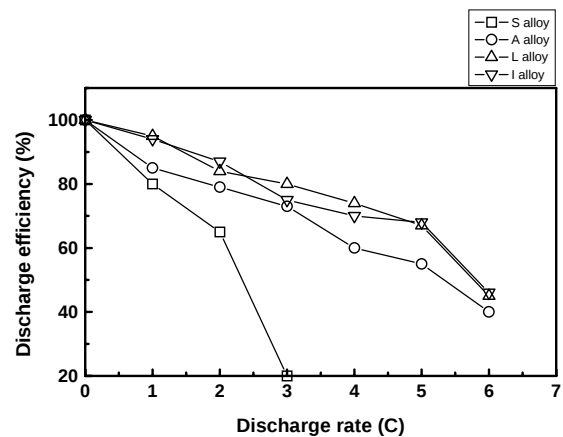


Fig.5 不同鈳含量的合金電極高速率放電曲線

(三) 不同鈳含量合金電極的循環壽命

Fig.6 為四種合金電極在 25℃ 下，以 0.2C 反覆充放電 50 次的循環次數與放電電容量關係圖，由圖可看出，S alloy 經過 50 次循環充放電後，電容量低於 50mAh/g，而加入鈳元素的合金電極經過循環充放電後衰減較快，這可能是因為原本在此六元合金中增加循環壽命[2]的元素：鉻，在添加鈳元素時相對減少。而這可由電解液改質的方法來改善，在電解液中事先添加飽和的鉻元素，在

充放電的過程中就可抑制合金電極的鉻溶出，進而達到增加循環壽命的功效。

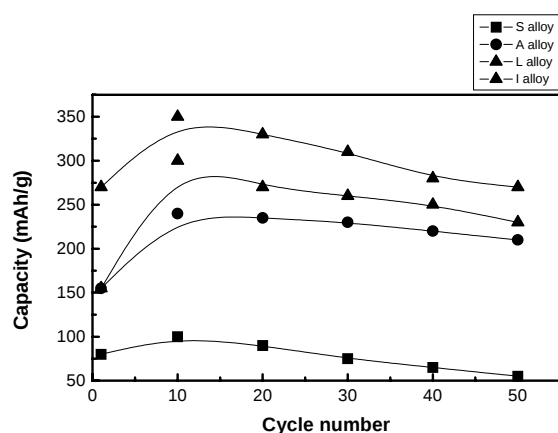


Fig.6 不同鈮含量合金電極的循環壽命曲線

五.結論

本研究製備四種不同鈮含量的鋳鈦基儲氫合金 (S、A、L、I alloy)，在 1050 °C 下封管熱處理 48 小時，再經吸放氫粉碎，並進行各種電性測試。

研究發現，活化速率及最大電容量會隨著鈮含量增加而增加，如 S alloy (鈮含量為零) 只有約 100mAh/g，而加入鈮後電量就有大幅上升，A alloy 電量達 240mAh/g，鈮含量最高的 I alloy 電量可達 350mAh/g，其原因有二：一.鈮是一個吸氫元素，故能提升電量；二.鈮在充放電過程中溶出到電解液中，而鈮有催化電化學反應的效果。在高速率放電方面，添加鈮亦有良好的結果，但當添加的計量比達 0.2 以上，鈮對高速率放電的貢獻程度就降低了。

在循環壽命方面，由於添加鈮元素後，相對減少了鉻元素的含量。而鉻元素具有提高循環壽命的功效，故提高了鈮含量就相對降低了循環壽命，而這可由電解液改質的方式改善，在電解液中事先添加飽和的鉻元素，就可增加循環壽命。

六.參考文獻

1. X. G. Yang, Y. Q. Lei, W. K. Zhang, G. M. Zhu, Q. D. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* 243 (1996) 151.
2. S. F. Lee, Y. Y. Wang, *Journal of Power Sources*, 66 (1997) 165.