

一.摘要

本研究主要研究燒結對合金性質的影響。燒結溫度為 400℃、600℃、800℃，燒結時間一小時，結果顯示合金隨燒結溫度增加放電量亦增加，表示燒結溫度上升使合金粉之間結合性增加，提升強度，因此有較佳的高速率放電能力，另一部份研究燒結對無電鍍鎳粉末的影響，合無電鍍鎳磷與複合鎳鎳，顯示 600℃ 時複合鎳鎳可提高合金的高速率放電能力。

關鍵字：鎳氫電池、燒結、高速率放電

Abstract

The effect of sintering on hydrogen storage alloy has been investigated. The powder was sintered at different temperatures(400℃、600℃、800℃)and for one hour. It was found that an increase in sintering temperature enhanced the bridging of the powder, resulting in a better high-rate capability. The other part of study has been to study the effect of different electroless nickel plating on the charging/discharging behavior of the sintered electrodes. Two types of coatings, namely electroless nickel plating and duplex coating, have been preformed on the powder before sintering. Specimens sintered at 600℃ was shown to have a high-rate capability.

Keywords: Nickel-metal hydride battery、Sinter、High-rate capability

二.源由與目的

儲氫合金以成分區分為兩大類—AB₅ 及 AB₂，AB₅ 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 AB₂ 較有發展潛力。燒結法不使用黏結劑，僅靠壓力與溫度讓粉末結合，故內阻低而强度高，適合大電流放電，然而設備成本高。以無電鍍鎳而言，合金鎳鎳磷可增加活化速度，鎳純鎳者雖活化速度較慢，但較原合金與鎳鎳磷合金有較佳的高速率放電能力，但鎳層燒結後是否仍具此特性，本研究亦探討無電鍍鎳後燒結對合金性質的影響。

實驗方法

電弧熔煉成的合金(成分為 Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.2}Mn_{0.7}Cr_{0.5}Ni_{0.6})經循環吸放氫粉化，合金粉進行兩種處合鎳鎳，加壓後燒結，燒結前通入 1atm 氫氣後維持一分鐘，然後抽至真空，在略微正壓之氫氣下進行，爐溫為 400℃、600℃ (Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.2}Mn_{0.7}Cr_{0.5}Ni_{0.6} 合金的鎳層粒子細化前的溫度)、800℃ (Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.2}Mn_{0.7}Cr_{0.5}Ni_{0.6} 合金的鎳層粒子細化後的溫度)(1)，燒結一小時後爐冷，探討鎳層燒結對合金性質的影響，再進行充放電性質量測、SEM/EDS、EPMA、XRD 等分析。

結果與討論

(一)燒結前粉末的表面型態

Fig.1 為原始合金粉的 SEM 圖，由於粉末是鑄錠經反覆吸放氫碎化而得，因此表面有許多微裂縫，Fig.2 為粉末經酸洗後的 SEM 圖，可看出經酸洗後，表面產生許多孔洞，這有助於後續的鎳鎳層緊密被覆。Fig.3 為無電鍍鎳磷後的粉末外觀，鎳是一顆一顆地在合金表面沈積，由於鹼性鎳液直接鎳在合金表面的被覆效果不佳，故利用複合鎳鎳來改

善，首先將合金粉末先置於含氫氟酸的鎳磷鍍液，使表面的氧化層不易生長，且提供自催化表面，再將預鍍過的合金粉進行鹼性鍍液的無電鍍鎳，此時鍍鎳層被覆均勻（見 Fig.4）。

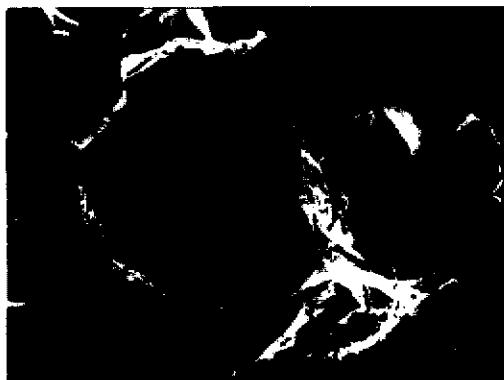


Fig.1 原始合金粉的表面型態



Fig.2 粉末經酸洗的表面型態

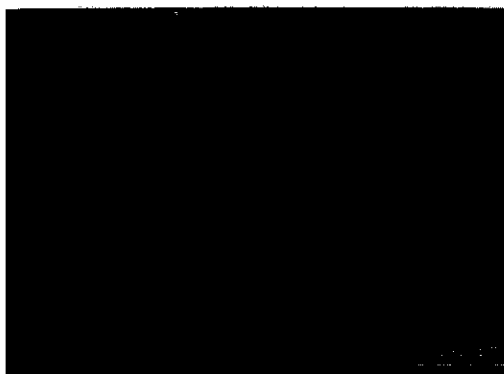


Fig.3 無電鍍鎳後的粉末外觀



Fig.4 複合鍍鎳後的粉末外觀

（二）溫度對合金微結構的影響

原始合金粉經燒結後外觀並無太大改變，做 X 光繞射分析（見 Fig.5），合金仍維持 C14 結構，無電鍍鎳磷合金燒結後原本一顆一顆的鎳在表面分佈更為均勻，Fig.6 為其 X 光繞射分析圖，無電鍍鎳磷合金燒結前由 XRD 分析並無純鎳被覆，於 400°C 燒結一小時後，出現鎳的繞射峰，但燒結溫度大於 600°C，並沒有純鎳的繞射峰，應是表層的鎳因高溫向合金內部擴散，使表面組成改變。複合鍍鎳者與鍍鎳磷合金相同，鍍層經熱處理後變的平整，Fig.7 為複合鍍鎳合金於不同燒結溫度的 XRD 圖，燒結前可明顯看出 Ni(111)、Ni(200)、Ni(220)的繞射峰，顯示合金最外層為純鎳被覆，400°C 時仍可見純鎳的繞射峰，但燒結溫度大於 600°C 時與鍍鎳磷合金相同，表層的鎳因高溫向合金內部擴散，使表面組成改變。

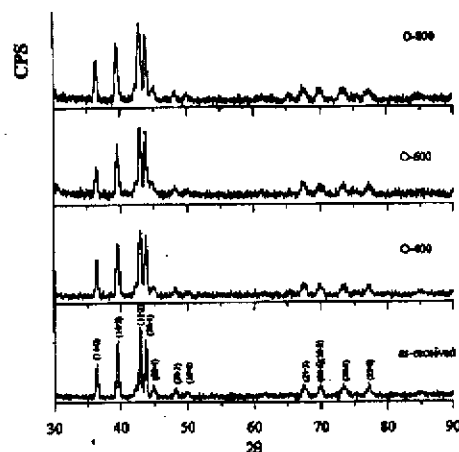


Fig.3 無電鍍鎳後的粉末外觀

Fig.5 原始合金粉經 400°C (O-400)、600°C (O-600)、800°C (O-800) 熱處理之 X 光繞射分析圖

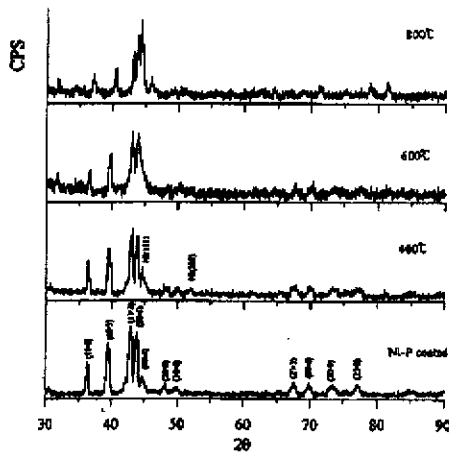


Fig.6 鍍鎳磷合金粉經 400°C (O-400)、600°C (O-600)、800°C (O-800) 熱處理之 X 光繞射分析圖

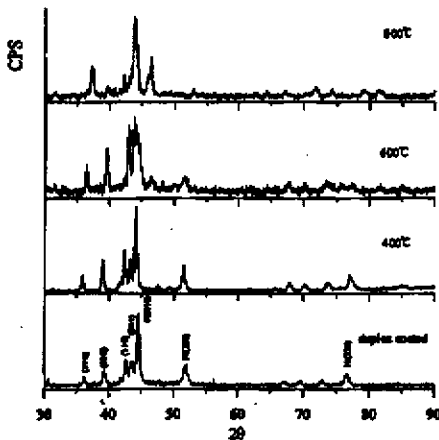


Fig.7 複合鍍鎳合金粉經 400°C (O-400)、600°C (O-600)、800°C (O-800) 熱處理之 X 光繞射分析圖

(三)原合金粉燒結

Fig.8 為原合金粉於不同燒結溫度的放電曲線，400°C 時放電量最低，且初始放電時電壓降較大，顯示電池內阻大，原因為燒結溫

度太低，由於合金組成是一些金屬間化合物，質脆且硬，且粉末不規則，所以加壓後粉末間仍有許多縫隙，且燒結後只有加壓的機械鍵結，而無燒結形成的化學鍵結，造成內阻過大，放電性差。

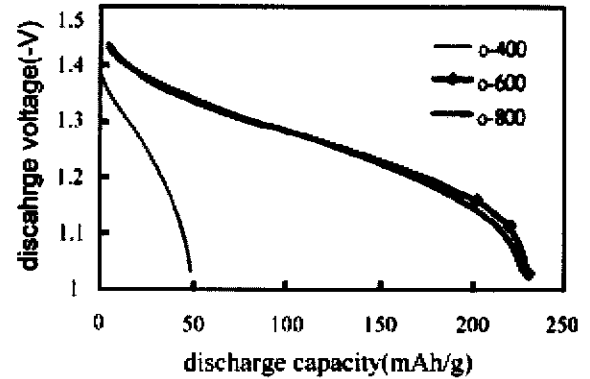


Fig.8 原始合金之放電曲線

(O-400): 400°C 燒結

(O-600): 600°C 燒結

(O-800): 800°C 燒結

(四)無電鍍鎳磷後燒結對合金影響

Fig.9 顯示 400°C 時，無電鍍鎳磷或複合鍍鎳者放電量均增加，且初始電壓降均較小由前面的結果可知，400°C 時表面組成變化不大，因此富鎳的表面可成為集電器，故放電量增加。由不同鍍鎳處理於 400°C 時的活化曲線來看，而在 600°C 也有相同結果，無電鍍鎳磷者活化速率最快，複合鍍鎳合金放電量雖較大，但其活化速率為無電鍍鎳磷者的一倍，由 Jenq 的結果顯示(2)，合金鍍鎳磷後活化速率增加，而氧化層存在成為氫擴散的障礙，所以氫欲進入複合鍍鎳合金產生吸放氫反應，必須經過純鎳、氧化層、鎳磷層，最後再進入合金，所以反應較慢，Fig.10 顯示 600°C 時不同鍍鎳處理對合金影響，無電鍍鎳者放電量較原合金低，因合金表面的鎳擴散造成表面組成改變，而 800°C 燒結溫度更高，致使合金產生其他不利吸氫的相，故

電量大幅降低。

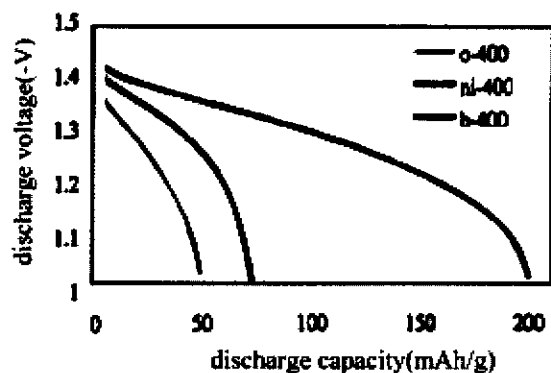


Fig.9 原始合金與不同鍍鎳處理合金之放電曲線

(O-400): 400°C 燒結

(Ni-400): 鍍鎳磷合金 400°C 燒結

(b-400): 複合鍍鎳合金 400°C 燒結

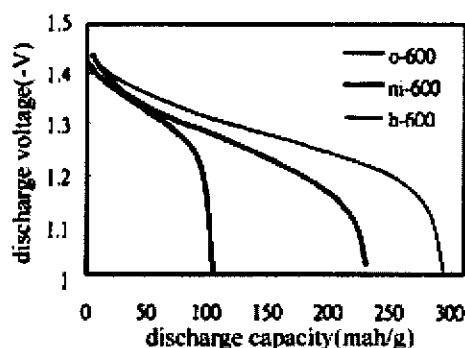


Fig.10 原始合金與不同鍍鎳處理合金之放電曲線

(O-600): 600°C 燒結

(Ni-600): 鍍鎳磷合金 600°C 燒結

(b-600): 複合鍍鎳合金 600°C 燒結

(五) 高速率放電對於燒結電極電化學性質影響

實驗發現原始合金隨放電電流增加，放電量急速下降，不具高速率放電能力，Chen et al.(3) 將合金置於 1MKF 與 0.02MK₂H₂PO₂ 的溶液中，使合金電阻下降，故能承受高速率放電，Fig.11 為原合金、酸洗活合金、複合鍍鎳合金之高速率放電曲線，此時複合鍍鎳合金有最佳的大電流放電能力，由於粉

末表面鍍鎳，粉末成形性佳，故燒結後粉末間的連結性優於原合金，因此證實表面鍍鎳可提升高速率放電能力。

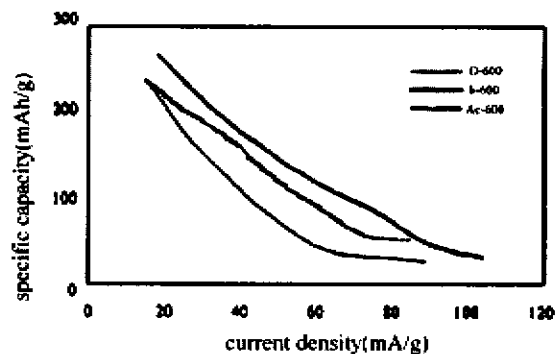


Fig.11 原合金、酸洗活合金、複合鍍鎳合金之高速率放電曲線

結論

本研究用成分為 $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.7}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.6}$ 的儲氫合金，合金粉進行兩種處理無合電鍍 600°C 時複合鍍鎳者有最大的電容量為 295mAh/g，升至 800°C 時，兩種合金放電量均下降，複合鍍鎳為 180 mAh/g，鍍鎳磷者衰退更多，只有 50 mAh/g，此因表面的鎳在高溫下擴散，改變合金表面組成，降低了放電量，顯示鍍鎳合金不適合 800°C 燒結，由高速率放電曲線可知複合鍍鎳 600°C 燒結者因合金結合性增加而提升了高速率放電能力。亦可知 600°C 是較佳的燒結溫度。

參考文獻

1. 莊惠真，鈦鎢系儲氫合金之微結構及其儲氫性質研究，台灣大學材料科學與工程學研究博士論文
2. S. N. Jenq, H. W. Yang, Y. Y. Wang, C. C. Wan, Journal of Power Sources 57 (1995) 111-118.
3. J. Chen, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H. K. Liu, Journal of Alloys and Compounds 265 (1998) 281-285