

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告
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 properties of Zr-V-Ni-based hydrogen storage alloy electrode

計畫編號: NSC 89-2218-E-002-068

執行期限: 89 年 08 月 01 日至 90 年 07 月 31 日

計畫主持人: 陳立業

一、摘要

本計畫共分三期，前兩期主在探討 Zr-V-Ni 系儲氫合金電極之自放電性質。為更加瞭解儲氫合金的自放電機構，本期探討 Mm-based AB₅ 型儲氫合金電極之自放電性質及改善方法，以資比較。實驗共分為兩部分，一為電解液中添加 Al 金屬粉末；另一為對合金粉末分別以不同電解液成份做熱鹼處理。結果發現電解液添加 2wt%Al，會於電極表面形成 Misch metal 的氫氧化物，抑制電極中的 Al 溶出，對合金在高溫之自放電有顯著之改善；而熱鹼處理在電極表面產生大量的腐蝕產物，導致自放電情形更加嚴重。

關鍵詞: 自放電、鎳氫電池、熱鹼處理

Abstract

There are three parts in this program. The last two parts have been devoted to the study of the self-discharge mechanism of the Zr-V-Ni-based hydrogen storage alloy electrode. In order to compare with these results, the self-discharge mechanisms of Mm-based AB₅-type hydrogen storage alloy electrode have been studied in this work. The study consisted of two parts: Al powders addition to the electrolyte, and hot alkaline treatment on the alloy powders. The result reveals that by adding 2 wt% of Al powders in the electrolyte, the self-discharge rate at high temperature was decreased because of the forming of Misch metal hydroxide. Corrosion formed after hot alkaline treatment was found to increase the self-discharge rate.

Keywords: Self-discharge rate, Ni-MH battery, Hot alkaline treatment

二、源由與目的

儲氫合金根據成份的不同可以分為 AB₂、AB₅、AB、AB₃、A₂B₇ 及 Mg-based 等 [1]。而以儲氫合金作為負極之鎳氫電池相較於鎳鎘電池而言具有約 4-9% per day 的較高自放電率 (High self-discharge rate) [2]。前兩期的研究發現，Zr-V-Ni 系 AB₂ 型儲氫合金電極在 25⁰C 及 60⁰C 進行階段式自放電時，其可逆式自放電部份變化不大，而在 60⁰C 時之不可逆自放電則有遞增之情形；在進行連續式自放電時，發現其 capacity retention 在起始幾個循環時快速下降，並隨著循環次數增加，capacity retention 下降幅度逐漸遞減[3]。本期進一步對 Mm-based AB₅ 型儲氫合金電極之自放電性質做改善，有助於鎳氫電池在實際使用上的方便性。

三、實驗方法

實驗使用粉末乃電弧熔煉法 (Arc-melting) 製成，成份如表 1 所示。合金進行機械碎化後以 270 號篩網過篩，經雷射粒徑分析儀量測粉末平均粒徑約在 20 μm 左右。

Element	Ni	Co	Al	La
Wt%	49.17	9.74	1.94	9.09
Element	Nd	Pr	Ce	Mn
Wt%	6.31	1.67	16.8	5.28

表 1 的 AB₅ 合金粉末成份(wt%)

電池作兩方面改質。一為改變電解液成分：電解液中添加 Al 金屬粉末，探討電解液成分對電池電性質的影響；另一為合金粉末的表面處理：分別以 30wt% KOH 與 30wt% KOH+2wt% Al 兩種溶液於 80°C 進行熱鹼處理五個小時，再探討這種合金粉末表面處理對電池電性質的影響。

四、結果與討論

改變電解液之連續式自放電

圖 1(a)、(b)分別為 25°C、60°C 下連續式自放電測試的結果，由圖中可看的出來隨著電池的儲存時間增加，capacity retention 亦隨之下降，並且溫度升高，capacity retention 下降。25°C 時經過 2 天儲存後 capacity retention 仍有 95%，但是在 60°C 時 capacity retention 已降至 38%。

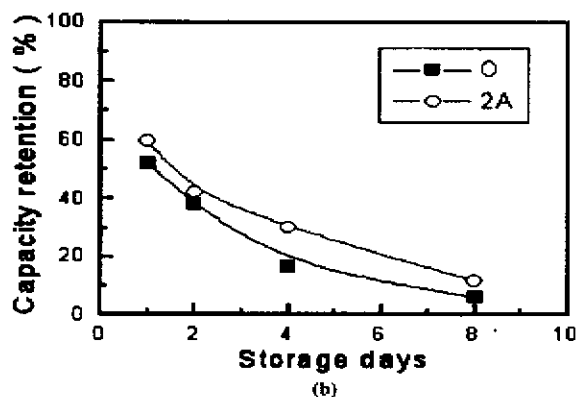
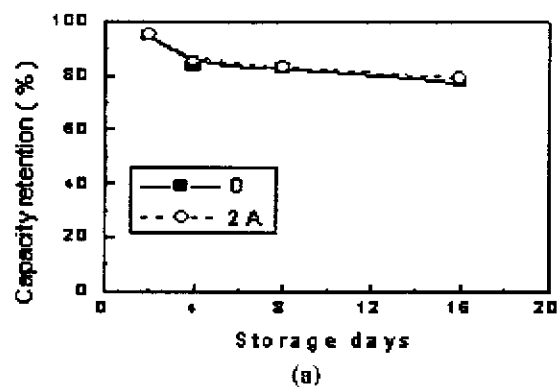


圖 1 儲存數天之 capacity retention (%)

(a) 25°C (b) at 60°C

O: 原始電解液

2A: 電解液添加 2wt% Al

由圖發現，改變電解液成分對室溫下的自放電效無顯著影響，而在 60°C 下改變電解液成分後的合金極，其 capacity retention 有所提升。圖 2(a)、(b)分別為 25°C 時合金極在儲存 16 天下進行自放電

測試後的 SEM 觀察。由照片中可以發現，隨著溫度升高，合金表面長出棒狀物也隨之增加。根據 Maurel[4]的研究，這些棒狀的組織應為 Misch metal 的氫氧化物。而於電解液中添加 Al，經過自放電測試後，得到 capacity retention 提升的結果，而在合金表面會出現羽狀組織，圖 3(a)、(b)分別為電解液添加 Al 後，在 25°C 及 60°C 合金極儲存 8 天下進行自放電測試後的 SEM 觀察。我們推測此羽狀組織可以保護合金，避免充放電過程中 Al 的溶出，有利改善自放電。

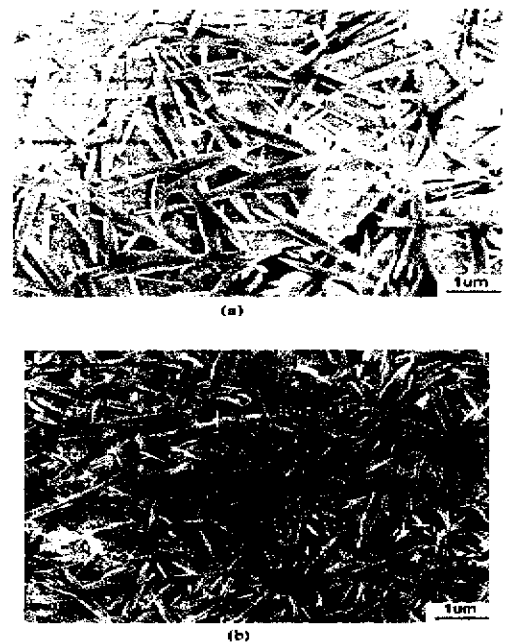


圖 2 合金極在原始電解液中儲存 16 天進行自放電測試後 SEM 圖(a) 25°C (b) 60°C

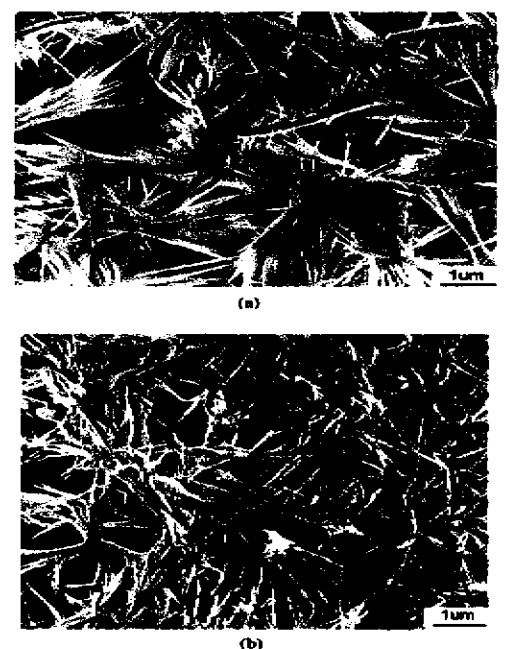


圖 3 合金極在添加 Al 之電解液中儲存 8 天進行自放電測試後 SEM 圖 (a)25°C (b) 60°C

(二) 改變電解液之階段式自放電

A. 不可逆式自放電:

圖 4(a)、(b)分別為 25°C 下原始合金極和經過電解液成分改變處理的合金極之階段式自放電測試結果。經過 12 個循環測試後, irreversible capacity loss 損失差異不大。而 60°C 時原始合金極與電解液添加的合金極 irreversible capacity loss 高達 138mAh/g 和 40mAh/g 如圖 5(a)、(b)示, 由此可知 60°C 時合金的退化情形嚴重, 這可能是合金表面氧化或某一成分元素溶出所造成, 而電解液中添加 2wt% Al 可以改善合金不可逆自放電的情形, 即可支持我們認為電解液中添加 2wt% Al 可以抑制合金中 Al 溶出的假設。

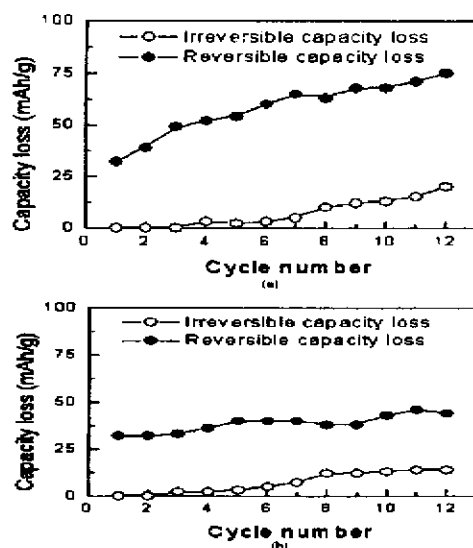


圖 4 合金極在 25°C (a)原始電解液(b)電解液添加 2wt% Al 下之階段式自放電

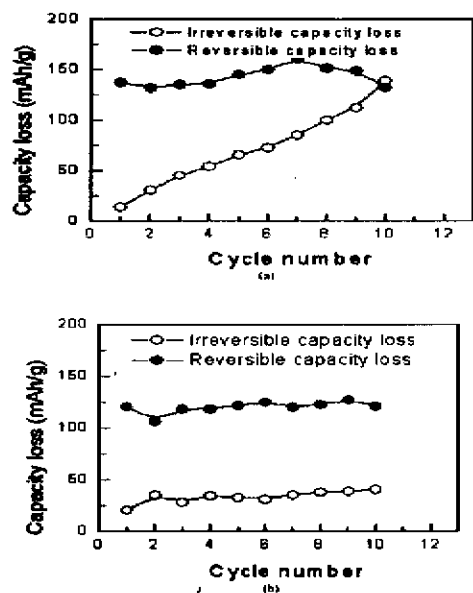


圖 5 合金極在 60°C (a)原始電解液(b)電解液添加 2wt% Al 下之階段式自放電

B. 可逆式自放電:

25°C 時原始合金極的 reversible capacity loss 隨著測試循環次數的增加而增加至 75mAh/g, 而電解液中添加 Al 的測試結果發現其可逆式電容量損失穩定地維持在 45mAh/g 以下。溫度升高, 合金平台壓上升, 氫氣由儲氫合金內部釋放的驅動力越大, 60°C 時原始合金極的可逆式電容量損失高達 131mAh/g, 改變電解液成分後則為 120mAh/g。

(三) 熱鹼處理對連續式自放電之影響

在 25°C 下進行連續式自放電測試, 得到圖 6 結果。當儲存間增加到 16 天時, 經處理後的合金極 capacity retention 已經剩下 54%, 然而原始合金極仍有 77%。圖 7 為熱鹼處理合金極在連續式自放電測試後之 SEM 觀察。合金長時間與電解液接觸下, 其稀土金屬氫氧化物會隨著時間增長而增加, 在圖中發現儲存時間為 16 天的合金極表面已經出現大量不同型態的腐蝕產物, 導致合金極的 capacity retention 下降。相同的情形發生在以 30wt% KOH+2wt% Al 熱鹼處理的合金極, 而致使 capacity retention 急遽下降。

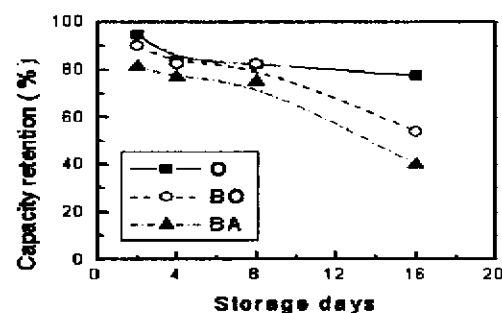


圖 6 在 25°C 下進行連續式自放電測試

O: 原始合金

BO: 熱鹼處理之合金

BA: 電解液加 Al 後熱鹼處理之合金

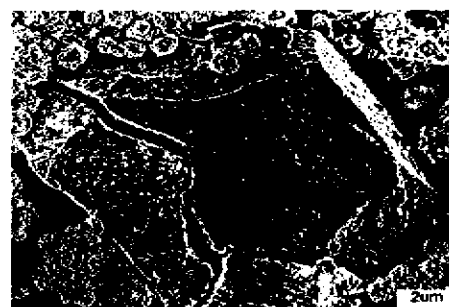


圖 7 熱鹼處理合金極儲存 16 天進行連續式自放電測試後之外觀

(四)熱鹼處理對階段式自放電之影響

A. 不可逆式自放電:

圖 7(a)、(b)分別為以 30wt% KOH 熱鹼處理合金極與 30wt% KOH+2wt% Al 熱鹼處理合金極在 25°C 下進行階段式自放電測試的結果。經過 12 次循環測試後，以 30wt% KOH 和 30wt% KOH+2wt% Al 熱鹼處理合金極的 irreversible capacity loss 分別為 5mAh/g、13mAh/g，而原始合金則為 20mAh/g。

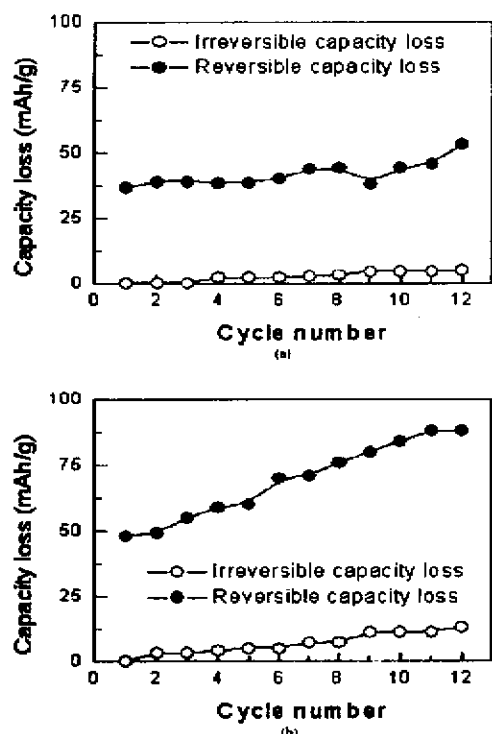


圖 7 分別為以(a) 30wt% KOH 與(b) 30wt% KOH+2wt% Al 熱鹼處理合金極在 25°C 下之階段式自放電圖

由圖可發現經過處理的合金極其 irreversible capacity loss 較原始合金之 20mAh/g 小，並且熱鹼過程中鹼液含 Al 時所形成的大量裂縫 (cracks)，使得合金極的退化情形較以 30wt% KOH 熱鹼處理的合金極為嚴重。

B. 可逆式自放電:

25°C 時以 30wt% KOH 熱鹼處理合金極的 reversible capacity loss 可以平穩地維持在 53mAh/g 以下，相較於原始合金極的 75mAh/g

有明顯的減小。以 30wt% KOH+2wt% Al 熱鹼處理合金極的 reversible capacity loss 則為 88mAh/g。

五、結論

在前兩期的研究中發現 Zr-V-Ni 系 AB₂ 型儲氫合金電極在 25°C 及 60°C 進行階段式自放電時，其可逆式自放電部份變化不大，而在 60°C 時之不可逆自放電則有遞增之情形；在進行連續式自放電時，發現其 capacity retention 在起始幾個循環時快速下降，並隨著循環次數增加，capacity retention 下降幅度逐漸遞減。

在本期對 AB₅ 型儲氫合金電極在 25°C 及 60°C 進行自放電測試中發現，其高溫自放電情形亦相當明顯。綜合以上實驗結果，由於 AB₅ 合金在充放電過程中會有大量 Al 從合金中溶出，對電性質造成不好的影響，而我們在電解液中事先添加飽和狀態的 Al，在充放電過程中所形成的 Misch metal 之氫氧化物，可以抑制合金電極中的 Al 溶出，對高低溫狀態之合金自放電性質有改善效果；而熱鹼處理過程使合金極表面出現大量不同型態的腐蝕產物及裂縫，導致合金極的 capacity retention 下降，並增加了 reversible capacity loss，使自放電更嚴重。

六、參考文獻

1. T. Gramham, Phil. Trans. Roy. Soc., London, 156 (1866) 399.
2. C. Iwakura, Y. Kajiya, H. Yoneyama, T. Sakai, K. Oguro and H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 134 (1989) 1351.
3. 陳志遠，稀土系與鈦鋁系儲氫合金電極自放電性質之研究，國立台灣大學材料科學與工程學研究所，碩士論文。
4. F. Maurel, B. Knosp and M. Backhaus-Ricoult, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 78