

第二章 實驗設備與程序

2-1 儀器

本系統所使用之儀器出廠公司與規格如下

儀器	廠商與規格
充放電儀 (battery test system)	Maccor 2200、2300
充放電儀 (battery test system)	WonATech WMPG 1000
電化學分析儀 (Electrochemical Analyzer)	CH Instrument CHI 604 a
酸鹼度檢定儀 (pH meter)	SUNTEX SP-701
數位三用電表 (Digital Multimeter)	HOLA DM-3000
數位式電子天平 (Electronic Balance Meter)	SHIMADZU AX2000
超音波震盪器 (Ultrasonic Baths)	CREST-88063

超純水製造系統 (Deionization Ultrapure System)	BARNSTEAD D4741
掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope)	JEOL JSM-2100
恆溫循環水槽 (Refrigerated Circulating Bath)	WISOOM BG-2D-18I FIRSTEK B404L
烘箱 (Oven)	DENG YNG DS4S
均值機 (Homogenizer)	IKA T10 basic
原子吸收光譜儀 (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS)	HITACHI-6100
磁石攪拌器 (Magnetic Stirrer)	MS-3

2-2 藥品

藥品	廠商	純度與規格
聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol ,PVA)	ACORS ORGANICS	MW 22000
氫氧化鉀 (potassium hydroxide)	SIGMA-ALDRICH	85%
氫氧化鋰 (lithium hydroxide monohydrate)	TEDIA	98.99%
醋酸鉀 (potassium acetate)	SHOWA	97%
亞磷酸氫鈉 (sodium hypophosphite monohydrate)	SHOWA	95%
氯化鎳 (nickel chloride hexahydrate)	SHOWA	96.0%
硝酸 (Nitric acid)	Scharlau	65%
甲醇 (Methanol)	TEDIA	99.9%

藥品	廠商	純度與規格
檸檬酸鈉 (sodium catetribasic dehydrate)	Ridel-deHaen	99.5%
氟化胺 (Ammonium hydrogen difluoride)	Alfa Aesar	98%
硫酸 (Sulfuric acid)	Fisher	96%
AA Ni 標準液	J.T Baker	1000μg/ml
鹽酸 (Hydrochloric acid)	Merk	37%
氧化汞 (Mercuric oxide)	J.T Baker	99.8%
鎳正極片	耐能電池提供	
儲氫合金	耐能電池提供	

2-3 實驗裝置與程序

圖 2-1 為本論文的實驗流程圖，先以 2 水準直交表設計化學鍍鎳條件，經化學鍍修飾後的金屬氫化物進行充放電測試和性質分析，接著再以 SAS 分析充放電性能和化學鍍條件的關連性，再以此關連性設計一三水準直交表，以三水準直交表的條件對金屬氫化物進行修飾，再進行充放電測試和性質分析，最後以 SAS 分析得到一最佳化的化學鍍條件。

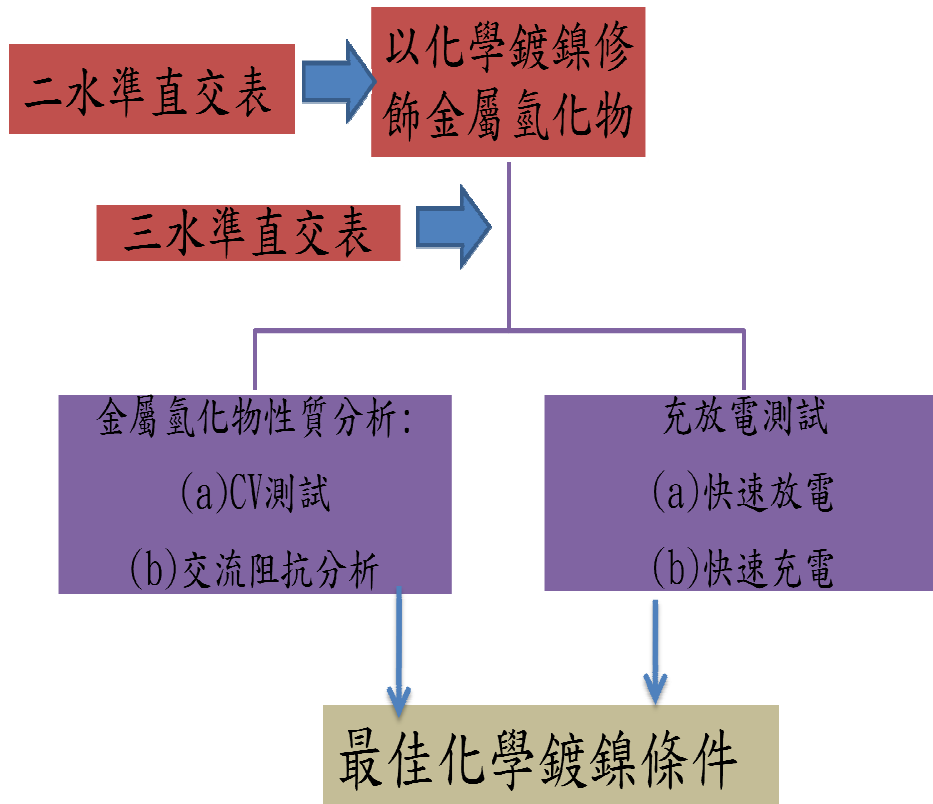


圖 2-1 本論文實驗流程圖

2-3-1 參考電極製作與電位

本實驗所使用之參考電極為自製的 Hg/HgO/(5.374M KOH,0.477M LiOH)，其製作方法如下：

(1) 取適當大小之 H 型玻璃管一支，一邊管子底部以多孔性之燒結玻璃片封住，另一邊底部則封閉並留出一條白金絲當作導線用。

(2) 在具有白金絲管中置入適量水銀使其淹蓋過白金絲即可。再將氧化汞混著少許水銀攪拌均勻。將此混合物倒入管子之水銀上，大約 2~3mm 高度。將電解質溶液(5.347M KOH，0.477M LiOH)倒入 H 型玻璃管中，使其高度超過 H 型玻璃管中橫向連通管使兩邊電解液液面等高。將 H 型玻璃管上面兩個通口封住，避免電解質溶液由多孔性燒結玻璃漏出來，其結構如圖 2-1 所示。

(3) 將自製之 Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH)參考電極與商用之 Ag/AgCl/3M KCl 參考電極，在 3M KCl 中性溶液中組成電解槽，兩電極間串連伏特計，讀取兩者之電位差，其值為 0.117V，並將此電位差與 Ag/AgCl/3M KCl(0.197V vs. NHE)相對於標準氫電極間之電位差進行換算，量得自製之 Hg/HgO/(5.347M KOH,0.477M LiOH)參考電極電位為 0.08V vs. NHE。

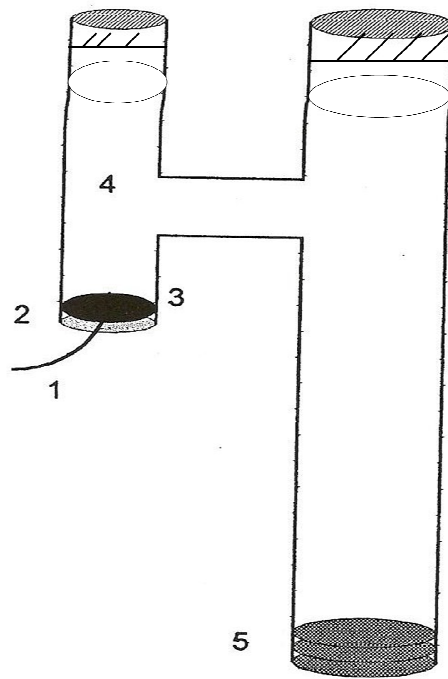


圖 2-2 H 型參考電極結構示意圖

- 1.白金絲
- 2.水銀
- 3.氧化汞+水銀
- 4.電解質溶液(5.347M KOH,0.477M LiOH)
- 5.多孔性燒結玻璃片

2-3-2 儲氫合金電極之製作

在本論文中儲氫合金負極片的製作方式為採用塗佈法，其製作方法描述如下

(1) 0.5g PVA 粉末加入 6ml 去離子水中，在 80°C 水浴中加熱 1~2 小時，使 PVA 粉末完全溶解即為電極片製作之黏著劑。

(2) 取 0.7g 儲氫合金粉末加入 0.7ml 水和 0.7ml 的甲醇，再加入步驟(1)中所得之 PVA 黏著劑 56 μ l，使用磁石攪拌均勻後，塗在發泡鎳網上，鎳網形狀大小如圖 2-3(a)中所示。

(3) 把步驟(2)塗佈好的電極片置入 70°C 烘箱中烘 1 小時。取出後電極片在室溫下以 50kg/cm² 壓力碾壓，秤重後記錄之，進行碾壓的目的是要增加活性物和基材間的密合度，防止在充放電過程中活性物脫落。

由於以上面方法所製備的電極片在進行電化學分析時，其電流值超過了電化學分析儀(CHI 604a)的上限，因此在做電化學分析時，吾人把電極片縮小，其製備方法如下

(1) 取 0.15g 儲氫合金加入 20 μ l 之去離子水和 20 μ l 甲醇，再加入 12 μ l 上述步驟(1)中製得之 PVA 溶液，以毛刷塗在發泡鎳網上(圖 2-3(b))。

(2) 把塗佈好的電極片置入 70°C 烘箱中烘烤 1 小時。同樣的取出後在室溫下以 50kg/cm² 壓力碾壓，秤重記錄之。

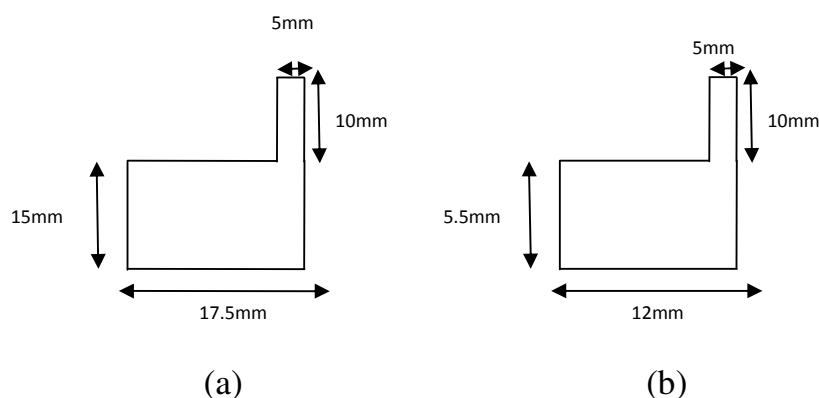


圖 2-3 製作儲氫合金負極片之導電基材發泡鎳網之尺寸與形狀

(a) 充放電時用之尺寸 (b) 電化學分析使用之尺寸

2-3-3 電池組裝

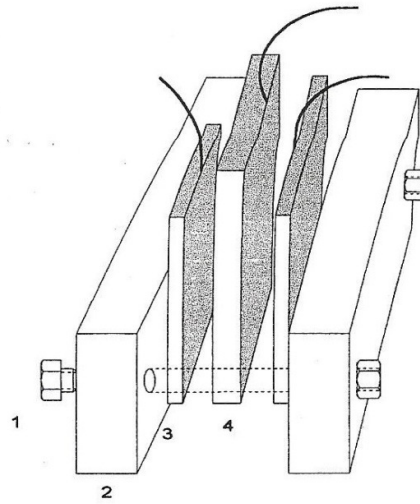
本實驗所使用之測試電池，其正極片是由耐能(Nexcell)電池提供，為氫氧化鎳電極片。本實驗使用兩片正極片包夾住 2-3-2 所製作之負極片，電極片間以隔離膜隔開，由於氫氧化鎳電極面積為儲氫合金電極的兩倍，其活性物含量也大於儲氫合金電極，所以儲氫合金電極便是鎳/金屬氫化物電池的限制電極(limited electrode)；即電池的性能決定於金屬氫化物電極。

(1) 剪裁和負極大小一樣的正極片，以兩片正極片夾住一片負極

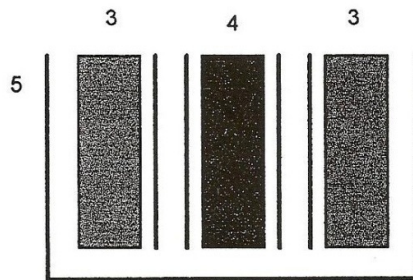
片，電極片間以隔離膜隔開，電池外側以壓克力板夾緊後，再以螺絲鎖緊，其示意圖如圖 2-4。

(2)將組裝好電池放入燒杯容器中，加入 70ml 之電解質(8.02M KOH,0.477M LiOH)淹沒至電極片，使成為泛液電池(flooded cell)，為了避免電解質溶液接觸空氣吸收二氧化碳而碳酸化(carbonation)，導致電解質中 OH⁻濃度降低，因此在燒杯上以橡膠塞子密封，如圖 2-5 所示。

(3)除了測量 CV 和 AC 阻抗分析是以三電極系統(工作電極為儲氫合金電極，相對電極為氫氧化鎳電極，參考電極為自製之 Hg/HgO 參考電極)測量外，其餘測試都是以兩電極系統測試(工作電極為儲氫合金電極，相對電極為氫氧化鎳電極)。



(a)



(b)

圖 2-4 測試電極與隔離膜之詳細組裝圖

(a)電極片組裝圖

(b)電極片以隔離膜包裝之剖面圖

1.不鏽鋼螺絲，2.壓克力板，3.正極片，4.負極片，5.隔離膜

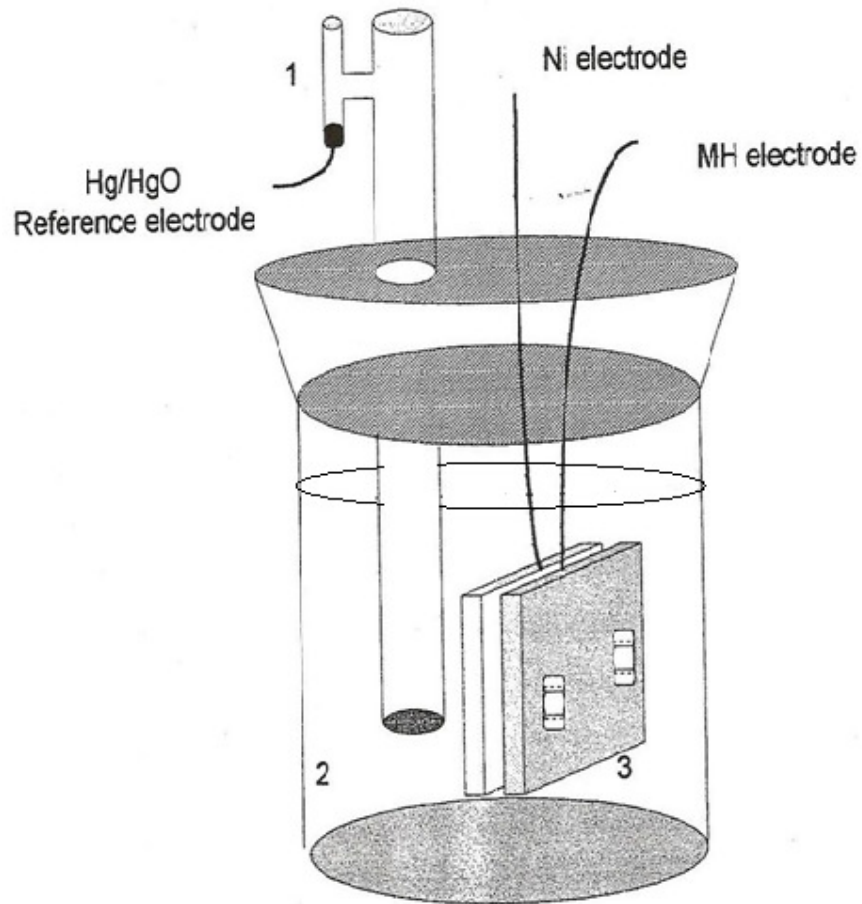


圖 2-5 鎳/金屬氫化物電池(泛液型)組裝圖

1. 參考電極 Hg/HgO/(5.347M KOH,0.477M LiOH)
2. 電解質溶液(8.02M KOH.477M LiOH)
3. 組裝完成之電極片

2-3-4 電池活化程序

鎳/金屬氫化物電池在使用前需經過數次充放電，以使得電池材料能夠達到最佳的使用狀態，本實驗所使用的活化程序如下：

(1) 以負極所含的活性物重，計算其理論電容量(儲氫合金之出廠規格電容量為 310 mAh g^{-1})，並設定充放電電流大小，以 C rate 表示。(電池所使用的設定充放電電流常以 C rate 表示，意指電流大小是以額定電容量的倍數來表示，例如一電池的額定電容量為 1 Ah，則 10C(C/0.1)的充電電流為 10A，即電池額定電容量在 0.1 小時內充放電完畢所應使用的電流大小為 10A；若是 0.2C 電流大小則表示 0.2A 之電流。)

(2) 先將組裝好之電池浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，之後在 30°C 水浴中以 0.2C 充電到 160% SOC(state of charge)，再以 0.2C 放電到 0.95V，充放電圈數為 5 圈。計算各圈的放電容量。

2-3-5 電池性能測試

電池性能測試一共有四種測試程序，所有測試的電池都已完成活化，確保電池都是以最佳的狀態進行測試。

(1)快速放電:在 30°C 水浴中，先以 0.2C 充電到 140% SOC，再各以 1、2、4、7 與 10C 放電。

(2)電池功率: 在 30°C 水浴中，先以 0.2C 充電到 140% SOC，再以 0.2C 逐漸放電到 0.95V，在 100%、80%、60%、40% 和 20%SOC 時各別以 6、8 與 10C 放電 10 秒，計算在第 10 秒時的瞬間電功率。

(3)快速充電: 在 30°C 水浴中，以 0.2C 充電到 40% SOC，再分別以 4、12、20、28 與 30C 充電到 80% SOC，再以 0.2C 放電到 0.95V，計算充電效率。

(4)以大電流充電: 在 30°C 水浴中，以 4、12、20、28 與 30C 充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到 0.95V，計算其電容量與活性物利用率。

2-3-6 金屬氫化物電極中氫原子擴散係數之測量

使用伏安循環法(Cyclic voltammetry, CV)來測量儲氫合金在不同放電狀態下氫離子的擴散係數。分別測量電池在活化一圈後和完全活化後的擴散係數。

(1) 在 30°C 水浴中, 測試電池活化一圈後, 再以 0.2C 充電到 160% SOC, 進行 CV 掃描。

(2) 在 30°C 水浴中, 測試電池完全活化後, 再以 0.2C 充電到 160% SOC, 在 0%、50%與 80% DOD(depth of discharge)下進行 CV 掃描。

(3) CV 掃描的速率分別為 20、15、10、7 與 5 mV s^{-1} , 電位範圍從 -1.5V~0V(vs. Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH))。

2-3-7 金屬氫化物電池之等效電路與交流阻抗分析

在電池的研究領域裡，交流阻抗分析法是用來了解電池系統中等效電路及各參數的好方法，經由施加一交流訊號的擾動致系統中，觀察其回應值並做分析，可分析電池的電化學性質。

(1) 在 30°C 水浴中，至電池活化一圈後，以 0.2C 充電到 160% SOC，在開環電壓條件下，進行交流阻抗分析。

(2) 在 30°C 水浴中，測試電池完全活化後(活化 5 圈)，以 0.2C 充電到 160% SOC，在 0%、50% 與 80% DOD 時，設定直流偏壓為環條件下，進行交流阻抗分析。

(3) 交流阻抗設定頻率範圍為 10000~0.001 Hz，擾動訊號為一正弦波，設定其振幅大小為 5 mV。

2-3-8 以化學鍍鎳修飾金屬氫化物

在本論文中，吾人選擇以化學鍍鎳的方式對儲氫合金進行改質，影響化學鍍的實驗變因有很多種，吾人抓取了下列幾個條件做為實驗變因，反應時間，反應溫度，pH 值，反應物含量(儲氫合金含量)，還原劑濃度， 錯合劑濃度。

為了節省實驗的時間，吾人選擇以直交表法來設計實驗，詳細的實驗條件在表 2-1。實驗方法如下：

(1)在燒杯中配製 100ml 化學鍍溶液，以水浴加熱到實驗所設定溫度。

(2)秤量所需之金屬氫化物，倒入化學鍍溶液後，以均質機進行攪拌。

(3)反應後以抽氣過濾分離金屬氫化物和溶液，再把合金置入 80°C 真空烘箱中烘 1 小時。

2-3-9 金屬氫化物經化學鍍鎳修飾後鎳負載量分析

在本篇論文中，吾人利用化學鍍鎳修飾金屬氫化物，其負載量以原子吸收光譜分析得知。

(1) 秤量 0.02g 的待測物，以 1 ml 王水(0.25 ml 65% HNO₃ + 0.75 ml 37% HCl)完全溶解後，以去離子水稀釋到 100ml。

(2) 將步驟(1)中之溶液利用 AA 進行分析，經由所得濃度換算得到鎳負載量。

2-3-10 經化學鍍鎳修飾後金屬氫化物其之表面組態

在本篇論文中以 SEM 觀察經化學鍍鎳修飾前與修飾後之金屬氫化物的表面組態。

待測物先在 70°C 烘箱中去除水分 12 小時，再進行消磁。取少許待測物以碳膠布固定在銅基座上，以真空鍍膜鍍上一層白金，送入掃描式電子顯微鏡分析。