

3-2-2 經化學鍍鎳修飾後金屬氫化物之充放電性質

論文中將探討修飾後金屬氫化物在完成活化後之利用率，並且針對快速充放電性能上進行快速放電、電池功率量測、在 40% SOC 範圍內快速充電以及大電流充電(從 0%SOC 充到 120% SOC)等量測。吾人討論的順序依序為活化利用率、快速放電性能和快速充電性能。

3-2-2-1 修飾後金屬氫化物之利用率

鎳/金屬氫化物電池在使用前須經過數次充放電，以使電極材料能達到最佳的使用狀態，這段程序一般稱為活化。從 3-1 節中得知目前所使用的活化程序，以 0.2C 速率對金屬氫化物電極充電到 160% SOC，再以 0.2C 放電到 0.95V，重複總共五圈，可使負極的金屬氫化物利用率達到 100%，因此利用相同的活化程序對化學鍍鎳修飾後的金屬氫化物進行活化。其利用率列在表 3-19 和表 3-20 中，表 3-19 為在計算利用率的過程中不計算化學鍍鎳含量，表 3-20 則將化學鍍鎳視為為活性物加以計算。由於化學鍍鎳本身儲氫之能力相當小，因此在本節討論利用率都採用表 3-19 的數據(不採計鎳載量)。表中 No.11 至前五圈中利用率仍在上升中，因此將其活化程序要再多增加五圈，其第 6 到 10 圈的利用率列在表 3-21，這可能是金屬氫化物因為經 No.11 的化學鍍鎳條件修飾後，改變了其性質，因此在相同活化條件

表 3-19 以表 3-2 化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物電極活性物利用率

(不計入化學鍍鎳)

電極組成: 正極:跟耐能電池購得之商業化正極。負極:0.7g 金屬氫化物+0.07ml 水
+0.07ml 甲醇+56μl PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時,充電速率=0.2C,放電
速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30°C。

No.#	Utilization/%				
	Cycle number				
	1	2	3	4	5
-----*	84.5±2.3	95.6±0.3	98.6±0.3	99.8±0.1	100.6±0.3
1	29.5±2.4	49.5±2.6	62.5±1.9	69.3±1.6	72.8±1.0
2	88.3±1.2	97.6±0.9	100.2±0.3	101.1±0.5	102.1±0.5
3	80.5±1.5	96.2±1.0	100.9±1.0	101.7±1.3	103.1±1.3
4	65.4±3.2	78.0±1.0	82.8±1.4	85.0±1.4	88.9±1.0
5	54.1±2.1	79.3±1.0	89.7±0.8	93.7±0.4	95.6±0.2
6	85.2±0.5	97.1±0.1	99.1±0.1	100.3±0.3	100.4±0.3
7	84.9±1.0	95.0±0.1	98.6±0.2	100.6±0.4	101.7±0.4
8	59.3±2.8	80.4±3.1	87.5±2.7	90.9±2.6	92.7±2.5
9	88.8±0.8	98.5±0.7	99.9±0.5	100.6±0.3	100.6±0.1
10	12.7±1.0	13.3±1.1	12.1±0.2	12.6±0.6	14.7±1.3
11	20.4±0.1	28.2±1.4	34.4±2.2	40.6±2.2	46.5±2.9
12	80.7±0.7	96.9±0.4	101.3±0.1	101.7±0.2	102.3±0.3
13	89.1±0.7	97.7±0.5	99.2±0.5	99.7±0.6	100.1±0.2
14	0.4±0.1	0.6±0.04	0.7±0.03	0.9±0.1	1.0±0.03
15	14.3±1.9	17.0±2.2	19.9±2.0	22.5±0.2	25.1±2.4
16	88.8±1.0	95.9±0.7	96.2±0.2	96.2±0.5	96.4±0.4

#此編號與表 3-2 相同 *未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物

表 3-20 以表 3-2 化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物電極活性物利用率

(計入化學鍍鎳)

電極組成正極:跟耐能電池購得之商業化正極。負極:0.7g 金屬氫化物+0.07ml 水
+0.07ml 甲醇+56 μ l PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:電池在充放電前先浸泡在 30 $^{\circ}$ C 水浴中 12 小時,充電速率=0.2C,放電
速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30 $^{\circ}$ C。

No.#	Utilization/%				
	Cycle number				
	1	2	3	4	5
-----*	84.5 \pm 2.3	95.6 \pm 0.3	98.6 \pm 0.3	99.8 \pm 0.1	100.6 \pm 0.3
1	28.7 \pm 2.4	48.1 \pm 2.6	60.7 \pm 1.9	67.4 \pm 1.5	70.8 \pm 0.9
2	81.9 \pm 1.1	90.6 \pm 0.9	93.1 \pm 0.2	93.8 \pm 0.4	94.8 \pm 0.5
3	74.2 \pm 1.4	88.7 \pm 0.9	93.0 \pm 0.9	93.8 \pm 1.2	95.0 \pm 1.2
4	62.3 \pm 3.0	74.5 \pm 0.5	78.8 \pm 1.3	80.8 \pm 1.3	84.6 \pm 1.0
5	49.1 \pm 1.9	71.9 \pm 0.9	81.3 \pm 0.8	85.0 \pm 0.4	86.7 \pm 0.3
6	75.9 \pm 0.5	86.5 \pm 0.1	88.2 \pm 0.1	89.4 \pm 0.3	89.4 \pm 0.2
7	76.8 \pm 0.9	85.9 \pm 0.1	89.2 \pm 0.2	91.0 \pm 0.3	92.0 \pm 0.4
8	55.5 \pm 2.4	75.3 \pm 2.6	82.0 \pm 2.3	85.1 \pm 2.2	86.8 \pm 2.1
9	78.8 \pm 0.7	87.3 \pm 0.6	88.6 \pm 0.5	89.2 \pm 0.2	89.2 \pm 0.1
10	12.7 \pm 1.0	13.3 \pm 1.1	12.1 \pm 0.2	12.6 \pm 0.6	14.7 \pm 1.3
11	20.0 \pm 0.1	27.6 \pm 1.4	33.7 \pm 2.2	39.7 \pm 2.1	45.5 \pm 2.9
12	74.9 \pm 0.3	89.1 \pm 0.6	93.3 \pm 0.2	94.2 \pm 0.2	94.4 \pm 0.3
13	82.3 \pm 0.1	90.3 \pm 0.3	91.7 \pm 0.3	92.2 \pm 0.2	92.5 \pm 0.6
14	0.4 \pm 0.1	0.6 \pm 0.04	0.7 \pm 0.03	0.9 \pm 0.1	1.0 \pm 0.03
15	14.3 \pm 1.9	17.0 \pm 2.2	19.9 \pm 2.0	22.5 \pm 0.2	25.1 \pm 2.4
16	81.9 \pm 1.0	88.3 \pm 0.7	88.7 \pm 0.2	88.6 \pm 0.5	88.9 \pm 0.3

#此編號與表 3-2 相同 *未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物

表 3-21 以表 3-2 中 No.11 化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物電極在活
化第 6 到第 10 圈之利用率

電極組成:

正極:跟耐能電池購得之商業化正極。負極:0.7g 金屬氫化物+0.07ml 水
+0.07ml 甲醇+56 μ l PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時,充電速率=0.2C,
放電速率=0.2C, SOC=160%,放電截止電壓=0.95V,充放電次數=5 次, T= 30°C。

Amount of MH	Utilization/%				
	Cycle number				
	6	7	8	9	10
Excluding chemical plating Ni	58.0 \pm 0.4	60.4 \pm 0.5	63.6 \pm 0.04	65.4 \pm 0.3	66.8 \pm 1.0
Including chemical plating Ni	56.8 \pm 0.4	59.2 \pm 0.5	62.3 \pm 0.04	64.1 \pm 0.3	65.4 \pm 1.0

時，因此需要較多的活化圈數。

從表 3-19 中得知，經表 3-2 中 16 組化學鍍鎳條件修飾的金屬氫化物在完成活化後，利用率最大的為 No.3 的 103.1%，而未經化學鍍鎳修飾的金屬氫化物完成活化後利用率為 100.6%，兩者差異不大，表示經由化學鍍鎳修飾後，在適當條件下不影響金屬氫化物的利用率，在相關利用化學鍍對金屬氫化物修飾的文獻中[37,38,39,40,41]，金屬氫化物經化學鍍修飾後對電容量的影響也不大，最大的是鍍銅[41]後電容量提升 14.9%，其餘提升的範圍在 1~8%，其中鍍銅造成電容量上升，其主要原因為金屬氫化物的利用率可能沒達到 100%，因此度上銅後導電度增加，電容量因此些許上升。在本文中，未經修飾之金屬氫化物在本活化程序中利用率已可達 100%，故化學鍍鎳後期利用率提升的空間有限。

表 3-19 中全部 16 組的最大利用率可分為兩部分，一部分其最大利用率都大於 96.6%，這些組別為 No.2、No.3、No.6、No.7、No.9、No.12、No.13 和 No.16，檢視表 3-2 之其化學鍍條件，其 pH 均為 7.0；另一部份的利用率則都低於 95.6%，這些組別為 No.1、No.4、No.5、No.8、No.10、No.11、No.14 和 No.15，這些組別的化學鍍條件中 pH 為均 3.0，其中 No.10、No.14 和 No.15 的利用率甚至只有 14.7%、1.0% 和 25.1%。從文獻中[61,66]得知當以次磷酸鹽作為化學鍍鎳之還原劑

時，鍍浴 pH 值會影響到磷的析出速度，當 pH 值愈小時，磷的析出速度越快。但磷本身不導電，因此當鍍浴中在 pH 3.0 時，在鍍層中磷的含量高於 pH 7.0 之結果，也因此使其鍍層中的導電性會比在 pH 為 7.0 的差，所以造成在 pH3.0 的組別中，其利用率都較差。而 No.14 的利用率只有 1.0%，從 3-2-1 節中得知經 No.14 的化學鍍鎳修飾條件後，金屬氫化物有溶解的現象，因此而喪失了儲氫性能，所以其活化後利用率才會如此的低。

表 3-22 使用 EDS 分析表 3-2 中 No.3、No.4、No.11 與 No.12 等化學鍍鎳條件修飾金屬氫化物之組成，並且和供應公司提供未經化學鍍鎳修飾之金屬氫化物組成進行比較，圖 3-24 為表中各樣品之 EDS 分析區域。由表 3-22 可發現在 pH 值為 3.0(No.4、No.11) 的組別其磷含量確實比 pH 值在 7.0(No.3 與 No.12) 來的高，且未經化學鍍鎳修飾之金屬氫化物本身不含磷。由此證實，pH 值較低會使的確時鍍層磷含量提高，增加其電阻而影響到其活化利用率。

而在表 3-22 中的組成分析部分，No.11 中存在有 F 元素，這是因為化學鍍鎳所使用的藥品含氟化胺，F 可能是藥品所殘留，而 Mn 和 Ce 含量有些組別為 0，有些組別卻有分析出其含量，推測這也是因為 Mn 和 Ce 含量不高，所以會因選定的分析區域及分析之誤差的關係

表 3-22 化學鍍鎳修飾與未修飾金屬氫化物之 EDS 成份分析表

Element	Weight fraction/%				
	MH modified by No.3 of table(3-2) (pH=7.0)	MH modified by No.4 of table(3-2) (pH=3.0)	MH modified by No.11 of table(3-2) (pH=3.0)	MH modified by No.12 of table(3-2) (pH=7.0)	Unmodified MH (耐能電池提供之分析報告)
Co	8.76	11.78	9.18	10.00	10.00
Ni	59.69	54.93	42.62	53.44	51.13
P	0	14.42	8.15	0	0
La	17.30	18.87	23.35	20.99	19.62
C	14.25	0	0	0	0
Mn	0	0	0	5.12	5.00
F	0	0	6.12	0	0
Ce	0	0	10.58	10.44	9.19
Nd	0	0	0	0	2.7
Al	0	0	0	0	1.17
Si	0	0	0	0	0.02
Zn	0	0	0	0	0.003
Fe	0	0	0	0	0.022
Ca	0	0	0	0	0.004
Pr	0	0	0	0	0.99

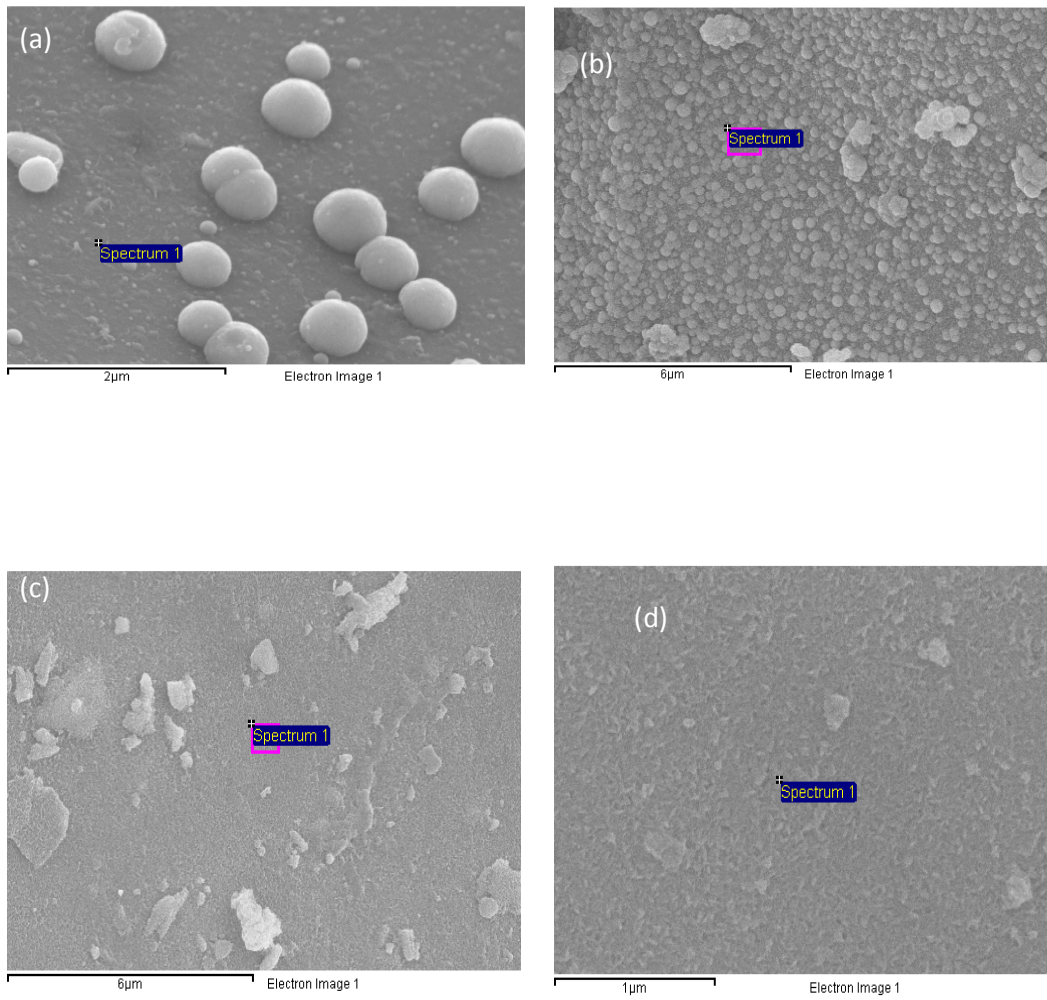


圖 3-24 表 3-14 中 No.3、No.4、No.11 和 No.12 之 EDS 分析區域

(a)No.3, (b)No.4 ,(c)No.11,(d)No.12

所有此結果。而 No.3 中的 C，推測可能是在完成學鍍後使用抽氣過濾分離鍍浴和金屬氫化物，再把金屬氫化物從過濾用濾紙上刮下來時的過程中濾紙的纖維也被刮下來，因而使 EDS 分析結果中分析出濾紙的成分。

為了更詳細的了解金屬氫化物經化學鍍鎳修飾對其性質所造成的影響，吾人使用 CV(循環伏安)法來測量修飾所得鎳金屬氫化物中氫原子之擴散係數，觀察化學鍍鎳對其之影響。

3-2-2-1(a) 以循環伏安法測量鎳/金屬氫化物電池之負極內

氫原子擴散係數

針對一個在電極表面的氧化還原反應，我們假設電子在電極表面的電荷轉移速率遠大於電子在電極內的擴散速率，則在循環伏安所得的波峰電流和掃描速率的關係可以用式(3-2)和式(3-3)來表示[67]

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} S C v^{1/2} D^{1/2} \quad (3-2)$$

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha n_\alpha)^{1/2} S C v^{1/2} D^{1/2} \quad (3-3)$$

其中 I_p 為波峰電流(A)， n 為電荷轉移數， n_α 為速率決定步驟轉移的電子數， S 為電極面積(cm^2)， C : 擴散物濃度(mol cm^{-3})(在本系統中

應為金屬氫化物內氫原子的濃度)， v 為掃描速率($V s^{-1}$)， α 為傳送系數(Transfer coefficient)。

式(3-2)和式(3-3)分別應用為在電化學可逆和不可逆系統中。

在公式(3-2)中，氫原子在金屬氫化物內的濃度，可由下式來計算

$$C = \frac{Q_0}{nFV} \quad (3-4)$$

其中 Q_0 為電極內的電量(C)， F 為法拉第常數($96485 C mol^{-1}$)， V 為金屬氫化物體積(cm^3)，此值是以電極所含金屬氫化物含量除以金屬氫化物的密度(本研究使用之金屬氫化物密度為 $3.16 g cm^{-3}$)所得。

由(3-2)和(3-3)上式可看出波峰電流和掃描速率的平方根成正比，因此我們只要把波峰電流對掃描速率的平方根作圖，再由斜率及可計算出擴散係數。

圖 3-25 為利用未修飾之金屬氫化物製備為電極後，所得之循環伏安圖譜。首先負電位往正電位掃描時，在-0.4V 處存在一氧化波峰，此為金屬氫化物電極進行放電反應，為金屬氫化物進行氧化反應所得。而當由正電位往負電位掃描時，在電位小於-0.9V 時，開始有還原電流的生成，此為金屬氫化物還原反應所造成，此乃金屬氫化物電極之

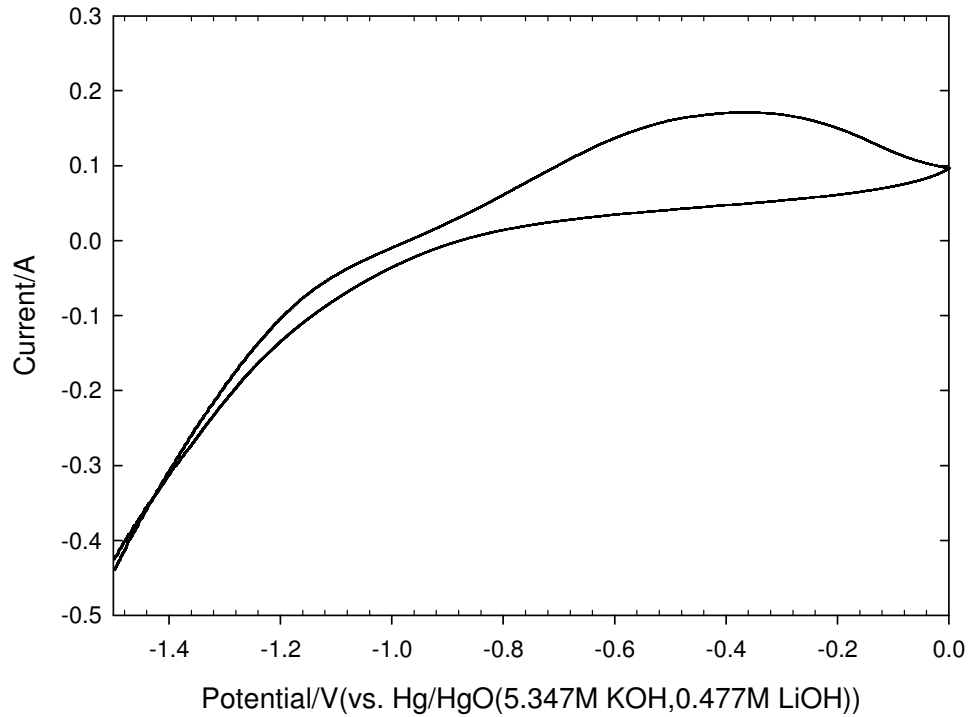


圖 3-25 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物電極循環伏安圖譜

相對電極:鎳電極, 參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH, 0.477M LiOH), 掃描電位範圍: -1.5V~0V, 掃描速率: 5 mV s^{-1} , 掃描圈數: 1 圈, T: 30°C 。

電極組成:

正極: 跟耐能電池購得之商業化正極。

負極: 0.15g 金屬氫化物 + 20 μl 水 + 20 μl 甲醇 + 12 μl PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時, 充電速率 = 0.2C, 放電速率 = 0.2C, SOC = 160%, 放電截止電壓 = 0.95V, 充放電次數 = 5 次, T = 30°C 。

充電反應。因此在進行循環伏安實驗時，在掃描過程中同時進行放電與充電反應，故金屬氫化物中氫原子濃度並非常數，因此吾人在改變不同掃描速率得到循環伏安圖譜後，利用(3-2)式以波峰電流對 $v^{1/2}$ 作圖時，式(3-2)中 C(氫原子濃度)將隨掃描次數的改變而改變，為了得知掃描速率和氫原子濃度改變的關係，吾人設計了一組實驗，其實驗流程如圖 3-26，由此圖中可得知以 0.2C 充電至 160% SOC 之 C 值為 $3.66 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$ ，經 20、15、10、7 與 5 mV s^{-1} 掃描後，C 值分別為 3.48×10^{-3} 、 3.62×10^{-3} 、 3.62×10^{-3} 、 3.62×10^{-3} 與 $3.62 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3} \text{ C}$ 。經由此實驗吾人得知掃描速率和氫原子濃度衰退之關係，因此吾人改以波峰電流對 $v^{1/2}C$ 作圖，由斜率換算即可得到擴散係數。

圖 3-27 到圖 3-30 為未經化學鍍鎳修飾之金屬氫化物電極在活化一圈和完全活化下在不同 DOD 之 CV 圖，圖 3-31 為各圖的波峰電流對 $v^{1/2}C$ 作圖，由圖中斜率計算出擴散係數，表 3-23 為未修飾和經表 3-2 裡 16 組化學鍍條件修飾之金屬氫化物實驗在不同活化狀態及 DOD 下的擴散係數，可看出在經過完全活化後，金屬氫化物電極內氫原子的擴散係數會隨著 DOD 增加而變大，這主要是有兩個原因造成[40]。一個原因是在低的 DOD 時，金屬氫化物的氫含量較高，所以相對的可供氫擴散的空位(vacuum site)比高 DOD 時來的少，所以擴散速率會較慢。

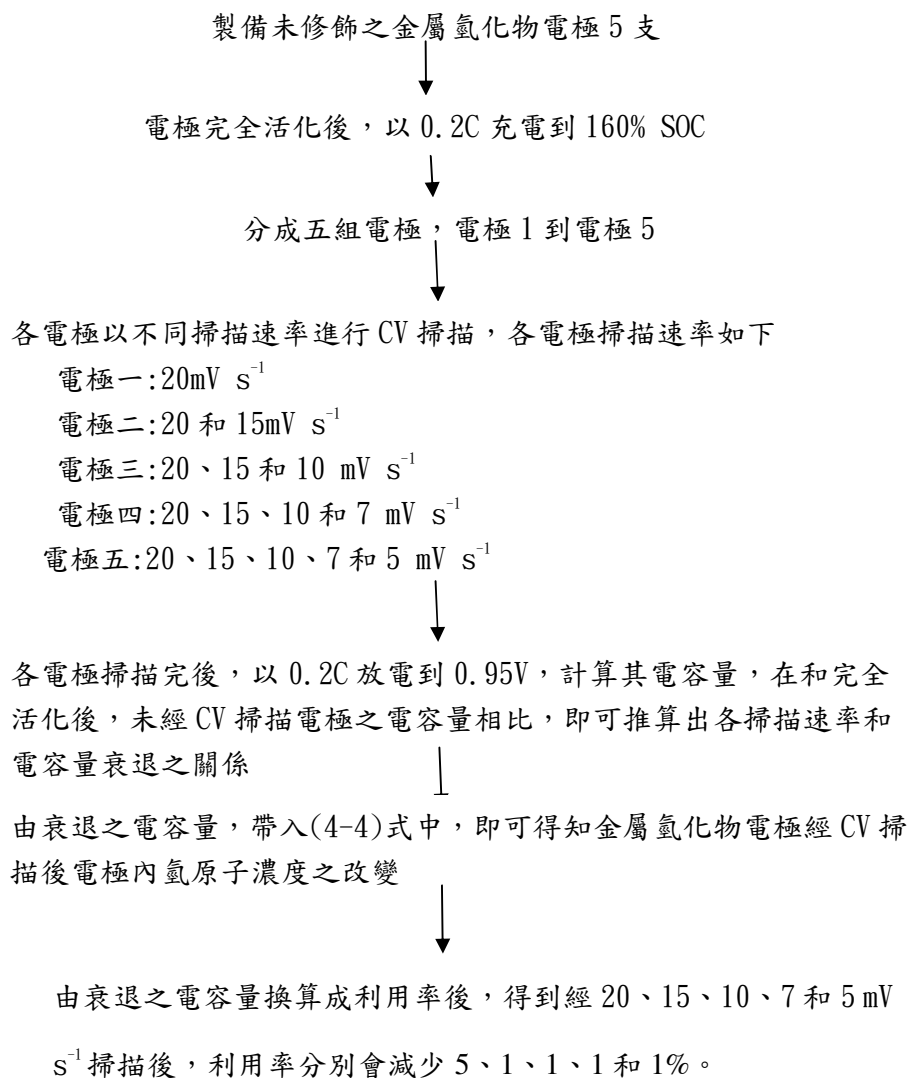


圖 3-26 探討掃描速率和金屬氫化物電極電容量衰退實驗流程圖

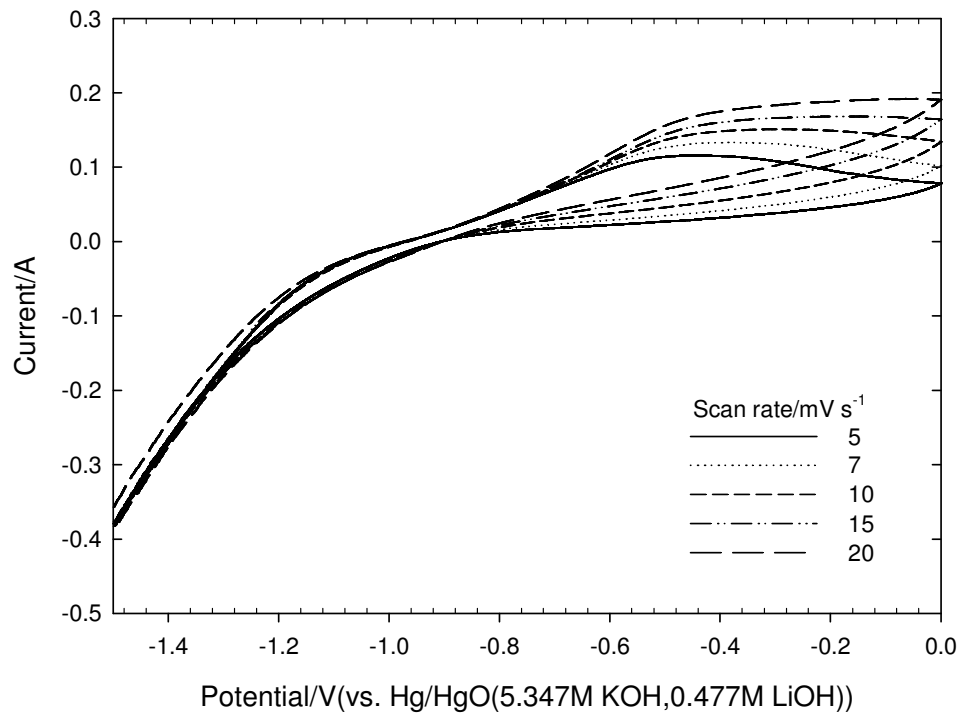


圖 3-27 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物電極在活化一圈時循環伏安

圖譜

相對電極:鎳電極, 參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH, 0.477M LiOH), 掃描電位範圍: -1.5V~0V, 掃描圈數: 1 圈, T: 30°C。

電極組成:

正極: 跟耐能電池購得之商業化正極。

負極: 0.15g 金屬氫化物 + 20 μ l 水 + 20 μ l 甲醇 + 12 μ l PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時, 充電速率=0.2C, 放電速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30°C。

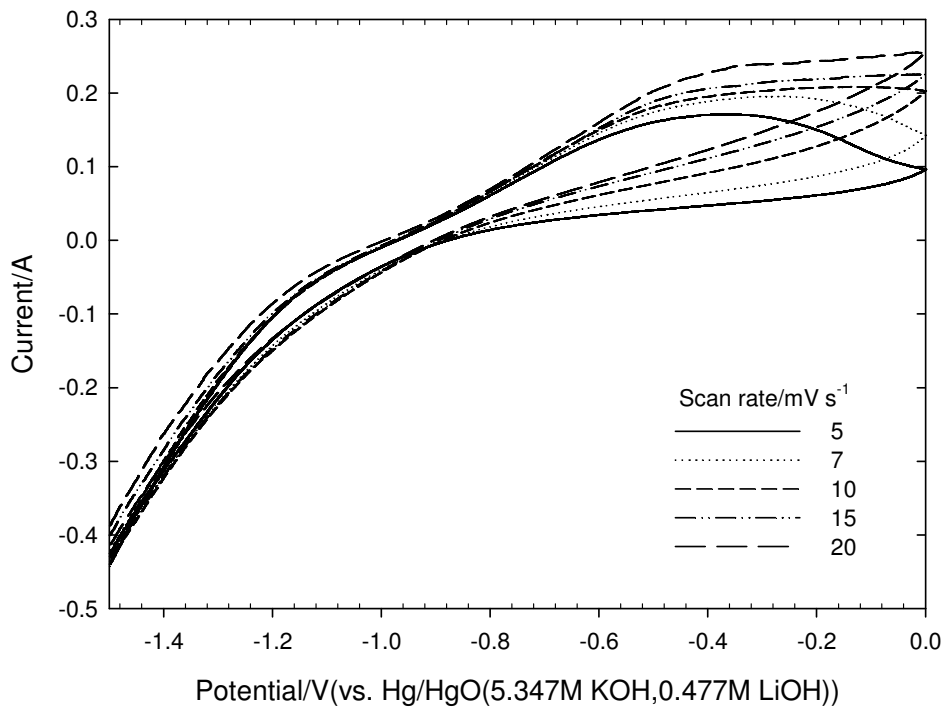


圖 3-28 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物電極在活化 5 圈時 0%DOD 時

循環伏安圖譜

相對電極:鎳電極, 參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH, 0.477M LiOH), 掃描電位範圍: -1.5V~0V, 掃描圈數: 1 圈, T: 30°C。

電極組成:

正極: 跟耐能電池購得之商業化正極。

負極: 0.15g 金屬氫化物 + 20 μ l 水 + 20 μ l 甲醇 + 12 μ l PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時, 充電速率=0.2C, 放電速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30°C。

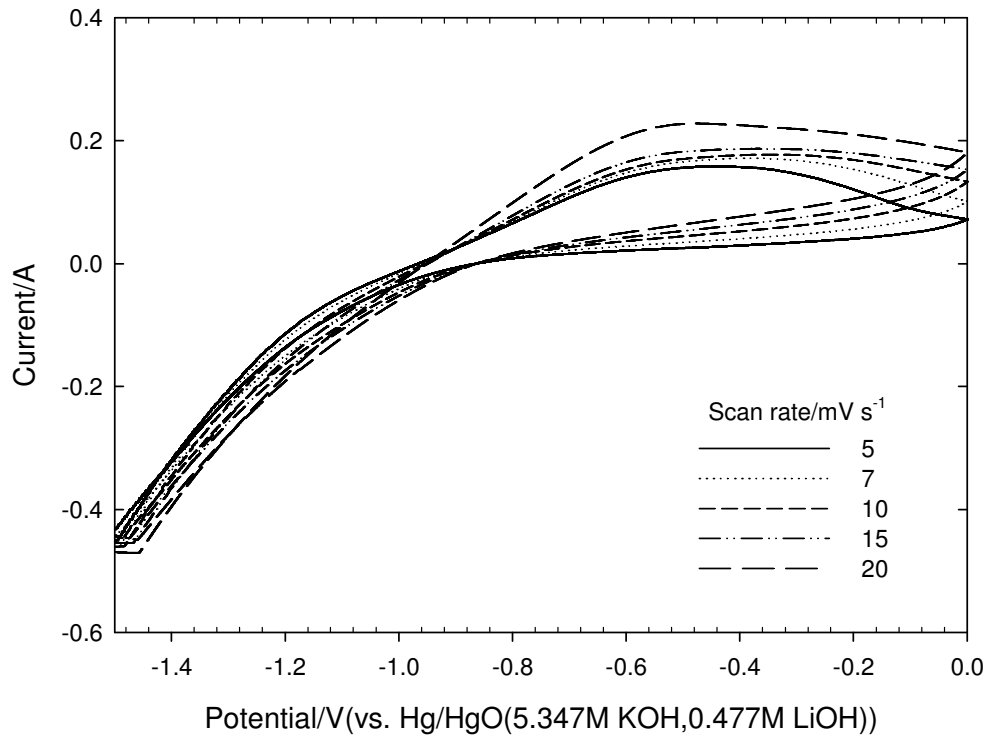


圖 3-29 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物電極在活化 5 圈時 50%DOD 時

循環伏安圖譜

相對電極:鎳電極，參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH) ，
掃瞄電位範圍:-1.5V~0V，掃描圈數:1 圈，T:30°C。

電極組成:

正極:跟耐能電池購得之商業化正極。

負極:0.15g 金屬氫化物+20μl 水+20μl 甲醇+12μl
PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，充電
速率=0.2C，放電速率=0.2C，SOC=160%，放電截止
電壓=0.95V，充放電次數=5 次，T= 30°C。

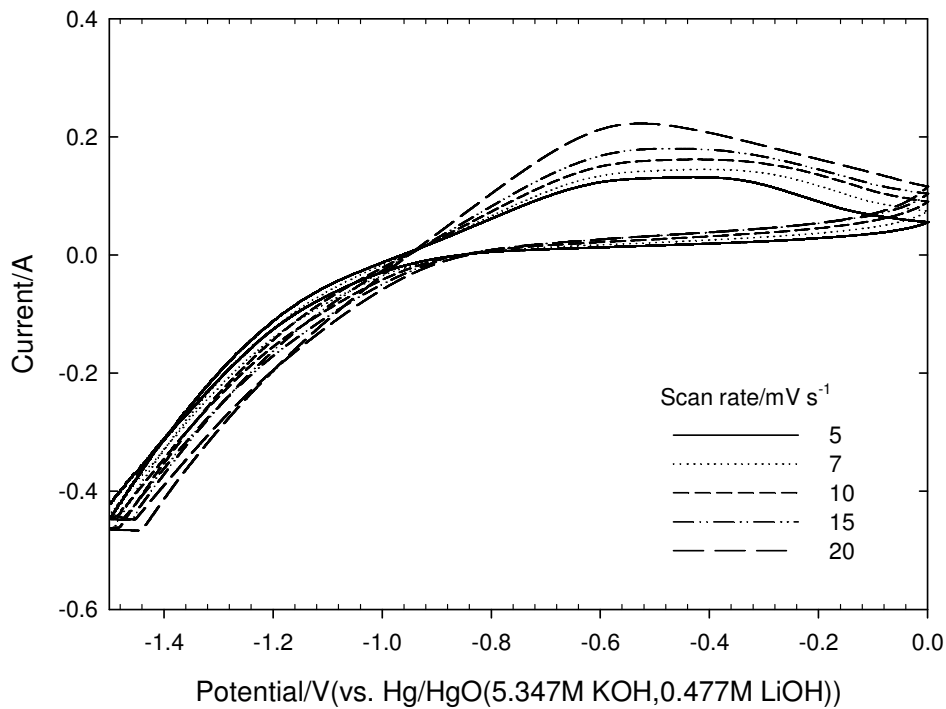


圖 3-30 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物電極在活化 5 圈時 80%DOD 時

循環伏安圖譜

相對電極:鎳電極，參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH) ，
掃瞄電位範圍:-1.5V~0V，掃描圈數:1 圈，T:30°C。

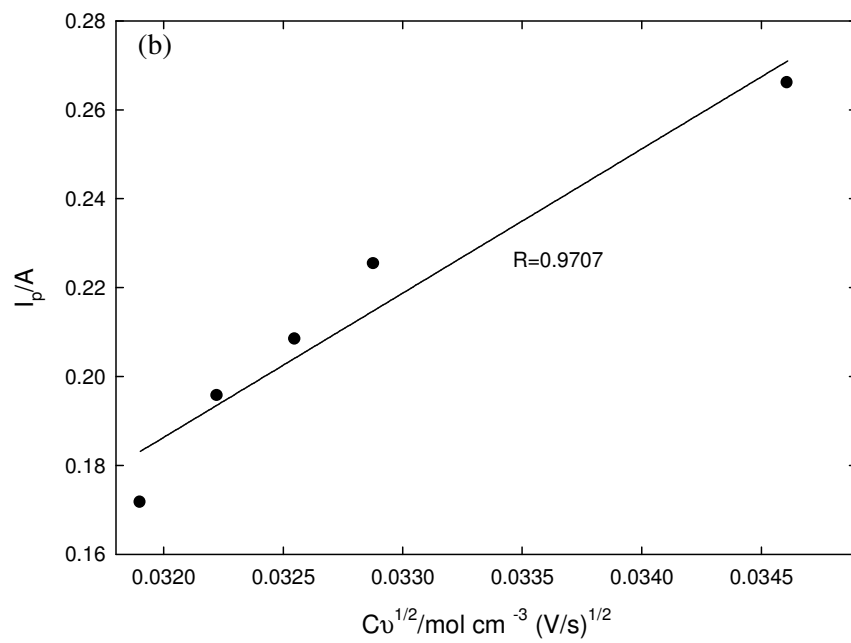
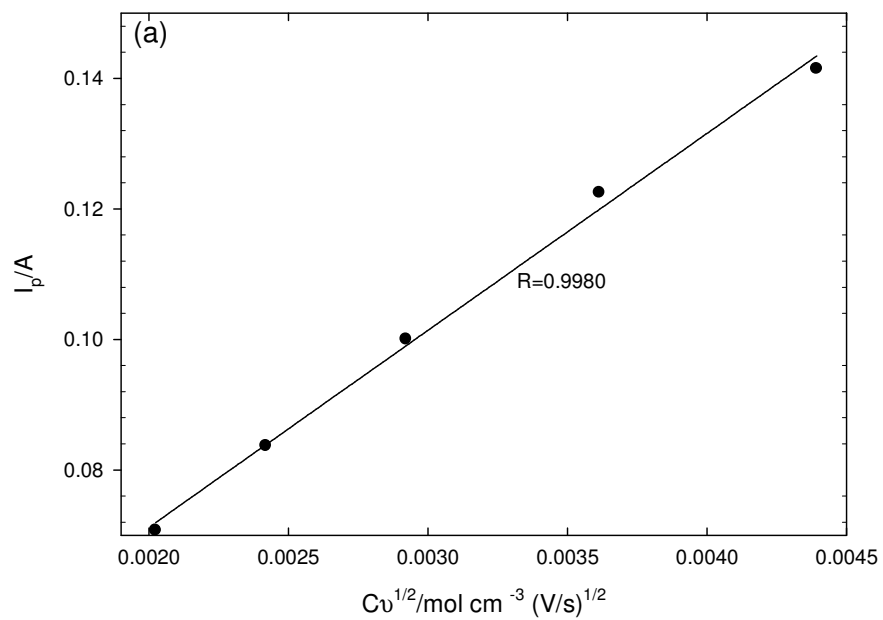
電極組成:

正極:跟耐能電池購得之商業化正極。

負極:0.15g 金屬氫化物+20 μ l 水+20 μ l 甲醇+12 μ l
PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，充電
速率=0.2C，放電速率=0.2C，SOC=160%，放電截止
電壓=0.95V，充放電次數=5 次，T= 30°C。



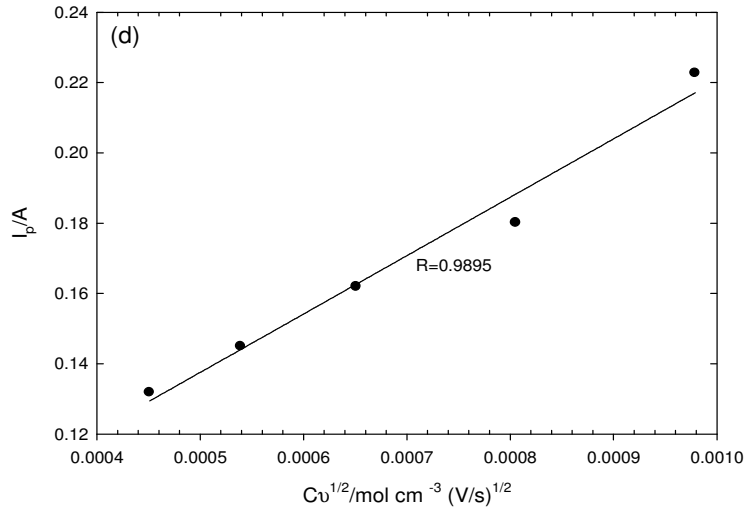
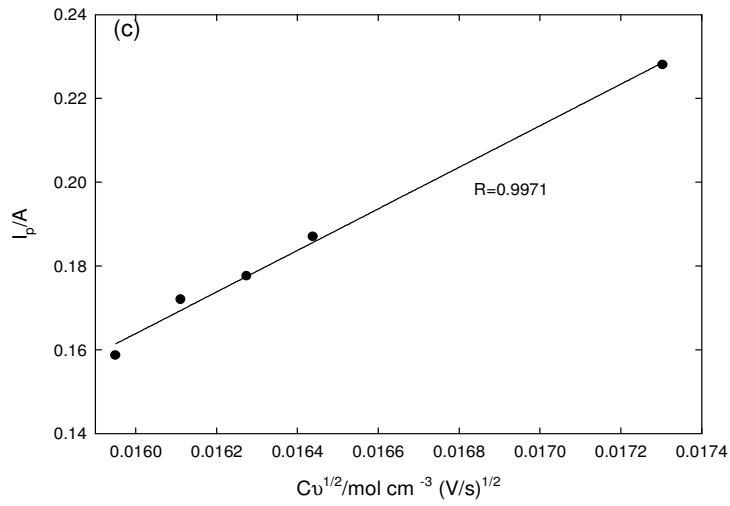


圖 3-31 未經化學鍍修飾金屬氫化物在各活化狀態和不同 DOD 下之 I_p

vs. $v^{1/2}C$ 對電流對氫原子濃度乘以掃描速率平方根作

圖

(a) 活化一圈，0% DOD, (b) 活化 5 圈，0% DOD, (c) 活

化五圈，50% DOD, (d) 活化 5 圈，80% DOD

表 3-23 未經化學鍍鎳修飾和經表 3-2 化學鍍條件所修飾之金屬氫化物在不同活化狀態及放電狀態下之擴散係數

相對電極:鎳電極，參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH)，掃描電位範圍:-1.5V~0V，掃描圈數:1 圈，:30°C。

電極組成: 正極:跟耐能電池購得之商業化正極。

負極:0.15g 金屬氫化物+20μl 水+20μl 甲醇+12μl PVA(7.69wt.%)。

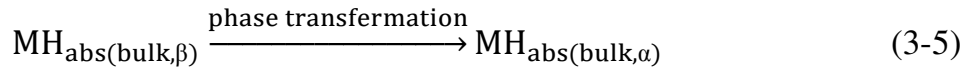
電極活化程序: 電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，充電速率=0.2C，放電速率=0.2C，SOC=160%，放電截止電壓=0.95V，充放電次數=5 次，T= 30°C。

電極狀態	擴散係數/ $10^{-8} \times \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$																
	化學鍍鎳條件(Table 3-2)																
	----*	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
活化1圈 0% DOD	1.17	2.28	1.42	0.576	0.527	1.97	0.886	0.798	0.514	0.972	3.03	1.45	1.15	0.670	0.370	3.04	0.968
活化5圈 0% DOD	1.35	0.51	0.774	0.325	0.577	0.966	0.502	0.379	0.626	2.18	4.52	1.28	0.683	0.656	26.4	0.948	2.46
活化5圈 50% DOD	3.16	6.80	2.91	1.45	4.41	4.25	4.35	1.77	2.61	13.2	29.2	3.18	4.78	6.11	72.2	2.36	6.78
活化5圈 80% DOD	35.5	39.8	32.7	12.3	19.6	42.9	21.1	18.8	20.2	107	315	23.5	54.8	79.6	387	22.8	89.4

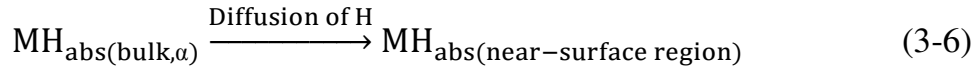
*未修飾之金屬氫化物

另外一個原因，要從負極的反應機構來探討，當金屬氫化物電極放電時，其反應機構如下[68]:

- (a) 首先是氫化物(β 相)和固體溶液(solid solution)(α 相)及 α/β 相之間的相轉移



- (b) 接著為氫在金屬氫化物主體相和金屬氫化物表面的擴散



- (c)最後是氫在基材表面的吸收和吸附



由上面的式子可知，當電池放電時，金屬氫化物內的氫原子會先從 β 相轉換成 α 相，然後再由金屬氫化物內部擴散到表層。

在低的 DOD 時，此時氫原子濃度較高，氫原子要擴散到金屬氫化物表面，必須要經由相轉換後($\beta \rightarrow \alpha$)後才能擴散到金屬氫化物表層，但是在高 DOD 時，此時的氫都是以 α 相為主，因此可省去相轉換的步驟，所以相對的擴散速率會較快。

綜合以上兩點結論，得到擴散係數會隨著 DOD 增大而變大，這和實驗結果相符合。

從表 3-22 中，可發現擴散係數經由化學鍍鎳修飾後，確實有改變，不過擴散係數大小和利用率之間沒有一定的關係，例如 No.14 的擴散係數是表 3-22 中最大的，但其利用率是這 16 組內最小的，吾人推斷這其此組金屬氫化物的結構有關，在 3-2-1 節中，由 No.14 的 SEM 圖(圖 3-18)得知其內部有溶解現象，所以其結構會相對的鬆散，所以氫原子較容易在內部擴散。

經由擴散係數分析後所得的結果，吾人發現對於系統的了解還是不夠，所以再以交流阻抗分析來了解金屬氫化物經化學鍍鎳修飾後其系統阻抗之變化。

3-2-2-1(b) 以交流阻抗分析法測量經化學鍍鎳修飾後金屬氫化物電極阻抗之變化

為了瞭解金屬氫化物電極經化學鍍鎳修飾後在電極各項參數的影響，吾人針對金屬氫化物電極在進行交流阻抗分析。其中第三章中 3-1-1 節之圖 3-2 為本論文中鎳/金屬氫化物電池系統中所使用的等效電路。圖 3-32 為以未經修飾之金屬氫化物製備為電極，在活化一圈，0% DOD 時和活化 5 圈，0、50 和 80% DOD 時之交流阻抗圖譜。圖中的

實線為經由軟體契合所得之曲線，由圖中之實驗數據及其模擬曲線相當吻合，這表示契合效果不錯，其餘經化學鍍修飾後金屬氫化物交流阻抗圖譜列在附錄 A 中。

表 3-24 為根據各條件下所得之阻抗圖譜及等效電路圖，其分析所得各元件之參數，由表 3-24 可發現隨著活化圈數增加，電荷轉移阻抗(R_{ct})和活性物與基材間阻抗(R_p)變小，尤其活化一圈和活化五圈時的電荷轉移阻抗變化最為明顯，這是因為在活化過程中，電極本身的導電度上升，電阻下降，所以活化五圈時的電荷轉移阻抗小於活化一圈之結果。而在完全活化(活化 5 圈)後，電荷轉移阻抗會隨著 DOD 上升而上升，這是因為在放電過程中，金屬氫化物電極表面會生成氧化物，因此造成電荷轉移阻抗上升。而擴散阻抗(R_D)則是和 DOD 成反比，此結果和 3-2-2-1 節擴散係數隨著 DOD 上升變大的實驗結果有一致性。 C_{CPE-p} (活性物質與基材間之電容)隨著放電狀態增加而變小，而 ϕ_{CPE-p} (活性物顆粒與電流收集器介面之修正係數)在活化第一圈為 0.587，活化第五圈後則提升到 0.8 到 0.9，這表示電極在完全活化後，活性物和電流收集器間的接觸面變光滑，吾人推測這是因為活性物在充放電時晶格的膨脹和收縮現象造成活性物粉碎，提升和電流收集器之間的接觸效果。 C_{CPE-f} (反應電雙層電容)從由表 3-24 中發現完全活化後 3 個不同 DOD 下的變化不大，由本實驗室林世和

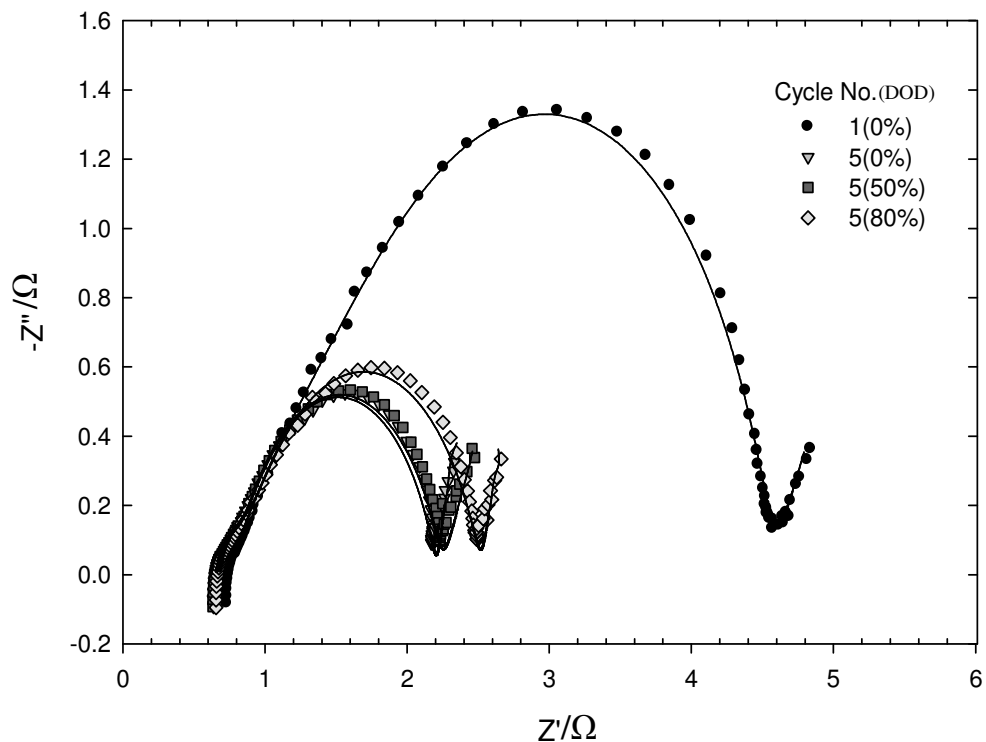


圖 3-32 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物在不同活化圈數及放電狀態下之阻抗圖譜

態下之阻抗圖譜

相對電極:鎳電極，參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH) ，
 直流偏壓:OCP，頻率範圍: 10000~0.001 Hz，振幅大小: 5 mV，T:30°C 。

電極組成:

正極:跟耐能電池購得之商業化正極。

負極:0.15g 金屬氫化物+20 μ l 水+20 μ l 甲醇+12 μ l
 PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，充電
 速率=0.2C，放電速率=0.2C，SOC=160%，放電截止
 電壓=0.95V，充放電次數=5 次，T= 30°C 。

表 3-24 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物在不同活化狀態及 DOD 下之

阻抗分析參數

相對電極:鎳電極，參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH) ，
 直流偏壓:OCP，頻率範圍: 10000~0.001 Hz，振幅大小: 5 mV，T:30°C。

電極組成:

正極:跟耐能電池購得之商業化正極。

負極:0.15g 金屬氫化物+20 μ l 水+20 μ l 甲醇+12 μ l
 PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，充電
 速率=0.2C，放電速率=0.2C，SOC=160%，放電截止
 電壓=0.95V，充放電次數=5 次，T= 30°C。

Parameters	Value of parameter			
	活化 1 圈	完全活化		
	0%DOD	0%DOD	50%DOD	80%DOD
R_s/Ω	0.740	0.655	0.655	0.677
C_{CPE-P}/F	0.081	0.018	0.010	0.008
φ_{CPE-P}	0.587	0.816	0.881	0.912
R_p/Ω	1.526	0.197	0.160	0.166
C_{CPE-F}/F	0.082	0.060	0.057	0.062
φ_{CPE-F}	0.935	0.816	0.795	0.766
R_{ct}/Ω	2.340	1.349	1.431	1.680
R_D/Ω	2.624	2.350	2.100	1.980
T	2507	1226	1661	1052
ϕ	0.64	0.79	0.63	0.77

學長[69]的論文得知，反應電雙層電容和電極活性物面積有關，這表示金屬氫化物電極結構在完全活化後已達一個穩定狀態，因此變化不大。

表 3-25 和表 3-26 為經表 3-2 中化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物在活化後放電至 50% DOD(depth of discharge,放電深度)下交流阻抗數，從表 3-25 和表 3-26 可發現，在 pH 值為 3.0(表 3-25)的組別中其電荷轉移阻抗大都較未改質大，但 No.10 和 No.11 的電荷轉移阻抗較小，但其擴散阻抗則比較大，因此阻礙了氫原子的擴散，造成利用率均較未改質者小。由此也得知 pH 較低時，磷的析出速度增加，確實會而導致鍍層中的電荷轉移與質傳阻抗上升。而從表 3-26 可發現在 pH 為 7.0(表 3-26)的組別其電荷轉移和質傳阻抗大都下降，表示在化學鍍條件在 pH7.0 對金屬氫化物修飾效果較好。

表 3-25 以表 3-2 中 pH3.0 條件進行化學鍍鎳修飾之金屬氫化物在活化

後，放電至 50% DOD 之交流阻抗分析參數值

相對電極:鎳電極，參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH) ，
 直流偏壓:OCP，頻率範圍: 10000~0.001 Hz，振幅大小: 5 mV，T:30°C

電極組成:

正極:跟耐能電池購得之商業化正極。

負極:0.15g 金屬氫化物+20 μ l 水+20 μ l 甲醇+12 μ l
 PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，充電
 速率=0.2C 放電速率=0.2C，SOC=160% ，放電截
 止電壓=0.95V，充放放電次數=5 次，溫度= 30°C。

Parameters	Value of parameter								
	Condition for chemical plating								
	-----*	No.1	No.4	No.5	No.8	No.10	No.11	No.14	No.15
R_s/Ω	0.655	0.687	0.845	0.740	0.738	0.643	0.579	0.594	0.659
C_{CPE-F}/F	0.010	0.005	0.016	0.024	0.014	0.009	0.006	0.016	0.003
φ_{CPE-P}	0.881	0.902	0.776	0.674	0.719	0.822	0.869	0.725	0.870
R_p/Ω	0.160	0.240	0.217	0.518	0.394	0.259	0.247	0.590	0.382
C_{CPE-F}/F	0.057	0.058	0.050	0.060	0.045	0.060	0.050	0.024	0.038
φ_{CPE-F}	0.795	0.749	0.783	0.796	0.771	0.812	0.788	0.745	0.768
R_{ct}/Ω	1.431	1.494	1.593	1.852	1.896	1.032	1.088	8.189	1.985
R_D/Ω	2.350	2.900	2.704	2.10	2.460	2.835	2.750	12.100	3.620
T	1441	1850	1128	555	790.9	1518	2145	1192	1758
ϕ	0.63	0.75	0.71	0.61	0.54	0.68	0.6	0.63	0.59

*未經化學鍍之修飾金屬氫化物

表 3-26 以表 3-2 中 pH7.0 條件進行化學鍍鎳修飾之金屬氫化物在活化

後，放電至 50% DOD 之交流阻抗分析參數值

相對電極:鎳電極，參考電極: Hg/HgO(5.347M KOH,0.477M LiOH) ，

直流偏壓:OCP，頻率範圍: 10000~0.001 Hz，振幅大小: 5 mV，T:30°C。

電極組成:

正極:跟耐能電池購得之商業化正極。

負極:0.15g 金屬氫化物+20 μ l 水+20 μ l 甲醇+12 μ l PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:

電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時，充電速率=0.2C 放電速率=0.2C，SOC=160%，放電截止電壓=0.95V，充放放電次數=5 次，溫度= 30°C。

Parameters	Value of parameter								
	Condition for chemical plating								
	----*	No.2	No.3	No.6	No.7	No.9	No.12	No.13	No.16
R_s/Ω	0.655	0.744	0.827	0.852	0.849	0.652	0.790	0.627	0.632
C_{CPE-P}/F	0.010	0.059	0.007	0.022	0.021	0.007	0.014	0.027	0.007
ϕ_{CPE-P}	0.881	0.674	0.747	0.767	0.648	0.992	0.881	0.770	0.949
R_p/Ω	0.160	0.237	0.482	0.227	0.406	0.084	0.131	0.204	0.124
C_{CPE-F}/F	0.057	0.082	0.039	0.059	0.053	0.079	0.058	0.078	0.083
ϕ_{CPE-F}	0.795	0.801	0.755	0.814	0.752	0.805	0.813	0.816	0.769
R_{ct}/Ω	1.431	1.255	2.415	1.355	2.100	1.034	1.243	1.235	1.046
R_D/Ω	2.350	2.120	2.200	2.25	2.350	1.92	2.430	1.850	2.150
T	1441	1519	735.8	590	1000	1604	1356	1200	1737
ϕ	0.63	0.56	0.60	0.54	0.64	0.88	0.90	0.51	0.53

*未經化學鍍之修飾金屬氫化物