

3-4 綜合討論

本研究中為以直交表實驗設計來探討化學鍍鎳之實驗條件對金屬氫化物快速充放電性能的影響，因此吾人在本小節中將分為兩部分討論，第一部分討論化學鍍後對於金屬氫化物充放電的影響，第二部分則是本文之結果與相關文獻之比較。

3-4-1 化學鍍對於金屬氫化物之影響

下面反應機構為金屬氫化物電極在充電中之反應過程[8]



第一步為脫離水分子的氫原子會被吸附在合金的表面，如(3-16)式，此反應為電荷轉移反應。而吸附態的氫原子會進一步脫附並往合金內部擴散，進而與合金反應生成金屬氫化物(MH)並放出反應熱，如(3-17)式；另一方面OH⁻離子則往外部的電解質擴散，如式(3-18)。接著金屬氫化物(MH)會經由再結晶的動作凝結成較緻密的固體相，如(3-19)式。而通常電池在充電末期或過充電時，過多的氫原子會從合金表面結合成氣體逸出，如(3-20)式，造成電池內部溫度和壓力急增。所以在一般操作條件下應避免此狀況發生。

當電池過充電時，電極外層會累積過多的氫原子，此時氫原子會結合成氫氣並離開電極表面，即為(3-20)式。快速放電時，因為電極表面反應較快，因此電極表面的電子轉移和氫原子供給顯得很重要，所以金屬氫化物表層的電荷轉移((3-21)式)和氫原子的擴散((3-17)式)便成為速率決定步驟[72]，而金屬氫化物經由化學鍍鎳修飾後，鎳層可視為微電流收集器，所以可以促進電荷轉移速率[39]、增加電催化活性[72]、提升交換電流密度[38]。另一方面，一般金屬氫化物所含的La、Al和Mn等元素在KOH電解質中，很容易在放電過程中被氧化而在表面形成一層保護層[64]，而此層保護層會阻礙電荷轉移[73]，當在金屬氫化物上鍍，後可以增加金屬氫化物的抗氧化能力，使得氫原子較易在金屬氫化物表層擴散[39]。

圖 3-71 為未經化學鍍鎳修飾、經表 3-2 中之 No.13 化學鍍條件修飾、經表 3-74 中 No.16 之化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物交流阻抗分析圖，經由軟體契合後所得之參數列在表 3-130。

表 3-130 為本論文中二水準直交表、三水準直交表、最佳化實驗組別中性能最佳之組別和未經化學鍍鎳修飾之金屬氫化物電極數據比較，由表中可發現這些組別除了以表 3-125 中組 B 的化學鍍鎳條件所修飾金屬氫化物的擴散係數外，其餘電荷轉移阻抗、擴散阻抗和擴散係數皆比未經化學鍍鎳修飾的金屬氫化物來的好，表示在適當的化學鍍鎳條件下對金屬氫化物進行修飾，可以有效改善金屬氫化物的電荷轉移阻抗、擴散阻抗和擴散係數這些和快速放電性能相關的參數。而以表 3-125 中組 B 化學鍍所修飾的組別雖然其擴散係數比未經修飾的金屬氫化物電極小，且其電荷轉移阻抗也差不多，但因擴散阻抗有比較小，所以在和未經化學鍍鎳修飾之金屬氫化物電極相比，電功率方面還是有些許的提升，不過提升的程度和其他兩組相對來的小。

在充電性能方面，由實驗發現金屬氫化物經由化學鍍鎳修飾後對於充電性能並沒有很大的改善，這是因為化學鍍鎳只能修飾到金屬氫化物表層的性質，但對其內部並沒有修飾效果，從(3-16)式中得知，充電時氫原子會先吸附在電極表層，藉著在經由擴散作用進到其內部形成金屬氫化物，當充電速率加快時，電極表面氫原子濃度會提高，

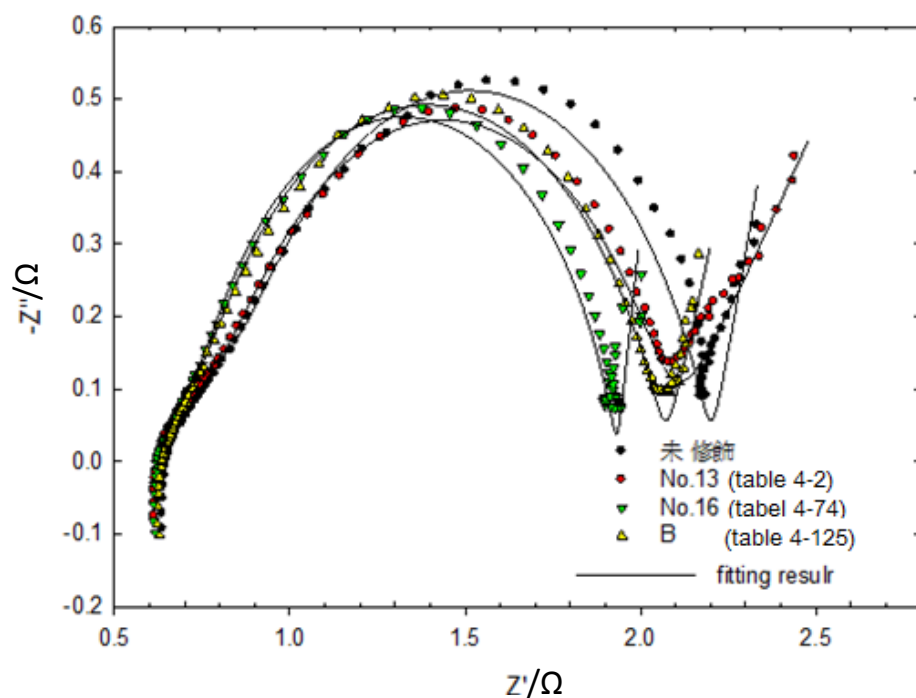


圖 3-71 未經化學鍍鎳修飾、經表 3-2 中之 No.13 化學鍍條件修飾、
經表 3-76 中 No.16 之化學鍍鎳條件修飾、與經表 3-125 中 B
之化學鍍條件修飾之金屬氫化物交流阻抗分析圖

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 3-130 未未經化學鍍鎳修飾、經表 3-2 中之 No.13 化學鍍條件修飾、

經表 3-76 中 No.16 之化學鍍鎳條件修飾、與經表 3-125 中 B

之化學鍍條件修飾之金屬氫化物交流阻抗分析參數

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, 充放放電次數=5 次, 溫度= 30°C。

Parameters	Value of parameter			
	Condition for chemical plating			
	-----*	No.13 (table4-2)	No.16 (table 4-74)	B (table 4-125)
R_s/Ω	0.655	0.627	0.630	0.641
C_{CPE-P}/F	0.010	0.027	0.021	0.013
φ_{CPE-P}	0.881	0.770	0.9148	0.989
R_p/Ω	0.160	0.204	0.0985	0.076
C_{CPE-F}/F	0.057	0.078	0.060	0.063
φ_{CPE-F}	0.795	0.816	0.850	0.799
R_{ct}/Ω	1.431	1.235	1.199	1.35
R_D/Ω	2.350	1.850	1.800	2.020
T	1441	1200	1210	1698
P	0.63	0.51	0.84	0.73

*未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物

表 3-131 修飾條件對金屬氫化物之氫化物電荷轉移阻抗、擴散阻抗、擴散係數與電功率之影響

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+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= 3°C。

MH	R_{ct} Ω	R_D Ω	D $10^{-8} \times \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	P(取以 10C 放電, 在 60%SOC 下數據) W g^{-1}
-----*	1.349	2.350	3.16	1.30±0.1
表 4-2 中 No.13 化學鍍鎳條件修飾	1.235	1.850	6.11	2.33±0.03
表 4-74 中 No.16 化學鍍鎳條件修飾	1.199	1.800	4.75	2.4±0.0004
表 4-125 中組 B 之化學鍍條件修飾	1.35	2.02	1.15	1.81±0.09

*未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物

可是此時在內層氫原子和合金形成金屬氫化物的反應速度並沒有改變，因此累積的氫原子便會結合成氫氣析出，造成充電性能下降，因此如果要改善快速放電性能，必須針對金屬氫化物主體性質做改善，只單一的在其外層鍍上一層鎳層並沒有太大的改善效果。

經化學鍍鎳修飾後，有些組別的金屬氫化物利用率大於 100%，這是因為在計算利用率時，所使用的理論電容量是由廠商分析報告所得，吾人所使用充放電條件和廠商在測試時的條件不一樣，例如充電電量吾人就過充 60%，因此實驗所得放電容量會比廠商分析所得之電容量大一些，所以利用率才會大於 100%。

由實驗結果得知磷含量會影響到金屬氫化物的充放電性能，而控制磷含量的因素為化學鍍浴的 pH 值和還原劑用量，pH 值較低時，磷的沉積速度會提升。而 P 的來源主要是來自於所使用的還原劑，因此還原劑用量提升 P 含量也會提升。P 本身不導電，因此 P 沉積較多時，金屬氫化物的電阻上升，對充放電性能會有不良影響。

為了要得知磷含量和放電性能之關係，吾人選擇表 3-2 中 No.1 和 No.16 為例進行 EDS 分析，其分析結果如表 3-132。在進行 EDS 分析時，為了盡量避免鍍層均勻性問題影響到磷含量分析之判斷，分析時同時對表面較平滑和表面形狀較不規則的部分做分析，以得到較為客觀之分析結果，其分析區域如圖 3-72。從表 3-132 中可發現，No.1

表 3-132. 經表 3-2 中 No.1 和 No.16 化學鍍條件修飾之金屬氫化物 EDS 分析

Element	Weight fraction/%					
	MH modified by No.1 of table(4-2) (pH=3.0)(a)	MH modified by No.1of table(4-2) (pH=3.0)(b)	MH modified by No.2 of table(4-2) (pH=7.0)(c)	MH modified by No.2of table(4-2) (pH=7.0)(d)	MH modified by No.16of table(4-2) (pH=7.0) (e)	MH modified by No.16of table(4-2) (pH=7.0) (f)
Ni	87.35	85.91	86.4	92.17	82.87	90.47
P	12.65	8.74	13.6	7.83	9.83	9.53
La	0	5.62	0	0	0	0

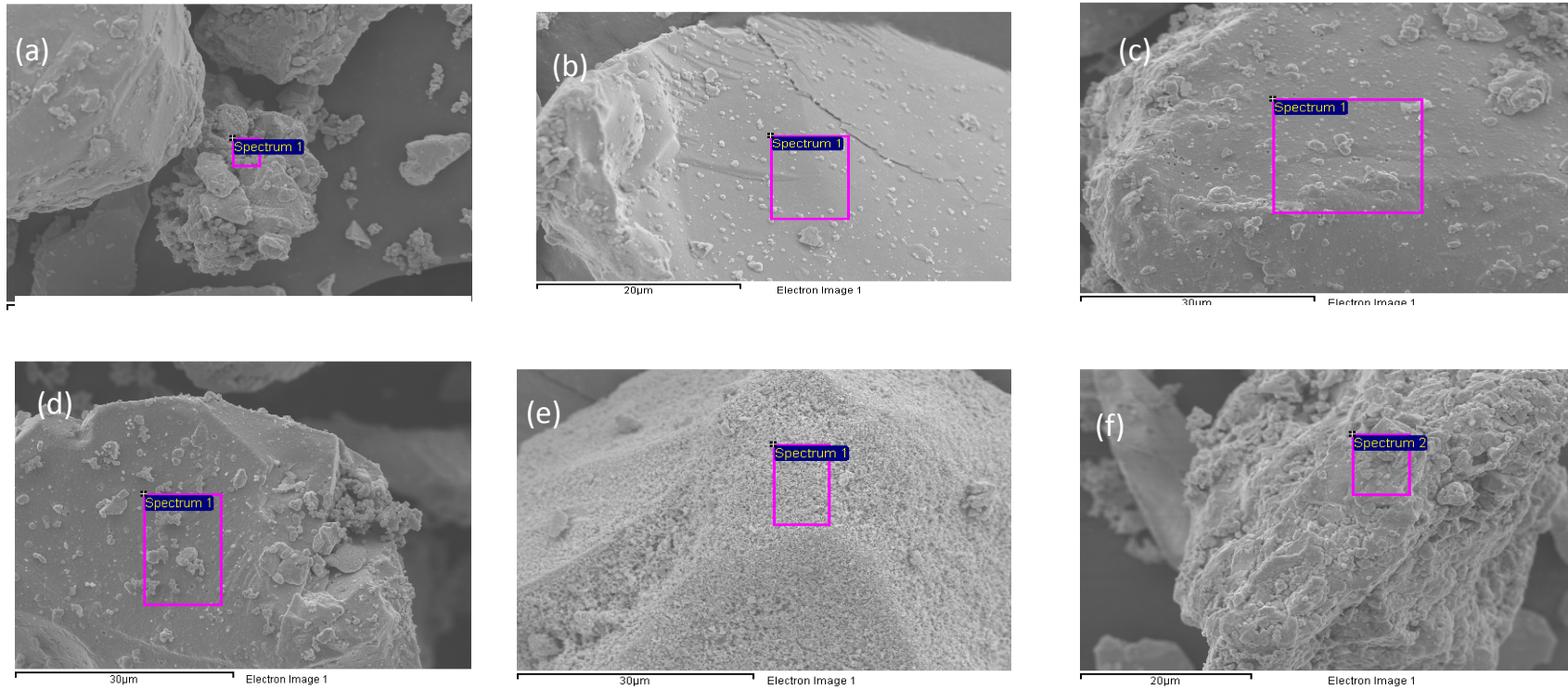


圖 3-72. 表 3-132 中 No.1、No.2 與 No.16 之 EDS 分析位置

(a)No.1, (b)No.1, (c)No.2, (d)No.2, (e) No.16, (f)No.16

的磷含量為 8.74~12.65wt.%， No.2 為 7.83~13.16wt.%，No.16 為 9.53~9.83wt.%，再從表 4-133 中得知，No.2 和 No.16 的快速放電性能優於 No.1，因此可知磷含量確實會影響到金屬氫化物的快速放電性能。

3-4-2 直交表實驗設計法實驗條件選擇

利用 SAS 分析中所得的 $Pr>F$ 值，可得知各因子對系統影響之次序。在二水準直交表完成實驗後，經 SAS 分析得到各因子的 $Pr>F$ 值，從中得知各因子在模式中之顯著性，接著再以此分析結果設計三水準直交表，利用此三水準直交表進行實驗後，利用 SAS 分析並且搭配回應曲面法，探討最佳化實驗條件。因在挑選實驗因子便顯得非常重要，如果具有顯著性之因子沒有被挑選到時，便可能會造成實驗模式的誤差，使得分析結果無法正確的描述實驗結果。

在 3-3-3 節中，以所求出之迴歸式計算實驗預測值時，有一組出現為負值的現象，理論上電池的利用率並不會有負值出現，如果迴歸分析中計算出負值，則可能是因為所求出之迴歸式無法正確描述實驗現象，也就是迴歸式的適切性不佳(R^2 太低)，導致所計算之實驗預測值會有很大的偏差產生，甚至有不符物理現象狀況產生。

表 3-133. 經表 3-132 中 No. 1 和 No. 16 化學鍍條件修飾之金屬氫化物快速放電之利用率

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 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, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, 溫度= 30°C。

No.#	Utilization/%				
	Discharge rate				
	1C	2C	4C	7C	10C
1	78.7 \pm 1.3	74.9 \pm 1.3	66.2 \pm 1.4	37.8 \pm 1.1	15.4 \pm 1.6
2	101.3 \pm 1.6	98.9 \pm 1.0	9.1 \pm 1.7	75.7 \pm 0.6	58.7 \pm 1.2
16	90.9 \pm 3.8	88.0 \pm 2.1	72.9 \pm 0.2	56.0 \pm 0.6	35.6 \pm 4.7

#此編號與表 3-2 相同

3-4-3 化學鍍修飾金屬氫化物之文獻比較

表 3-134 為本研究與相關文獻中以化學鍍對金屬氫化物進行修飾後所得快速放電之活性物利用率比較表，由表中可發現以鍍鎳或 Ni-P 的文獻比較，吾人改質所得之金屬氫化物在 2C、7C 及 10C 放電後之活性物利用率分別為 101.6、73.1 與 51.6%；而文獻中以鍍 Ni 及 Ni-P 來修飾金屬氫化物時，其利用率在 2C 時大約 90%，故本文可得較佳之結果。但是文獻中以鍍銅進行修飾後，改質所得之活性物在高速放電時之利用率表現相當高，推測這應和鎳及銅的性質不同有關，在文獻[30]中指出相同的金屬氫化物分別以化學鍍法鍍上銅和鎳後，其交換電流密度和電荷轉移阻抗分別為 176.00 mA g^{-1} 和 160.36 mA g^{-1} ， $174.51 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 和 $191.53 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ ，此結果均顯是化學鍍銅可能得到較高之交換電流密度與較低的電荷轉移阻抗，表示化學鍍銅可得到較佳的反應動力。

表 3-134 以化學鍍對金屬氫化物修飾後在快速放電中活性物利用率

化學鍍修飾金屬氫化物	放電速率	活性物利用率	Ref.
Ni(15wt.%)	2.22C	91%	[38]
Ni	1C	50%	[39]
Ni-P	1C	70%	[39]
Ni(15w.t%)	2.05C	90%	[40]
Cu(9.0 wt.%)	10C	99.4%	[41]
Ni	7C	79.4%	[74]
Cu(5.0 wt.%)	8C	75%	[60]
Ni-P(經表 4-2 中 No.3 化學鍍 鎳條件修飾,7.80 wt.% Ni)	2C	101.6%	本研究
Ni-P(經表 4-2 中 No.3 化學鍍鎳條件修飾,7.80 wt.% Ni)	7C	73.1%	本研究
Ni-P(經表 4-2 中 No.3 化學鍍鎳條件修飾,7.80 wt.% Ni)	10C	51.6%	本論文

接下來吾人比較其文獻中對它鎳/金屬氫化物電池中快速放電性質的比較，其結果整理在表 3-135，由表中可知當改質方式著重在改善電極材料本身性質時，其改質效果會比表面改質來的好，吾人推測這是因為影響金屬氫化物的充放電性最主要的因素為金屬氫化物的巨觀與微觀結構[73]，因此化學鍍修飾只能影響金屬氫化物的表層性質，對於其主體性值影響有限，不過化學鍍鎳可以和其他的改質方法做結合，使的改質效果更加提升。

表 3-135 鎳/金屬氫化物電池在快速放電能性能文獻之比較

研究方向	放電速率	活性物利用率	Ref.
探討多孔性發泡鎳網對電池性能影響	10C	89%	[15]
自行研發之電池	8C	80%	[77]
使用奈米級氫氧化鎳粉末製備正極	10C	90%	[13]
使用氫氧化鎳/碳複合材料為正極材料	10C	89%	[12]
以 KBH_4 對金屬氫化物做表面修飾	5C	85%	[76]
在正極添加奈米級 CoO	5C (8% CoO)	91.3%	[75]
	10C(8% CoO)	88.6%	
Ni-P(經表 4-2 中 No.3 化學鍍鎳條件修飾,7.8 wt.% Ni)	7C	73.1%	本研究
Ni-P(經表 4-2 中 No.3 化學鍍鎳條件修飾,7.8wt.% Ni)	10C	51.6%	本研究

第四章. 結論與建議

綜合本論文中研究之結果可獲得以下結論：

1. 金屬氫化物經化學鍍鎳修飾後，對於其電容量的提升效果有限，這是因為所鍍上的鎳層本身不具儲氫性能，因此對電容量影響不大但可改善快速放電性能之活性物利用率，其原因為(1)鎳層可增加金屬氫化物導電性、(2)促進電荷轉移、(3)提升交換電流密度、(4)增加電催化活性以及(5)可加強金屬氫化物的抗氧化能力，使的氫原子較易在金屬氫化物表層擴散。

2. 在金屬氫化物快速充電性質方面，因為當大電流充電時速率決定步驟為金屬氫化物內部氫原子和儲氫合金形成金屬氫化物的反應，而化學鍍鎳主要為修飾金屬氫化物表層，因此以化學鍍鎳修飾金屬氫化物對於快速充電性質之改善有限。

3. 以交流阻抗分析未修飾之金屬氫化物電極，發現當 DOD 由 0% 增加到 80% 時，其電荷轉移阻抗由 1.349 增加到 1.680 Ω ，而擴散阻抗由 2.35 下降到 1.98 Ω 。在放電過程中，金屬氫化物電極表面生成氧化物，造成電荷轉移阻抗上升；但當 DOD 增加時，因金屬氫化物所含的氫濃度較低，因此可供擴散的空位(vacuum site)較多，且此時的氫都是以 α 相存在，放電時可省去向轉換的步驟($\beta \rightarrow \alpha$)，故擴散阻抗減少，此結果與以 CV 法分析擴散係數時所得結果一致。

4. 設定化學鍍條件為反應時間為 10 min、反應溫度為 70°C、金屬氫化物用量為 4g、pH 為 7.0、還原劑用量為 30g L⁻¹ 與錯合劑用量為 10 g L⁻¹ 製備所得(及表 3-2 中之 No.3 條件), 在活化後利用率為 103.1%, 當 DOD 由 0% 增加到 80% 時, 由交流阻抗分析法測得之電荷轉移阻抗由 2.185 增加到 2.430Ω, 而擴散阻抗則由 2.300 降到 2.050Ω。同樣的活性物材料, 利用 CV 法測定其擴散係數, 發現當 DOD 增加至 80% 時, 電極材料中氫原子的擴散係數由 0.325×10⁻⁸ 提升到 12.3×10⁻⁸ cm² s⁻¹。

5. 由二水準直交表設計實驗中之分析結果, 得知化學鍍鎳條件操作在反應時間為 10 min, 反應溫度為 90 °C, 儲氫合金含量為 4 g, pH 為 7.0, 還原劑用量為 15 g L⁻¹, 錯合劑用量為 30 g L⁻¹, 對於金屬氫化物的活性物利用率較佳。例如在表 4-2 中 No.3 的化學鍍條件在反應時間為 10 min、反應溫度為 70°C、金屬氫化物用量為 4g、pH 為 7.0、還原劑用量為 30g L⁻¹、錯合劑用量為 10 g L⁻¹, 經此條件修飾之金屬氫化物可得最佳之活性利用率(103.1%)。

6. 經由三水準直交表對化學鍍鎳條件和金屬氫化物放電性質做更詳細之探討後, 以不同放電性能為回應值, 可得到各回歸方程式

1) 以活性物利用率為回應值所得之迴歸方程式:

$$y = 101.24074 - 1.15556A^2 - 1.37222B^2 - 1.75556D^2 \\ + 1.70833AB - 1.01667AC - 3.63333A - 2.93889B \\ + 1.4389C - 2.66111E + 1.21667F$$

(2)以 10C 放電時金屬氫化物活性物利用率為回應值之迴歸方程式為

$$y = 44.18370 - 13.03778B^2 - 5.37111C^2 - 16.07111E^2 \\ - 4.43167AB + 7.18167AC + 3.69000BC + 4.73778B + \\ 6.89556C + 3.77333D - 2.34889F$$

(3)以在 60 % SOC 下以 10C 瞬間放電之電功率為回應值之迴歸方程式為

$$y = 1.89444 - 0.37167A^2 - 0.19B^2 - 0.1667F^2 + 0.1BC \\ + 0.11167A + 0.13222B + 0.08111C + 0.14722D \\ - 0.08833E - 0.08F$$

根據本研究之結論，仍有地方可再做進一步之研究，提出以下之建議：

1. 本文獻中只針對化學鍍鎳對金屬氫化物充放電性質進行探討，且大部分相關文獻中的研究也都是以鍍鎳為主，不過化學鍍中可選擇其他材料，例如鍍銅或鈷，或者是如三元合金(例如鎳-鈾-磷、鎳-

鎢-磷等)，亦可結合多種的表面修飾方法，來探討對金屬氫化物充放電性能之影響。

2. 金屬氫化物在進行完化學鍍實驗後，所鍍上的鎳本身很容易被氧化。為了避免氧化的問題對實驗結果產生影響，化學鍍反應結束後，從鍍液中過濾金屬氫化物這過程的時間要短，以減少和空氣接觸的時間，且金屬氫化物從鍍液中過濾後在烘箱烘乾時一定要在真空狀態下烘乾，最後金屬氫化物的保存要盡量放置在隔氧或者是防潮箱之類的環境下，以減少和氧氣以及水氣接觸的機會。

3. 金屬氫化物本身是很微細的粉末，在本論文中進行化學鍍鎳都是在批次系統反應，雖然有使用均質機攪拌，但還是會有少許的金屬氫化物沉積在底部，這可能會造成鍍層均勻度不佳，因此可以考慮使用流動床系統(如流體化床)進行化學鍍，解決鍍層均勻度的問題。