

工作項目

標題：應用奈米碳管加強全鈦氧化還原電池之電極效能

Application of Carbon Nanotubes for the Performance Enhancement of Vanadium Redox Battery

主要工作項目：

1. 以物理氣相沉積(PVD)及化學氣相沉積(CVD)方式對電池原電極進行修飾
2. 藉由場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)與比表面分析(BET)對電池電極進行分析
3. 將電極修飾前、後組裝全鈦氧化還原電池進行充放電性能測試

電池架構及運作說明：

鈦氧化還原電池實驗架構為以離子交換膜為正負極中心，兩側以電極、液體流道板、集電板夾擠形成一個單電池，同時以二個幫浦各自輸送不同價態的鈦離子硫酸溶液 (Anode: $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$, Cathode: $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$) 進入電池正、負極端進行反應(如右 Fig. 1)，當電池要進行充電時，藉由外部電源獲得電子使陽極端四價鈦離子氧化成五價；而陰極端是從三價鈦還原至二價，而放電時則化學反應相反，而使能供給電能，使負載運作。

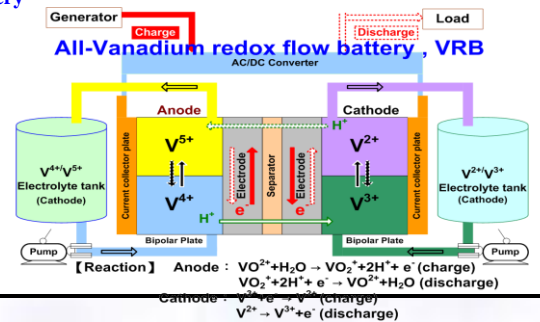


Fig. 1. 全鈦氧化還原電池架構及運作

內容摘要

(1) 物理氣相沉積(PVD)

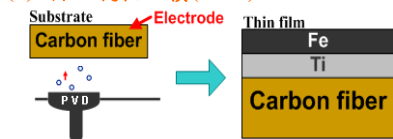


Fig 2. PVD 薄膜沉積

首先我們對電池架構中的原電極(碳纖維)進行沉積 Ti 及 Fe 奈米膜層，以當成長碳管的緩衝層、觸媒層；其厚度比為：3nm(Ti) : 7nm(Fe)

(2) 化學氣相沉積(CVD)

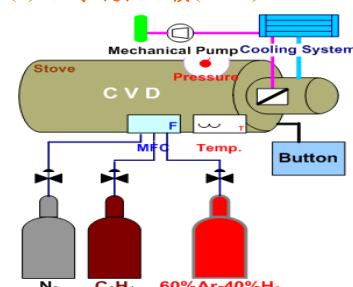


Fig. 3. CVD 製程設備

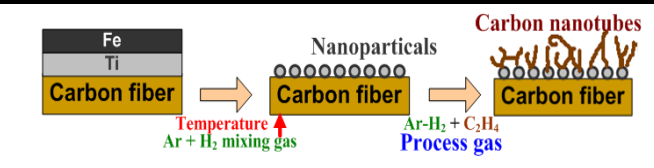


Fig. 4. 奈米碳管成長示意圖

碳管成長簡介：

當原電極(含 Ti、Fe)試片置入爐內升溫時因其膜層奈米級厚度可使得材料溶點降低至 1/3，約在 600°C 便有機會形成金屬奈米粒子，之後通入碳源裂解溶於粒子中並進行擴散、析出奈米碳管。

碳管製程說明：

- (a) 將沉積薄膜後的 Sample 放置高溫爐內並且進行升溫、抽真空。
- (b) 當爐內壓力抽至約 10^{-3} torr 時以混合氣(60%Ar-40%H₂)破真空，讓爐內充滿氣體至壓力到達常壓(1 atm)；並且切換混合氣流量。
- (c) 等待溫度到達預設值時設定碳源(C₂H₄)流量並通入；接著依照所需成長碳管時間來計時，一旦成長時間完成隨即停止進氣、加溫並且進行抽真空。
- (d) 直到爐內溫度降至常溫便可取出試片進行分析或組裝成電池測試。
- (e) 而我們製程參數以固定成長時間 40min、改變溫度、濃度比二者來調控，實驗參數如下表(1)。

表(1) 碳管成長參數

溫度(°C)	750			800			850		
濃度比 (C ₂ H ₄ /Ar-H ₂)	1/5	1/10	1/15	1/5	1/10	1/15	1/5	1/10	1/15

(3) 比表面積分析(BET)

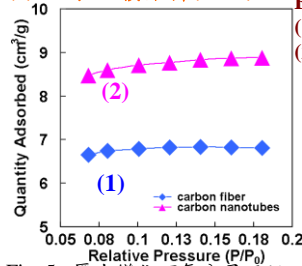


Fig. 5. 壓力變化下氮分子吸附

Experiment:

- (1) Carbon fiber
- (2) C.F. with nanotubes(800°C, 1/10 40min)

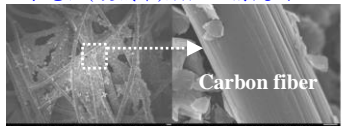
Sample	Surface area (m ² /g)
(1)	21.9829
(2)	29.9813

原電極與經碳管修飾進行 BET 測試，結果發現表面積大小提升約 36%

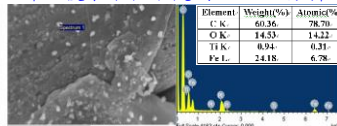
實習成果

(4) FE-SEM、EDS 分析

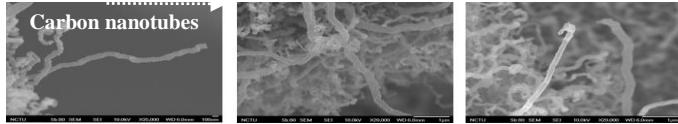
1. 原電極(碳纖維)顯微結構觀測



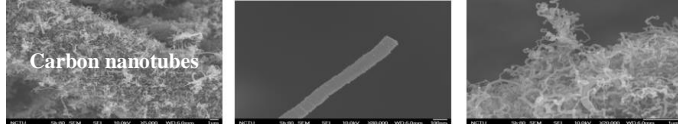
2. 升溫後奈米粒子觀測及 EDS 分析



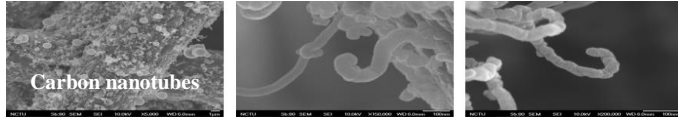
3. 碳管成長條件觀測 - 750°C (1/5, 1/10, 1/15)



4. 碳管成長條件觀測 - 800°C (1/5, 1/10, 1/15)



5. 碳管成長條件觀測 - 850°C (1/5, 1/10, 1/15)



(5) 電池充放電效率測試

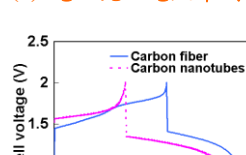


Fig. 6. 電池充放電測試

效率定義如下：

Energy efficiency (ε%)

$$\epsilon\% = \frac{\int_{\text{discharge}} VI dt}{\int_{\text{charge}} VI dt}$$

V: Cell Voltage

I: Charge/Discharge Current

t: During Time

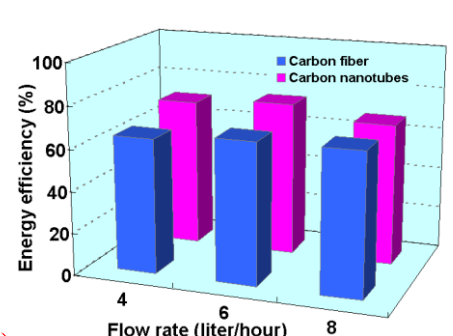


Fig. 7. 原電極與碳管修飾後(800°C, 1/10)在電解液不同流速下效率測試

(6) 結論：

1. 本研究成功提昇電極表面積效益
2. 原電極電池效率不隨流速而有太大差異
3. 當附有碳管電極電池效率測試下皆有顯著提升性能並在流速 6L/hr 為最佳表現
4. 未來將針對不同碳管條件進行系統性的測試、比較

材料工程

姓名：陳柏穎

指導老師：程志賢

實習單位：工業技術研究院

實習廠區：能環所-燃料電池組

實習期間：97.7/24 - 98.9/23

指導主管：林賜岱、楊昌中