

### 3-2-2-3 修飾後金屬氫化物之快速充電性能

3-2-2-2 節的測試都是快速放電方面的測試，但應用在油電混合車的電池，快速充電性也是個很重要的性能，因此在此節中吾人進行了兩項關於快速充電的測試。其中之一是在較大的 SOC(0% ~ 120% SOC)範圍充電，接著是以大電流在 40% ~80% SOC 範圍內進行充電。

首先測試是以大電流充電，其測試程序為以 4、12、20、28 與 30C 速率充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到 0.95V，計算其電容量後和理論電容量計算利用率。

表 3-35 和表 3-36 為利用表 3-2 中化學鍍鎳條件修飾金屬氫化物後，分別從 0% 充電到 120% SOC 時活性物之利用率，同樣的在此討論數據時，都以表 3-35 為主(計算利用率時不考慮鎳含量)。由表 3-35 可發現，金屬氫化物經化學鍍鎳後對於其快速充電之利用率不具提升作用，在表 3-35 中顯示以 30C 速率充電時，經修飾後利用率最好的為 No.2 的 69.9%，和未修飾的 66.3% 差異性不大。吾人推論化學鍍修飾對快速充電改質效果不大的原因敘述如下。

金屬氫化物電極充電時，氫原子會由電解質擴散到電極表層，被吸附後接著再擴散到其內部形成金屬氫化物，其總反應以(3-8)式表示

表 3-35 以表 3-2 化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物電極以大電流從

0% 充電到 120%SOC 之活性物利用率(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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

測試程序:在電池完成活化後，以 4、12、20、28 和 30C 充電從 0% SOC 充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到 0.95V，T=30 $^{\circ}$ C。

No.#	Utilization/%				
	Charge rate(range from 0% SOC to 120% SOC)				
	4C	12C	20C	28C	30C
-----*	95.0 $\pm$ 0.5	82.1 $\pm$ 0.03	75.2 $\pm$ 0.9	70.8 $\pm$ 1.4	66.3 $\pm$ 1.7
1	77.4 $\pm$ 2.8	72.1 $\pm$ 3.3	68.5 $\pm$ 2.9	63.8 $\pm$ 1.7	56.8 $\pm$ 4.2
2	92.5 $\pm$ 2.3	84.0 $\pm$ 0.9	77.4 $\pm$ 0.5	71.8 $\pm$ 0.1	69.9 $\pm$ 0.1
3	96.8 $\pm$ 0.03	86.3 $\pm$ 0.2	78.0 $\pm$ 0.1	70.5 $\pm$ 0.5	67.1 $\pm$ 0.3
4	85.7 $\pm$ 0.6	74.9 $\pm$ 2.2	66.5 $\pm$ 3.6	58.0 $\pm$ 4.8	52.8 $\pm$ 4.1
5	64.3 $\pm$ 0.7	54.7 $\pm$ 0.3	49.3 $\pm$ 0.7	44.5 $\pm$ 0.5	41.6 $\pm$ 0.6
6	89.8 $\pm$ 0.9	77.5 $\pm$ 1.2	70.2 $\pm$ 1.1	64.4 $\pm$ 0.8	62.9 $\pm$ 0.6
7	90.6 $\pm$ 0.9	77.8 $\pm$ 2.0	67.5 $\pm$ 2.1	56.7 $\pm$ 0.3	50.9 $\pm$ 0.9
8	88.5 $\pm$ 1.5	79.0 $\pm$ 0.002	70.7 $\pm$ 0.5	64.0 $\pm$ 1.0	61.8 $\pm$ 1.2
9	83.8 $\pm$ 1.0	68.8 $\pm$ 2.6	63.7 $\pm$ 1.5	59.7 $\pm$ 0.9	58.9 $\pm$ 0.6
10	26.0 $\pm$ 0.5	20.7 $\pm$ 0.7	18.9 $\pm$ 0.4	16.8 $\pm$ 0.3	16.3 $\pm$ 0.2
11	63.6 $\pm$ 4.4	52.2 $\pm$ 3.5	42.6 $\pm$ 1.2	38.2 $\pm$ 2.5	35.1 $\pm$ 1.1
12	89.1 $\pm$ 2.2	75.2 $\pm$ 1.6	60.4 $\pm$ 3.9	55.6 $\pm$ 1.7	46.8 $\pm$ 1.8
13	87.4 $\pm$ 0.9	74.3 $\pm$ 0.5	68.5 $\pm$ 1.7	61.2 $\pm$ 0.8	57.5 $\pm$ 1.5
14	1.3 $\pm$ 0.3	2.5 $\pm$ 0.1	3.4 $\pm$ 0.005	4.1 $\pm$ 0.002	4.3 $\pm$ 0.5
15	26.3 $\pm$ 1.3	22.5 $\pm$ 0.2	20.1 $\pm$ 0.3	18.3 $\pm$ 0.5	15.7 $\pm$ 0.5
16	89.7 $\pm$ 1.2	79.3 $\pm$ 3.4	71.7 $\pm$ 4.3	66.0 $\pm$ 4.4	63.6 $\pm$ 3.2

#此編號與表 3-2 相同 \*未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物

表 3-36 以表 3-2 化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物電極以大電流從

0% 充電到 120%SOC 之活性物利用率(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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

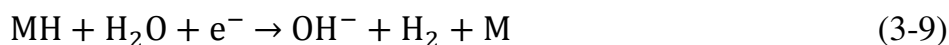
測試程序:在電池完成活化後，以 4、12、20、28 和 30C 充電從 0% SOC 充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到 0.95V，T=30 $^{\circ}$ C。

No.#	Utilization/%				
	Charge rate(range from 0% SOC to 120% SOC)				
	4C	12C	20C	28C	30C
-----*	95.0 $\pm$ 0.5	82.1 $\pm$ 0.03	75.2 $\pm$ 0.9	70.8 $\pm$ 1.4	66.3 $\pm$ 1.7
1	75.2 $\pm$ 2.7	70.1 $\pm$ 3.2	66.5 $\pm$ 2.8	62.0 $\pm$ 1.6	55.2 $\pm$ 4.1
2	85.8 $\pm$ 2.1	78.0 $\pm$ 0.8	71.9 $\pm$ 0.5	66.7 $\pm$ 0.1	64.9 $\pm$ 0.1
3	89.2 $\pm$ 0.02	79.5 $\pm$ 0.1	71.9 $\pm$ 0.1	65.0 $\pm$ 0.4	61.8 $\pm$ 0.2
4	81.6 $\pm$ 0.6	71.3 $\pm$ 2.1	63.3 $\pm$ 3.4	55.2 $\pm$ 4.6	50.3 $\pm$ 3.9
5	58.3 $\pm$ 0.7	50.6 $\pm$ 1.4	45.6 $\pm$ 1.4	40.9 $\pm$ 1.1	39.1 $\pm$ 0.9
6	79.9 $\pm$ 0.8	69.1 $\pm$ 1.1	62.5 $\pm$ 1.0	57.4 $\pm$ 0.8	56.1 $\pm$ 0.5
7	81.9 $\pm$ 0.8	70.4 $\pm$ 1.9	61.0 $\pm$ 1.9	49.5 $\pm$ 1.5	45.9 $\pm$ 0.9
8	82.9 $\pm$ 1.6	74.0 $\pm$ 0.2	66.2 $\pm$ 0.7	60.0 $\pm$ 1.1	57.9 $\pm$ 1.3
9	74.3 $\pm$ 0.8	61.0 $\pm$ 2.3	56.5 $\pm$ 1.3	52.9 $\pm$ 0.8	52.2 $\pm$ 0.5
10	26.3 $\pm$ 0.2	20.8 $\pm$ 0.5	18.8 $\pm$ 0.4	16.3 $\pm$ 0.2	16.1 $\pm$ 0.1
11	62.3 $\pm$ 4.3	51.1 $\pm$ 3.4	41.7 $\pm$ 1.1	37.4 $\pm$ 2.5	34.4 $\pm$ 1.0
12	82.2 $\pm$ 2.0	69.3 $\pm$ 1.4	55.7 $\pm$ 3.6	51.3 $\pm$ 1.6	43.1 $\pm$ 1.6
13	81.7 $\pm$ 0.7	68.7 $\pm$ 1.0	63.3 $\pm$ 1.1	55.6 $\pm$ 0.6	51.3 $\pm$ 1.0
14	1.3 $\pm$ 0.3	2.5 $\pm$ 0.1	3.4 $\pm$ 0.01	4.1 $\pm$ 0.0	4.3 $\pm$ 0.5
15	26.3 $\pm$ 1.3	22.5 $\pm$ 0.2	19.9 $\pm$ 0.4	18.0 $\pm$ 0.8	15.7 $\pm$ 0.5
16	82.7 $\pm$ 1.1	73.1 $\pm$ 3.1	66.1 $\pm$ 4.0	60.8 $\pm$ 4.0	58.6 $\pm$ 3.0

#此編號與表 3-2 相同 \*未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物



當充電速率加大時，氫原子和電極活性物形成金屬氫化物(MH)的速度小於電解還原 H<sub>2</sub>O 生成氫原子的速率，因此金屬氫化物電極表面存積過多之氫原子，將結合以氫氣的方式釋出[70]，其反應式為(3-9)



因此在快速充電時，氫原子和電極活性物形成金屬氫化物的反應為速率決定步驟，此反應在金屬氫化物內部進行，但化學鍍鎳修飾只能修飾到金屬氫化物外層，對於其內部的性質影響不大，且所鍍上的鎳不具儲氫能力，所以金屬氫化物經化學鍍鎳修飾後，對於充電性能並沒有很大的改善。

圖 3-38 到圖 3-42 為未修飾金屬氫化物、利用表 3-2 中 No.2 和 No.3 條件修飾後金屬氫化物在各充電速率下之充電曲線，可發現隨著充電速率增加至 28C 以上時，充電曲線之電壓不是很穩定，同時吾人觀察到電池產生大量的氣體，因此吾人推論造成電壓不穩就是因為大量氣體的析出所造成，而氣體的析出也就影響了電池整體的充電效率。圖 3-43 為 Shi 等人[70]以 1C 速率對鎳/金屬氫化物電池充

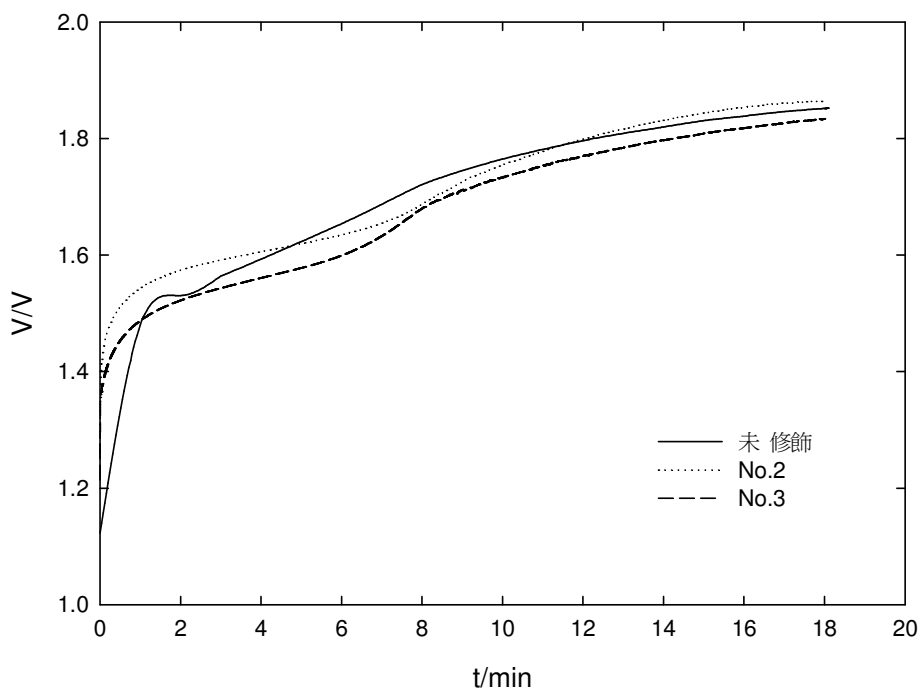


圖 3-38 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物與以表 3-2 中 No.2 和 No.3 化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物以在 4C 充電速率下之充電曲線

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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

測試程序:在電池完成活化後以 4C 充電到 120% SOC,再以 0.2C 放電到 0.95V, T=30 °C。

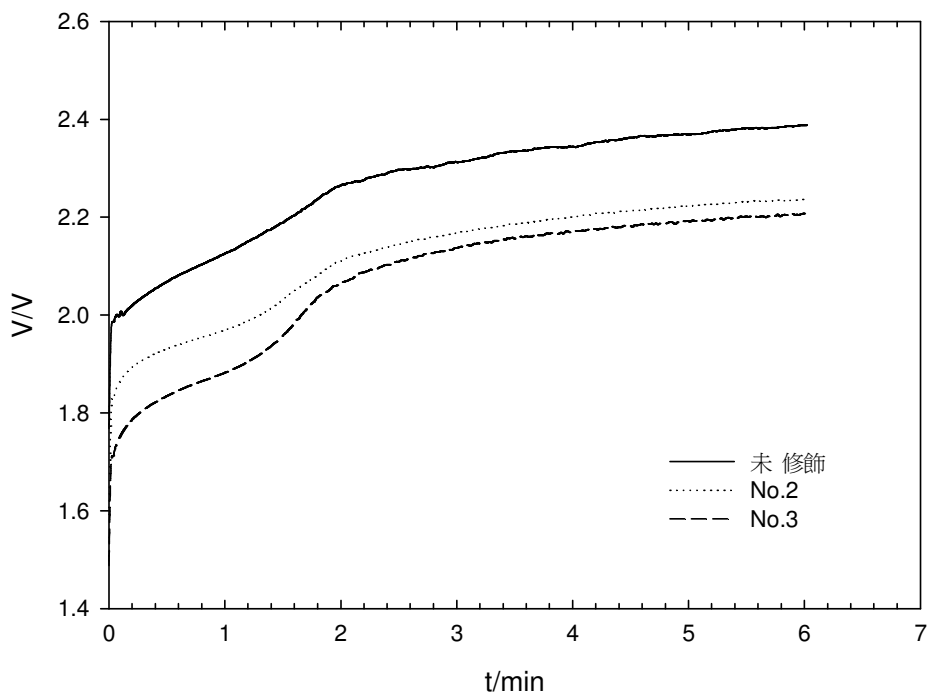


圖 3-39 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物與以表 3-2 中 No.2 和 No.3 化

學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物以在 12C 充電速率下之充電

曲線

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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

測試程序:在電池完成活化後以 12C 充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到

0.95V，T=30 °C。

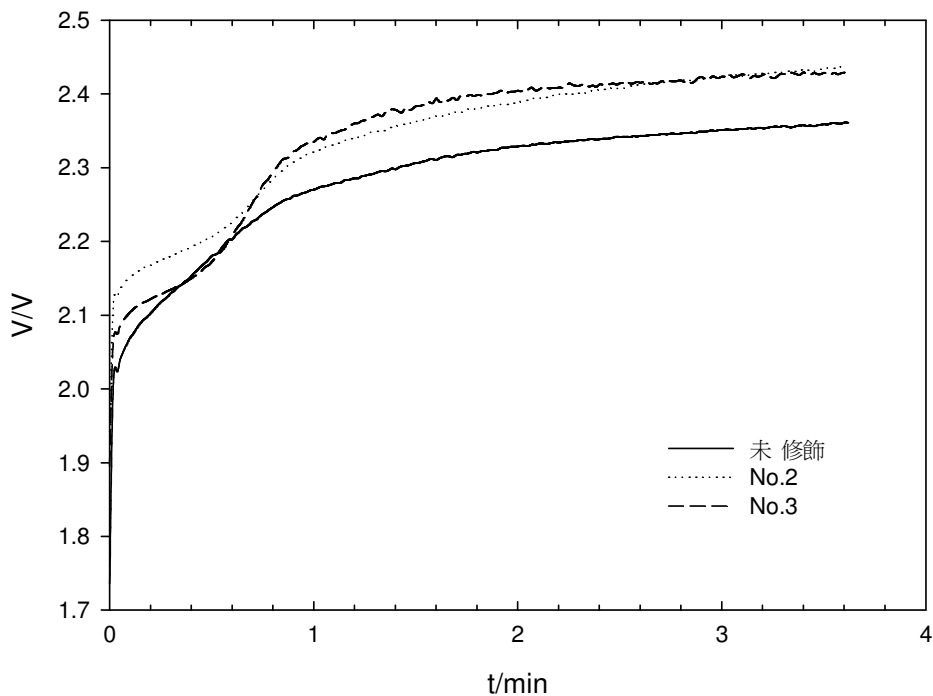


圖 3-40 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物與以表 3-2 中 No.2 和 No.3 化

學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物以在 20C 充電速率下之充電

#### 曲線

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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

測試程序:在電池完成活化後以 20C 充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到

0.95V，T=30 °C。

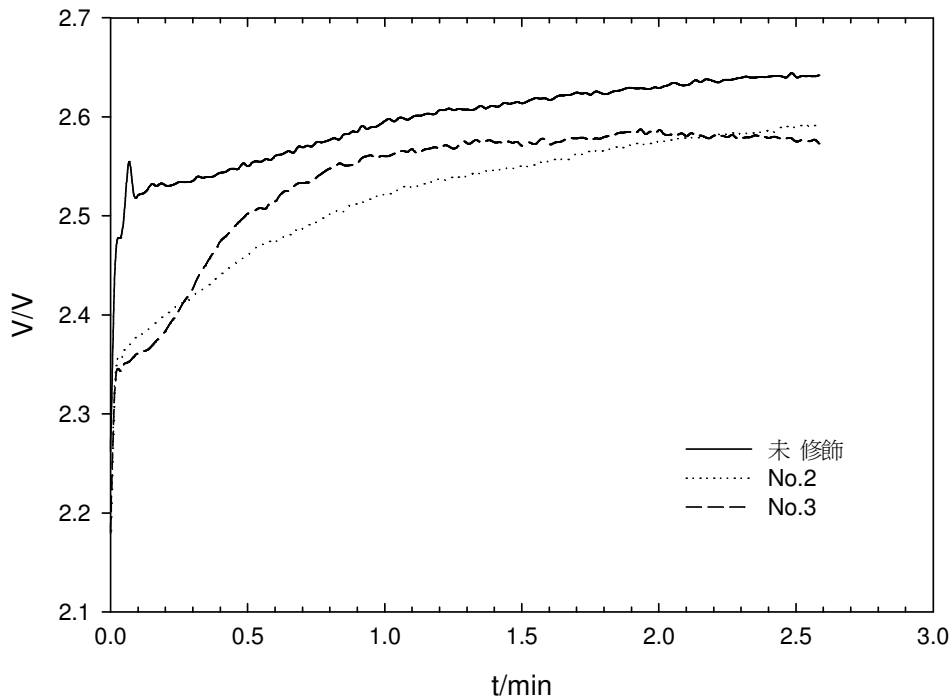


圖 3-41 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物與以表 3-2 中 No.2 和 No.3 化

學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物以在 28C 充電速率下之充電

#### 曲線

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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

測試程序:在電池完成活化後以 28C 充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到

0.95V，T=30 °C。



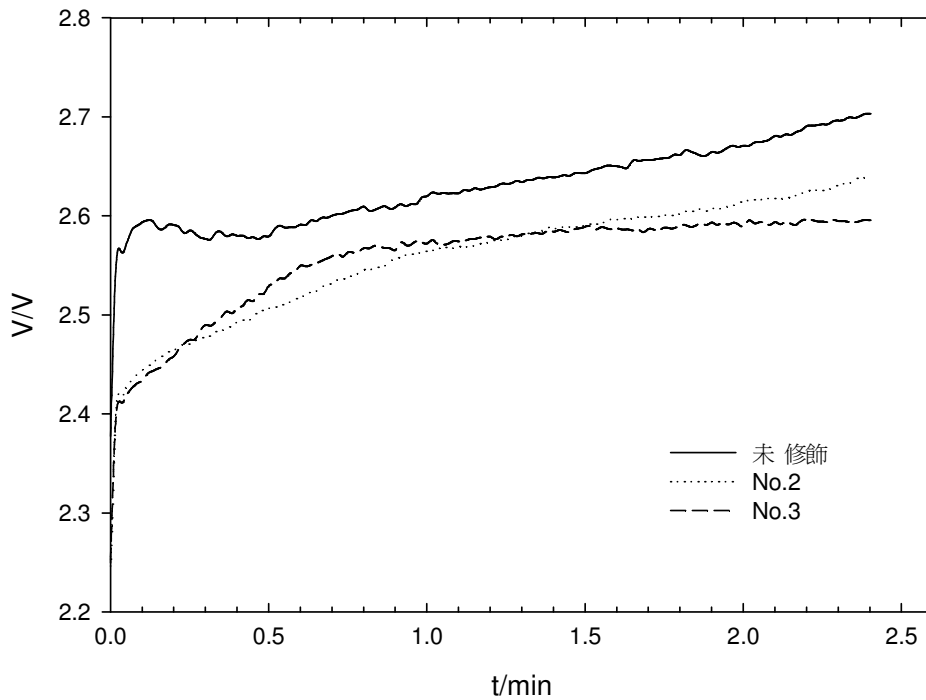


圖 3-42 未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物與以表 3-2 中 No.2 和 No.3 化

學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物以在 30C 充電速率下之充電

#### 曲線

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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

測試程序:在電池完成活化後以 30C 充電到 120% SOC，再以 0.2C 放電到

0.95V，T=30 °C。

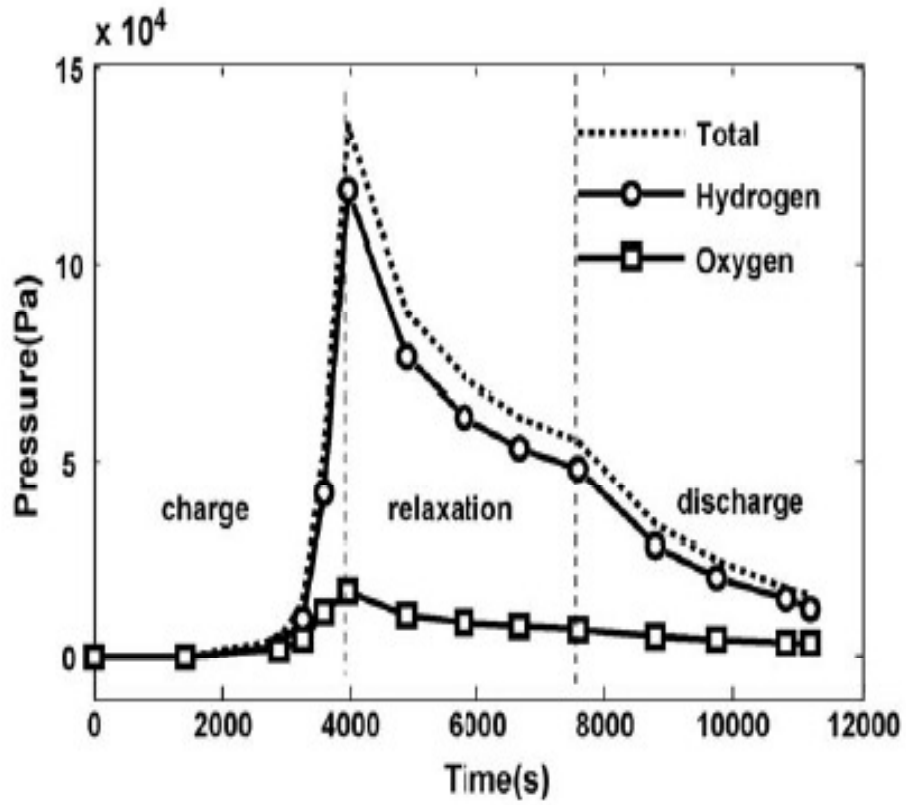


圖 3-43 Shi 等人以 1C 速率對鎳/金屬氫化物電池充放電時，以

GC 偵測電池內部氣體壓力變化圖[70]

放電時，使用 GC 偵測電池內部氣體的氣壓變化，由圖中可發現在充電終點時壓力會突然變大，而這壓力變化的來源主要是來自於產生氫氣，而氧氣的含量變化不大。因此吾人認為觀察到電池產生的氣體是以氫氣為主，並伴隨少量的氧氣。

接著進行在較小的 SOC 範圍內(40%~80% SOC)進行大電流充電，測試程序為以 0.2C 從 0% 充電到 40% SOC，再分別以 4、12、20、28 和 30C 從 40% 充到 80% SOC，之後再以 0.2C 放電，計算其放電容量和充電效率，充電效率定義為放電容量和充電容量之比，進行此項測試的目的是因為應用在油電混合車的鎳/金屬氫化物電池，經常要在小 SOC 範圍內快速充電。表 3-37 為修飾後金屬氫化物之充電效率，由表中也可發現化學鍍鎳在此範圍內之充電效率同樣的大多低於未修飾者，較佳者(No.2、3、5、6、9 與 12)與未修飾者比較改善不大，和前述以大電流從 0% 充到 120% SOC 時的結果一樣，雖然測試程序改變，但其修飾效果還是不顯著。而表 3-37 中所得充電效率均較表 3-35 所得者佳，這是因為表 3-36 中所得測試程序中，前半段是以 0.2C 充電 40% SOC，故其充電效果會比全部都以大電流充電之表 3-34 來的好。

表 3-37 以表 3-2 化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物電極以大電流從

40% 充電到 80%SOC 之充電效率

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+56 $\mu$ PVA(7.69wt.%)。

測試程序:在電池完成活化後,電池先以 0.2C 充電到 40% SOC,以 4、12、20、28 和 30C 充電到 80% SOC,再以 0.2C 放電到 0.95V, T=30°C。

No.#	Charge efficiency/%				
	Charge rate(charge from 40% SOC to 80% SOC)				
	4C	12C	20C	28C	30C
-----*	94.9 $\pm$ 0.3	85.7 $\pm$ 0.6	83.2 $\pm$ 0.3	81.4 $\pm$ 0.1	80.7 $\pm$ 0.2
1	82.9 $\pm$ 2.5	80.0 $\pm$ 2.4	78.2 $\pm$ 2.5	76.8 $\pm$ 2.4	76.4 $\pm$ 3.1
2	93.2 $\pm$ 1.8	92.0 $\pm$ 0.2	88.3 $\pm$ 0.2	85.3 $\pm$ 0.1	84.7 $\pm$ 0.1
3	96.0 $\pm$ 0.2	93.4 $\pm$ 0.3	89.3 $\pm$ 0.2	86.1 $\pm$ 0.1	85.0 $\pm$ 0.5
4	95.0 $\pm$ 0.1	87.2 $\pm$ 1.5	84.8 $\pm$ 1.0	83.8 $\pm$ 2.4	79.3 $\pm$ 1.6
5	92.0 $\pm$ 1.0	90.7 $\pm$ 0.7	87.2 $\pm$ 0.8	83.9 $\pm$ 0.1	81.8 $\pm$ 0.8
6	93.7 $\pm$ 0.3	90.5 $\pm$ 0.5	84.5 $\pm$ 0.5	82.0 $\pm$ 1.0	80.5 $\pm$ 0.5
7	91.7 $\pm$ 0.2	88.4 $\pm$ 0.7	84.8 $\pm$ 1.2	81.5 $\pm$ 1.3	79.8 $\pm$ 0.8
8	94.1 $\pm$ 0.1	87.7 $\pm$ 0.5	84.9 $\pm$ 1.2	82.3 $\pm$ 1.9	79.3 $\pm$ 0.1
9	90.4 $\pm$ 1.7	86.5 $\pm$ 1.3	83.3 $\pm$ 2.0	80.9 $\pm$ 2.2	80.4 $\pm$ 2.4
10	36.2 $\pm$ 1.2	35.1 $\pm$ 1.1	34.6 $\pm$ 0.6	33.6 $\pm$ 0.6	32.8 $\pm$ 0.8
11	88.6 $\pm$ 4.2	79.9 $\pm$ 0.2	76.3 $\pm$ 0.2	74.1 $\pm$ 0.2	72.6 $\pm$ 0.2
12	92.3 $\pm$ 2.3	87.8 $\pm$ 2.4	84.3 $\pm$ 1.7	81.6 $\pm$ 1.3	80.4 $\pm$ 0.6
13	93.4 $\pm$ 2.1	88.4 $\pm$ 3.3	84.5 $\pm$ 3.5	76.1 $\pm$ 1.5	75.2 $\pm$ 2.0
14	0.5 $\pm$ 0.1	0.8 $\pm$ 0.1	1.2 $\pm$ 0.2	1.7 $\pm$ 0.2	2.1 $\pm$ 0.2
15	50.7 $\pm$ 0.3	48.9 $\pm$ 3.1	49.0 $\pm$ 1.0	48.6 $\pm$ 0.8	48.4 $\pm$ 0.3
16	87.8 $\pm$ 4.7	84.4 $\pm$ 1.9	81.6 $\pm$ 0.9	78.9 $\pm$ 0.9	78.0 $\pm$ 1.0

#此編號與表 3-2 相同 \*未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物