

# 國立交通大學

資訊學院 資訊學程

## 碩士論文

基於使用者特性之鋰離子電池充電程序最佳化

Optimization of Charging Procedure by User Pattern  
for Li-Ion Battery



研究生：陳明達

指導教授：簡榮宏 教授

中華民國九十九年七月

基於使用者特性之鋰離子電池充電程序最佳化  
Optimization of Charging Procedure by User Pattern  
for Li-Ion Battery

研究生：陳明達 Student：Ming-Ta Chen

指導教授：簡榮宏 Advisor：Rong-Hong Jan



A Thesis  
Submitted to College of Computer Science  
National Chiao Tung University  
in partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master  
in  
Computer Science  
July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

# 基於使用者特性之鋰離子電池充電程序最佳化

學生：陳明達

指導教授：簡榮宏

國立交通大學 資訊學院 資訊學程碩士班



近年來，由於電腦科技的持續演進，驅使相關產品的趨勢往輕、薄、短、小。其中無線網路的發展與網際網路結合下，相關可攜式的產品設計，如手機、相機、筆記型電腦等產品更為廣泛。電池則是提供這些可攜式電子產品所需的電力來源。其中鋰離子電池具有高電壓與高單位容量的特性逐漸成為電子產品之電池的主流。

本篇論文中探討鋰離子電池之電化學及充放電特性，並建立一電池容量壽命與其他因子關係的模式，進而依據使用者可能之行為特徵改善，達到延遲鋰離子電池老化及延長使用壽命之目的。

# Optimization of Charging Procedure by User Pattern for Li-Ion Battery

Student : Ming-Ta Chen

Advisors : Dr. Rong-Hon Jan

Degree Program of Computer Science  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

Since the evolution of computer industry is changing everyday in the recent years. Related products are tendency toward light, slim, short and small. Meanwhile the wireless network joins internet solution, it makes portable products, such as mobile phone, camera and notebook are more popular. No doubt that the role of battery is more important too. Moreover the characteristic of the Li-Ion battery of high operating voltage and power density lead it to be the mainstream in the electrical industrial field, especially in mobile devices application.

Therefore, thesis is trying to clarify the characteristic of elect-chemistry of Li-Ion battery during charging and discharging cycle. We present a model of battery life time which is used to prolong its cycle life through each characteristic of charging voltage, current, ambient of environment. Furthermore, we optimize the cycle life of battery using user mobility pattern.

## 誌 謝

在此由衷的感謝師長，簡榮宏教授，在這幾年的教誨及悉心的指導，其中經歷個人職場轉換跑道，其論文題目亦經過變更，教授再次指導專題論文的方向，致使本論文能持續順利進行，論文完成的過程中，得到老師大力的協助，使得論文內容更為嚴謹，也感謝口試委員，王國禎教授及朱鴻棋教授，抽空對於論文上的指導，在此再次表示誠摯之謝意。

同時要感謝過程中的好友包括陳泰宏先生，陳慶雄先生、黃國彰先生及其他好友等，提供相關的協助及幫忙。

最後要感謝家人一路的鼓勵及支持，才能堅持至今。本論文獻給所有關心我的人，尤其是我的家人。



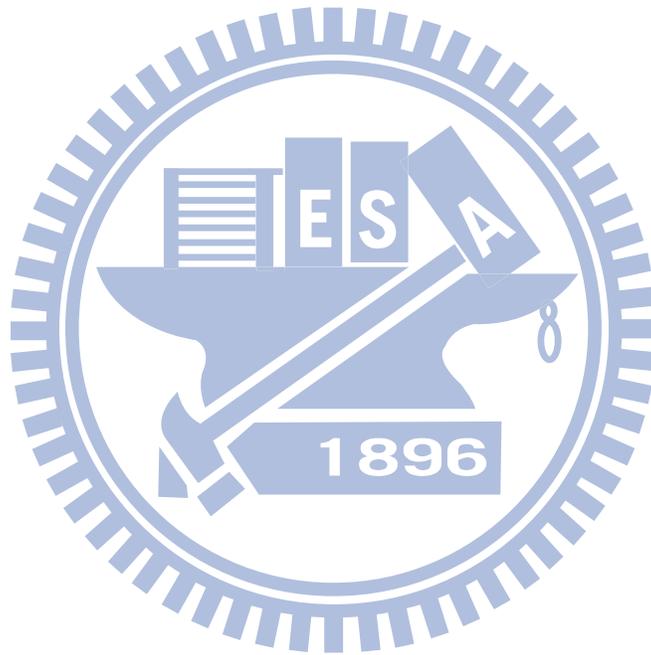
陳明達  
謹誌於交通大學  
計算機網路實驗室

中華民國 99 年七月

目 錄	
第一章 簡介	1
第二章 鋰離子電池特性	5
2.1 名詞定義	5
2.2 電池充放電運作原理	8
2.3 鋰離子電池簡化模型	11
2.4 鋰電池串聯/並聯的平衡	12
2.5 電池容量 SOH 與 SOC	13
第三章 電池壽命及容量影響	16
3.1 充電溫度與容量分析	16
3.2 充電電壓與容量分析	17
3.3 充電電流與容量分析	19
3.4 靜置與儲存分析	20
3.5 實驗總結	21
第四章 充電程序最佳化	22
4.1 使用者特性分析	22
4.2 經常性使用者	25
4.2.1 三種使用狀態及充電法則	25
4.2.2 狀態圖及充電電壓方法	26
4.2.3 方法驗證	29
4.3 閒置性使用者	31
第五章 結論	32
參考文獻	33

## 表目錄

表3.1 不同充電溫度與容量之鍍鋰程度 .....	16
表3.2 不同充電電壓與容量之鍍鋰程度 .....	18
表3.3 不同充電電流與容量之鍍鋰程度 .....	19
表3.4 靜置與儲存特性比較表 .....	20
表4.1 靜置SOC比較表.....	31



## 圖目錄

圖 1.1 ACPI 電源管理及各狀態關係.....	3
圖 2.1 CC-CV 充電方式.....	6
圖 2.2 電池模組典型電路方塊圖 .....	8
圖 2.3 鋰離子電池等效模型 .....	11
圖 2.4 平衡電路方塊圖 .....	12
圖 2.5 EMF.....	15
圖 2.6 Voltage at different discharge rate.....	15
圖 3.1 溫度與容量之鍍鋰程度分佈.....	17
圖 3.2 不同充電電壓與鍍鋰程度分佈.....	18
圖 3.3 電流與容量之鍍鋰程度分佈.....	19
圖 4.1 充電電壓 4.1V 與 4.2V 比較.....	23
圖 4.2 平移充電電壓 4.1V 與 4.2V 曲線.....	23
圖 4.3 充電電壓 4.2V 單次有效容量.....	24
圖 4.4 充電電壓 4.1V 單次有效容量.....	24
圖 4.5 三種使用者狀態.....	26
圖 4.6 三種使用者狀態之狀態圖.....	26
圖 4.7 三種使用者狀態間轉態時序圖.....	28
圖 4.8 SBS1.1 軟體介面.....	30
圖 4.9 SMBus1.1 硬體介面.....	30

圖 4.10 微處理機方塊圖..... 30

圖 4.11 Adapter 使用者狀態實驗結果..... 31



# 第一章 簡介

近年來，由於電腦科技的持續演進，驅使相關產品的趨勢往輕、薄、短、小。其中無線網路的發展，如 802.11b/g、藍芽(Blue tooth)、WiMAX 等快速發展，與網際網路結合下，相關可移動的設備如移動網路裝置(MID)以及電子書(e-book)等類型的可攜性設計，更為廣泛。這類設備主要的電力來源為電池。

因應環保、節能、省碳趨勢，其相關電子產品的電池材料，也由原鉛酸、鎳鎘、鎳氫電池，發展到鋰離子二次電池，其中鋰聚合物電池提供可攜式電子產品如手機、相機和筆記型電腦等，主要電力來源。由於鋰離子電池具有高電壓(為鎳氫 1.2V 的三倍)與單位體積容量高(為鎳氫 300Wh/L 的 1.5 倍)的特性[1]，無鎳鎘與鎳氫等記憶效應且循環使用壽命長，使其成為在可攜式電子設備、伺服器、電動腳踏車，機汽車及太陽能備用儲能等各方面應用主流。

可攜式裝置如筆記型電腦使用年限在五至七年不等，但是鋰電池往往兩到三年得更換一次。因此如何延長鋰電池的循環使用壽命，則可使得單次使用時間增長，在現今可攜式裝置是非常重要的課題。一般而言延長鋰電池的循環使用壽命，可從三個方向著手，一為電池化學材料的改善、二為電源使用上的管理方法、三則是充電程序的方法。

鋰離子電池材料早期發展至今，由其正極材鋰鈷氧(LiCoO<sub>2</sub>)及負極材料以碳(carbon)所組成，有效容量可達 2400mAh 左右，使用上也最為普遍，雖然在電池次數壽命上，較其他鎳氫電池等為佳，但其使用壽命受外在環境溫度及充放電大小影響較大。電池材料的好壞攸關電池的性能，改變電極的正極和負極材料，可望改善其壽命特性。在新的負極材料設計

上，則由最初的石墨(pristine graphite)[2]，鋰塗佈石墨(Li-doped graphite)，進而使用合金塗佈石墨(Al-doped graphite)，甚至於結合錫鈷碳(Sn、Co、C)來防止負極剝落膨脹的問題，以提高電池持壽命[3]。在正極材料上，則使用鋰鎳鈷氧(LiNiCoO<sub>2</sub>)，但由於鎳為稀有金屬有短缺之虞，故在新材料開發上[4]，以碳覆蓋的鋰鐵磷(Carbon-coated LiFePO<sub>4</sub>)[5]其使用次數壽命較鋰鈷氧可增加到兩倍約千次以上，但其有效容量較低，目前則被應用在電動車上。同時使用奈米化(Nano tubes)的電極則使得鋰電池遷入遷出的應力變化較小，也可達到增加電池壽命的目的。增加鋰電池材料與電解液之間的反應，會增加自放電率故而影響電池壽命，在電池材料與電解液之間的反應取得平衡，以獲得減緩老化的速度[6]。

其二在電源管理方法上有進階電源管理(Advanced Power Management, APM)、動態電源管理(Dynamic Power Management, DPM)及進階組態與電源管理界面(Advanced configuration and power Interface, ACPI)等方式。其中 APM 乃 Intel 與 Microsoft 於 1992 年建立之一套電源管理架構，為早期電腦使用，以基本輸入輸出系統(BIOS)作為電源管理中心，在使用上有其先天的限制。而進階組態與電源管理界面是在 1997 年由 HP、Intel、Microsoft、Phoenix 及 Toshiba 共同制定之開放工業標準。新的電源管理大都以 ACPI[7]及 DPM[8]使用為主。

進階組態與電源管理界面(ACPI)，用在系統中管理電源使用效率及電源分配的方法。一般電腦系統中，可區分成幾個模組(例如 CPU，DRAM，及無線模組等)，每一模組依其電源使用狀態，可分為待命(standby)、暫停(suspend)、冬眠(hibernate)及低功耗(Low power)等狀態，ACPI 就是用來管理並分配各個模組的電源狀態，以達到降低電源的消耗。ACPI 中

的電源政策管理(Power Policy Management)則依據系統狀態(如 CPU 負載)動態選擇其對應的設定參數，進而驅動在底層的組態與電源界面管理。ACPI 的電源管理狀態由 G0、G1、G2 和 G3 等四個狀態組成(如圖 1.1 所示)。G0 表達正常工作狀態，G1 則有 S1~S4 四個次狀態，S1 僅中央處理器(CPU)停止指令運行，S2 則停止中央處理器供電，通常不使用此模式，S3 則僅隨機記憶體(DRAM)能有供電，電腦回復時速度較快。至於 S4 則稱安全睡眠(亦稱 Hibernation)，主記憶體內容均儲存至非發揮性的記憶體中，例如硬碟或快閃記憶體，確保作業當下狀態，資料內容，及應用程式執行狀態的保存。G2(亦稱 Soft off) 則有部份電路能供電，可提供喚醒系統之能力，如可透過按壓鍵盤或有網路通訊發生等來喚醒系統，G3 則完全關閉電源。

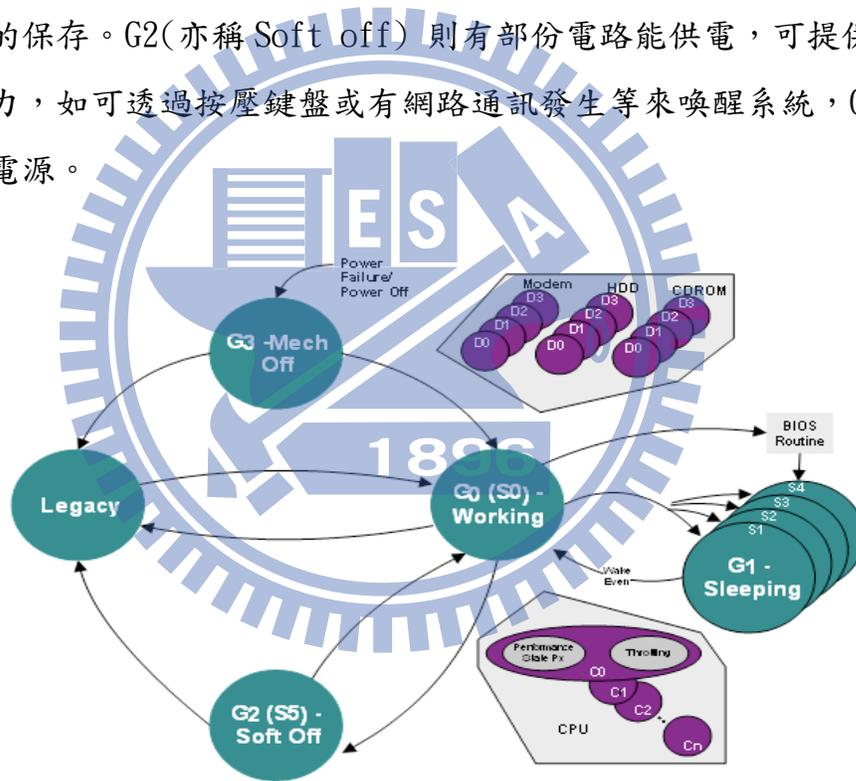


圖 1.1 ACPI 電源管理及各狀態關係

動態電源管理(DPM)設計上，則仍架構在 ACPI 電源管理下，使用 ACPI 上的電源政策管理，建立各裝置在不同電源管理狀態下，有不同的操作電壓及頻率，如此一來透過降低其裝置的操作電壓及降低操作頻率，便可有效減少電源電池消耗。

其三充電的程序方法，乃指經由充電器對鋰離子電池充電，直到電池充飽為止之程序。目前對鋰離子電池均以 CC-CV 為主，意指以定電流 (Constant Current, CC) 即固定電流方式為第一階段充電，再以定電壓 (Constant Voltage, CV) 即固定電壓為第二階段充電達到電池充飽的目的。上述充電方式中的電壓電流大小及操作環境溫度，均會影響鋰電池的壽命。

因此本篇論文將針對鋰離子電池充電的程序部份，探討其電化學及材料特性與動作原理，找出其充電程序中設定之定電壓與定電流大小對電池使用壽命之影響，並針對筆記型電腦充電程序及使用者操作行為，建立一套鋰電池充電程序的運作方式，以延長電池壽命並增加電池有效容量。



## 第二章 鋰離子電池特性

本章節中將先介紹電池模組的名詞定義及基本的充放電運作原理，然後探討電池簡易模型、內阻及電池串並聯時對電池循環使用壽命的影響，並說明電池中 SOH 及 SOC 的定義及電池容量計算的方法。

### 2.1 名詞定義

#### (1) mAh 與 mWh (毫安小時 與 毫瓦小時)

電池公稱(Nominal)容量的單位有兩種：一為毫安小時(mAh)，另一為毫瓦小時(mWh)。mAh 表示一小時可提供之輸出多少毫安的能力，例如 2400mAh，即表示一電池公稱容量為充電/放電一小時的電流為 2400mA 之能力。mAh 一般用於電池單元(cell unit)與電池模組(battery module)之輸出容量。mWh 表示一小時可提供之輸出毫功率，例如 30000mWh(30Wh)亦即表示此電池可在單位小時提供 30W 輸出之能力，一般只用於電池模組總輸出容量。

#### (2) C rate

C rate 泛指電池充電及放電電流大小的比率單位，即實際容量與設計容量的比率關係，其中大寫 C 則表示容量(Capacity)。

其式子如下：

$$C \text{ rate} = \frac{\text{實際充(放)電容量 (mAh)}}{\text{設計容量 (mAh)}} \quad (1)$$

例如有一電池其容量為 2800mAh，若以 2800mA 放電 1 小時則稱為 1C 放電電流，若以 1400mA 放電 1 小時則稱為 0.5C 放電電流。另一方面若此電池 1 小時僅能提供充電 1400mA，則稱之 0.5C 充電電流。

### (3) 電池內部阻抗(Impedance)

電池內部阻抗簡稱內阻，當內阻愈低代表電池提供的放電 C rate 可相對較大。而電池的老化過程，亦可由電池電阻的變化越來越大得知。

### (4) 開路電壓(Open Circuit Voltage, OCV)

用以表示電池在無負載及無充放電下所量得的電池開路電壓。

### (5) 定電流定電壓 (Constant Current/Voltage, CC-CV)

鋰離子電池以定電流(CC)為第一階段充電(如圖 2.1 中，CC 標示的位置)，再以定電壓(CV)為第二階段充電(如圖 2.1 中，CV 標示的位置)達到電池充飽的目的。

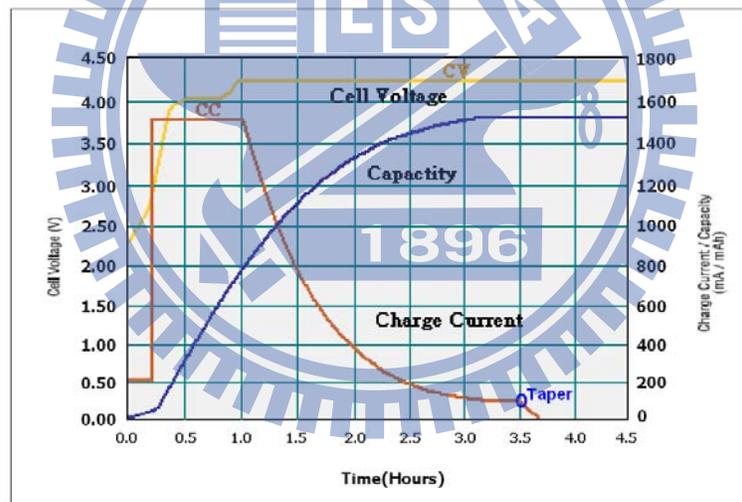


圖 2.1 CC-CV 充電方式

### (6) 遞減電流(Taper Current)

一般而言電池充電會設有充飽截止之門檻值，若以電流作為門檻值此電流稱之遞減電流。(如圖示 2.1 中，Taper 標示遞減電流)

### (7) 循環週期(Cycle Life)

循環週期用以定義電池有效容量及使用次數，以  $n\%SOC@m$  表示，其中  $n\%$  表示有效容量百分比；SOC(State of Charge)表充電狀態； $m$  表示使用週期。例如某一電池的循環週期規格為  $70\%SOC@300$  表示此電池使用 300 次後，其有效容量仍有原設計容量之 70%。

#### (8) 充電狀態(State Of Charge, SOC)

稱為當下的電池容量百分比。估計電池容量的方式如下:在充電或放電狀態下，量測電流的大小及方向以時間積分方式取得電池有效的實際容量百分比。

#### (9) 健康狀態(State Of Health, SOH)

衡量電池的可使用之容量壽命的良好情況，稱為電池的健康狀態(SOH)。

#### (10) 滿充容量(Fully Charge Capacity, FCC)

表示經過完整放電及充電的週期下，所取得的當次可充飽之電池容量，以 mAh 為單位表示。

#### (11) 脈波充電(Pulse Charge)

脈波充電是為了加速電池充飽及縮短充電時間的另一方式充電方式。脈波充電是於原 CC-CV 的 CV 下以更高的充電電壓充電，透過充電電壓週期性開( $t_{on}$ ) 及關( $t_{off}$ )持續直到充飽截止條件之方式。



人式(Master)，電池模組主動定期回報電池狀態，一為奴僕式(Slave)由系統要求下，方回報電池之狀態。目前以奴僕式居多，以降低電源耗電及減少資料傳輸過於頻繁，造成資料碰撞(Collision)及服務品質(QOS)下降。

類比前端又稱第一段保護電路其主要負責控制電源充放電路徑上的金屬氧化物半導體場效電晶體(MOSFET)之開關，以達到第一段保護電池安全的目的，包含電流短路、電壓過高、過低保護，同時接收來到 EC 電路充放電截止的資訊，其並服從其充電放電路徑開關之控制要求。一旦有異常的情形發生，則 AFE 直接將充放電的電源路徑，透過 MOSFET 將其開路，直到該異常消失之後，才回復之正常狀態。

第二段保護電路作為過電壓之保護元件其動作是獨立運作，不受其他電路影響，一旦異常發生便直接動作將保險絲(Fuse)熔斷使得電池充放電運作永久失效。其目的是當 EC 及第一段保護電路失效時，第二段能及時提供保護之功能，由於電池安全特別在意於充電電壓的過高，故第二段以過電壓作為電池模組安全保護之機制。

一般電池模組的運作方式可分為充電、放電及閒置三個週期，分別說明如下：

(一) 充電週期:在充電週期上，電池模組在允許開始充電之前，EC 會先確認各電池單元的溫度及開路電壓均在可充電合理的規格範圍之內，一般鋰鈷電池(LiCoO<sub>2</sub>)在 4.2v 至 3.0v 之間，一旦有超出規格則 EC 透過 AFE 控制保護充電的 MOSFET 將其開路，直到異常條件消除，方可恢復充電的 MOSFET 開關重新導通。系統依照 SMBus 上協定[9]從電池模組取得額定(Rated)充電電壓及電流數值後，送出充電電壓及電流要求至充電器作充電的動作，智能充電器(Smart Charger)依充電要求，提供正確的充電電壓電流至電池模組進行充電。充電進行分為兩階段，第一階段為定電流方式(CC)

以額定電流作充電，第二階段為定電壓方式(CV)以額定電壓作充電，確保充電電壓不超過電池可允許的安全充電電壓。直到充電截止電壓及遞減電流達到電池充飽條件門檻的充飽條件，才停止充電之動作。在充電過程中如果第一段保護 AFE 或 MOSFET 開關異常，無法正常致能(Enable)充電或禁致(Disable)的動作，則 EC 經一延遲滯時間(Delay Time)後，確認其異常仍然存在則直接將保險絲熔斷。當另一異常條件充電電壓高於額定電壓且 EC 無法正常動作將其禁致時，第二段保護電路直接動作將保險絲熔斷。一旦第一段保護 AFE 失效或第二段過電壓保護電路作動，充放電路徑將開路其電池模組將永久失效並無法再使用，即使異常情形已消失並回復至安全範圍。

(二)放電週期:在允許放電週期上，則放電開關 MOSFET 得保持導通，一旦異常則放電開關會立即開路。其典型停止放電條件為，放電電流超出額定電流、短路迴路發生、溫度異常或電池電壓過低，只要任一條件發生便立即停止放電，直到所有異常條件排除。

(三)閒置週期:在閒置週期上即表示當下無充電或放電電流，其 EC 處於閒置狀態。在此條件下，若電池模組上的 SMBus 通訊介面停止互相溝通，並達到一固定閒置時間後，EC 便進入至睡眠模式，直到通訊介面動作則回到閒置週期上。在閒置週期上，一旦有充放電電流發生，EC 則跳至對應之充放電週期。

## 2.3 鋰離子電池簡化模型

電池循環週期壽命會受到環境溫度、充放電電壓及電流大小等因素影響，而表現在電池量測方法上便是電池的內部阻抗。圖 2.3 表示鋰離子電池等效模型[10][11]。

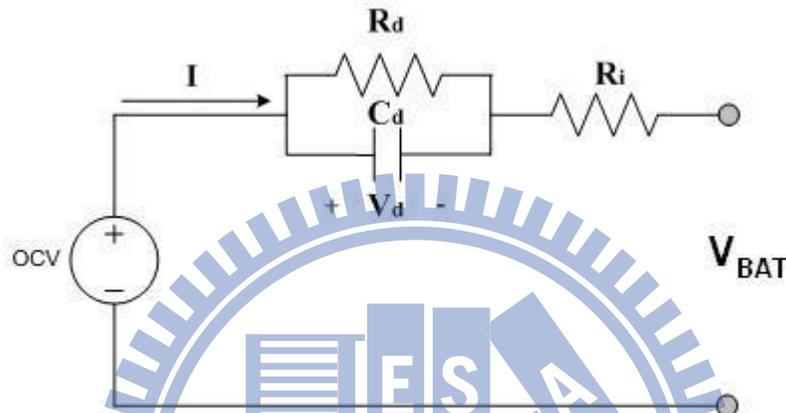


圖 2.3 鋰離子電池等效模型

圖 2.3 中的 OCV 表示的平衡開路電壓， $R_d$  及  $C_d$  則是表示動態響應電容及電阻阻抗模型， $R_i$  串聯用以表示靜態阻抗。 $V_{BAT}$  的兩端電壓，即由電池單元的開路電壓再加上，AC 響應時的等效  $C_d$  電容電壓與  $R_d$  並聯，再加上一串聯  $R_i$  電阻所構成。一般  $R_d$  及  $C_d$  可忽略之，其電池電壓( $V_{BAT}$ )可由下列式子計算求得。

$$V_{BAT} = OCV + IR_i \quad (2)$$

其中  $I$  為電流， $R_i$  為內部阻抗，當  $I = 0$  時， $V_{BAT} = OCV$

## 2.4 鋰電池串聯/並聯的平衡

電池模組是由多個電池單元所組成，在組成過程中藉由多個串並聯的連接後，形成一個完整之電池模組。雖然各電池單元在組成之前會先針對電池的內阻以相同阻抗作配對，但仍然會因為電池本身特性、串並聯連接的阻抗及電池單元配對手法精確度不同而有阻抗差異的不平衡情形[12]，因而影響電池可使用次數及壽命。

通常使用者在正常充放電使用時，受到內在條件電池本身電化學特性及老化影響，以及外在條件如環境溫度、濕度變化及充放電之電流、電壓時間的不同，使得電池模組內阻產生不同程度的改變及差異[13]。在充放電過程中，有其充電及放電電壓截止條件的限制，在此反覆充放電過程中，造成電池的容量產生差異，長時間的使用結果，形成電池單元間的容量及電壓差異而不平衡。為了補救此一現象，由硬體[14][15]或軟體控制充放電電流方式，改善電池組間電位差。圖 2.4 是一典型的電路平衡線路用於平衡電池組間電位差。

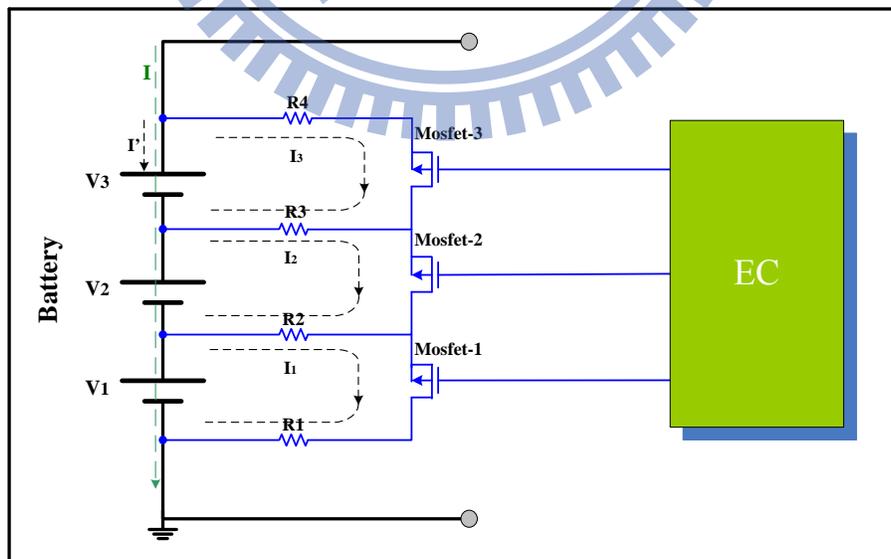


圖 2.4 平衡電路方塊圖

在圖 2.4 中，EC 透過量測每一電池電壓，可得知  $V_1$ ， $V_2$  及  $V_3$  電壓，用以監看各個電池單元間最大電壓及最小電壓的電壓差  $\Delta V$ ， $\Delta V$  的式子如下

$$\Delta V = \max\{V_1, V_2, V_3\} - \min\{V_1, V_2, V_3\} \quad (3)$$

一旦  $\Delta V$  大於可允許的電壓差門檻 ( $V_{threshold}$ )，表示其中有一電池單元電壓過高不平衡，我們可藉由降低對該電池單元的電壓，逐步達到平衡的目的。假設  $V_3$  遠高於其他兩組電池單元  $V_2$  及  $V_1$ ，則 EC 促使平衡電路將  $V_3$  迴路上的 MOSFET3 開關至導通狀態，如此一來， $V_3$  與  $R4$ ，MOSFET3 及  $R3$  形成一電流迴路  $I3$ ，其中

$$I3 = \frac{V_3}{R4 + R3} \quad (4)$$

充電時則將原來流經  $V_3$  的電流  $I$  減少為  $I'$  ( $I' = I - I3$ )，經過多次充放電週期而逐步達到平衡各電池單元間的電壓一致。此方法使用上要避免相鄰的兩個電池單元同時開啟平衡電路，否則會導致平衡線路失效。

## 2.5 電池容量 SOH 與 SOC

用以衡量電池的使用壽命及良好情況的指標稱為電池的健康狀態 (SOH)，其定義如下

$$SOH (\%) = \frac{\text{滿充容量 (mAh)}}{\text{設計容量 (mAh)}} \times 100\% \quad (5)$$

即滿充容量與設計容量的比率，其中設計容量 (Design Capacity) 表示電池原始設計規格容量，滿充容量 (Fully Charge Capacity) 則表示電池經

一次滿充後取得的容量。

用以表示電池的充電狀態(SOC)，其定義如下

$$SOC(\%) = \frac{\text{剩餘容量 (mAh)}}{\text{滿充容量 (mAh)}} \times 100\% \quad (6)$$

即剩餘容量與滿充容量的比率，其中剩餘容量(Remaining Capacity)則表示電池當下剩餘的容量。

典型計算電池容量的方法是透過量測電流流入及流出電池以時間積分，用以訂出其容量，此方法稱為庫倫計數法(Coulomb Counting Method)。

計算容量方式有所謂的記簿式法(Book-Keeping Management, BKM)，直接量測法(Direct Measurement Method)及電壓靜置法(Voltage Relaxation)等[16]。

(一)記簿式法: 記簿式使用庫倫計數法，同時將多組電池串並聯後，電池對應的影響因子，如溫度、充電及放電效率及使用週期次數、自放電及容量損失列入為計算條件的方法。

(二)直接量測法: 利用電池在經過一電流的階段後，參考其電池電壓(V)，電池阻抗(Z)及電壓時間( $\tau$ )的條件下，再根據溫度不同時所對應出的SOC。在監控方法上，時間不需要連續，EC或系統不需要全時監看條件變化，故一旦電池連接系統後，即時可以取得對應之SOC。其表示法如下

$$SOC = f_T(V, Z, \tau) \quad (7)$$

(三)電壓靜置法: 先將電池容量充電至100%SOC後，第一步驟以0.05C-rate方式放電一次，第二步驟則靜置24hr後，反覆以上第一及第二步驟流程逐次放電至電池容量為0%時，所量出的電動勢(Electromotive Force, EMF)[17]。以充放電各取得一特性曲線，並以內差(Linear-interpolation)

方式取得EMF，如圖2.5所示，而以0.05C小電流充放電是為了降低電壓壓差所產生的誤差關聯。

其中電壓靜置法，不使用庫倫時間積分，在實作上較容易，但此EMF受放電負載影響，容易因負載大小造成不同誤差，如圖2.6所示。

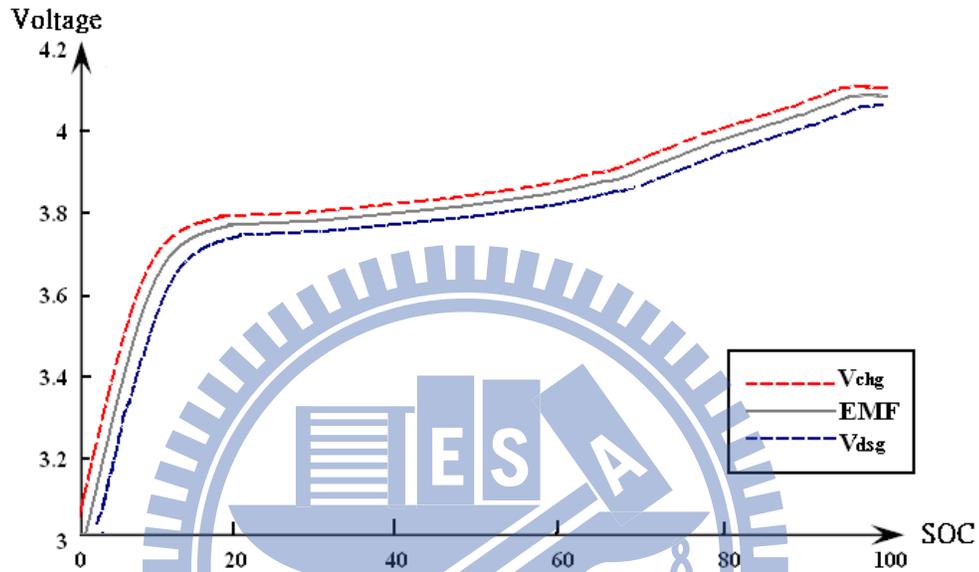


圖 2.5 EMF

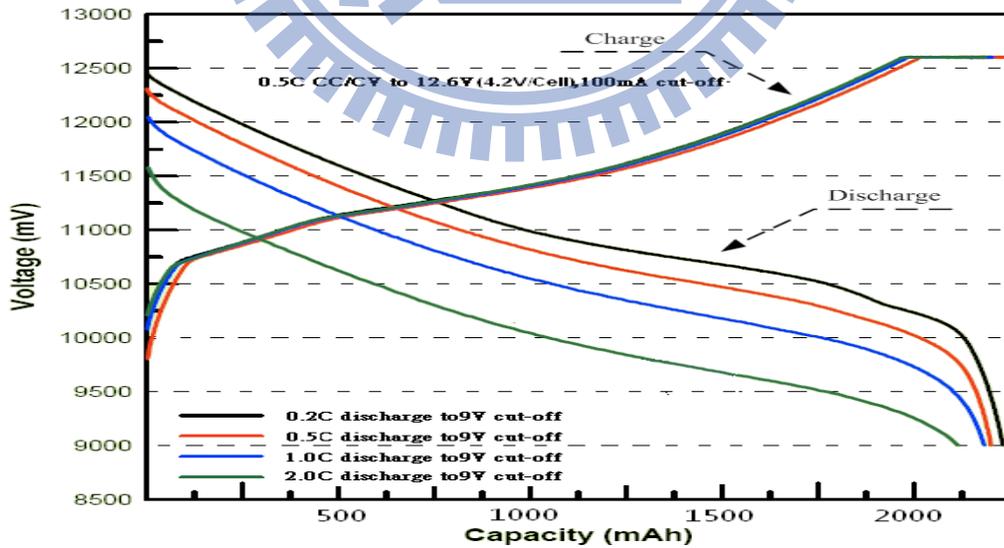


圖 2.6 Voltage at different discharge rate

# 第三章 電池壽命及容量影響

在本章中我們將分析影響電池壽命與容量的因子，電池壽命的老化程度在電化學上呈現出來，就是鋰離子在極片間往返時，在極片表面造成金屬鋰殘留的程度。鋰離子在極片表面殘留進而金屬化是不可逆，金屬化越嚴重則意謂電池容量損失越多，如能減緩鋰離子金屬化速度則有助於電池使用壽命延長，故本章進一步分別針對電池溫度、充電電壓、充電電流及靜置儲存作相關實驗，並觀察鋰電池的極片表面鋰離子金屬化之程度 [18]。

## 3.1 充電溫度與容量分析

測試目的: 鋰離子電池在不同環境溫度下充滿電後極片表面狀態

測試條件: 充放電比率為 0.8C，以 4.2V CC-CV 充電方式，充電截止的遞減電流 20mA。

測試結果:

極片表面鋰金屬化程度彙總如表3.1所示，從表3.1得知當充電溫度在 5~8°C 以下時，電池極片表面已出現不同程度鋰金屬化。圖3.1進一步指出，充電溫度在 0°C 以下則導致電極完全 100% 鋰金屬化嚴重影響電池容量。

表3.1 不同充電溫度與容量之鍍鋰程度

充電溫度	說明	判別
10°C 以上	極片表面狀態良好，無鍍鋰	OK
8°C	極片表面已有部分區域輕微鍍鋰現象	部分受損
5°C	極片表面顏色已經非金黃色, 表面一層均勻淺灰色	部分受損
0°C	極片表面完全被金屬鋰覆蓋	已受損
-10°C 以下	極片表面完全被金屬鋰覆蓋	已受損

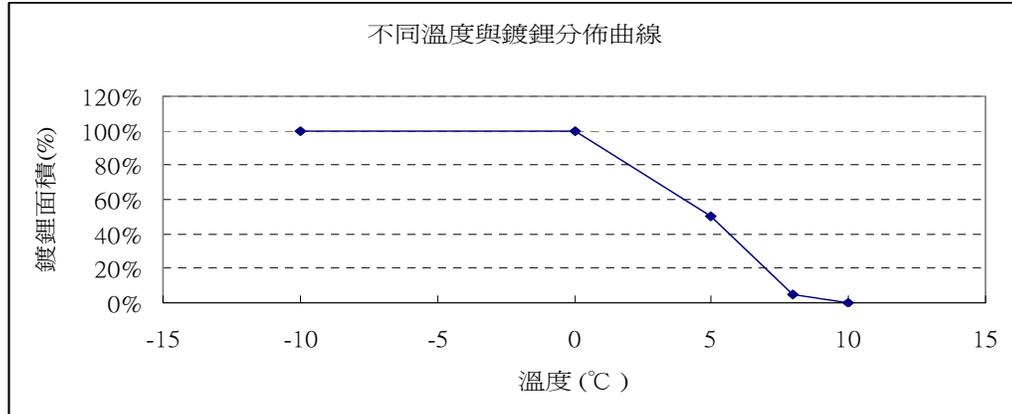


圖 3.1 溫度與容量之鍍鋰程度分佈

初步結論：

溫度上升與電池壽命成正比，但不可超出電池規格定義的操作溫度範圍 ( $T_{threshold}$ )，故使用充電時  $T_{th}$  作為影響健康狀態 (SOH) 的因子，以下列式子表示

$$SOH = f(T_{th}) \quad (8)$$

### 3.2 充電電壓與容量分析

測試目的：鋰離子電池使用不同電壓充滿電後對電池影響情形

測試條件：充放電比率為 0.8C，以 4.2V CC-CV 充電方式，充電截止的遞減電流 20mA。

測試結果：

極片表面鋰金屬化程度彙總如表 3.2 所示，得知當充電電壓高於 4.25V 時，電池極片表面已出現不同程度鋰金屬化。當充電電壓在 4.28V 以上則導致電極完全鋰金屬化嚴重影響電池容量，圖 3.2 所示。

表3.2 不同充電電壓與容量之鍍鋰程度

測試電壓	說明	判別
4.20V	極片表面狀態良好，無鍍鋰	OK
4.23V	極片表面狀態良好，無鍍鋰	OK
4.25V	極片表面已經有部分區域鍍鋰，鍍鋰比較輕微	部分受損
4.28V	極片表面已經有較多區域鍍鋰，鍍鋰比較嚴重	已受損
4.30V	極片表面多數區域鍍鋰，鍍鋰比較嚴重	已受損
4.35V	極片表面鍍鋰后已成灰白色，鍍鋰非常嚴重	已受損
4.45V	極片表面完全被金屬鋰覆蓋	已受損

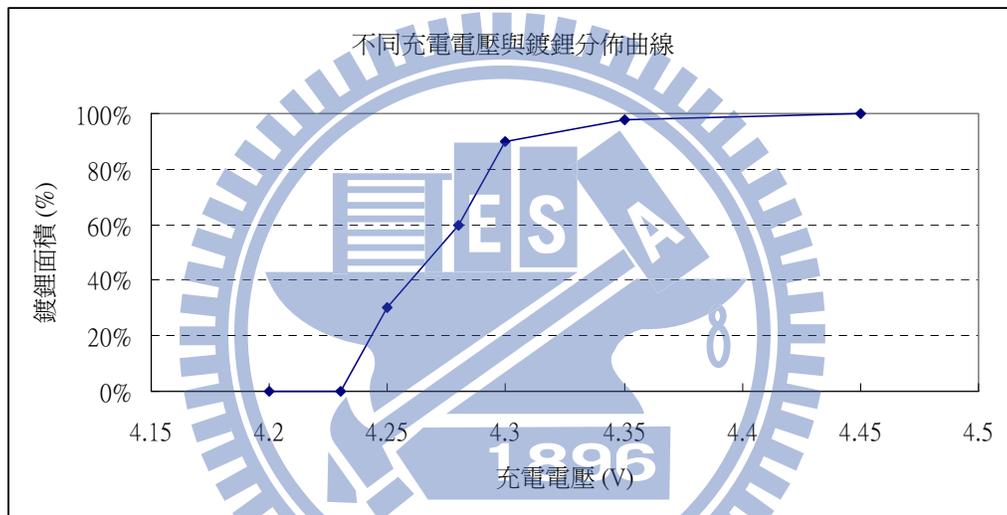


圖 3.2 不同充電電壓與鍍鋰分佈

初步結論：

充電電壓與電池壽命成反比，故使用  $V_{chg}$  作為影響健康狀態(SOH) 的因子，以下列式子表示

$$SOH = f(V_{chg}) \quad (9)$$

### 3.3 充電電流與容量分析

測試目的: 鋰離子電池在不同電流下充滿電後極片表面狀態

測試條件: 以 4.2V CC-CV 充電, 充電截止的遞減電流 20mA。

測試結果:

極片表面鋰金屬化程度彙總如表3.3所示, 得知當充電電壓高於2.2C時, 電池極片表面已出現不同程度鋰金屬化。當充電電壓在2.4C以上則導致電極完全鋰金屬化嚴重影響電池容量, 如圖3.3所示。

表3.3 不同充電電流與容量之鍍鋰程度

測試電流	說明	判別
2.1C	極片表面狀態良好, 無鍍鋰	Ok
2.2C	極片表面已經有部分區域鍍鋰, 鍍鋰比較輕微	部分受損
2.3C	極片表面已經有部分區域鍍鋰, 鍍鋰比較輕微	部分受損
2.4C	極片表面多數部分區域鍍鋰, 鍍鋰比較嚴重	已受損

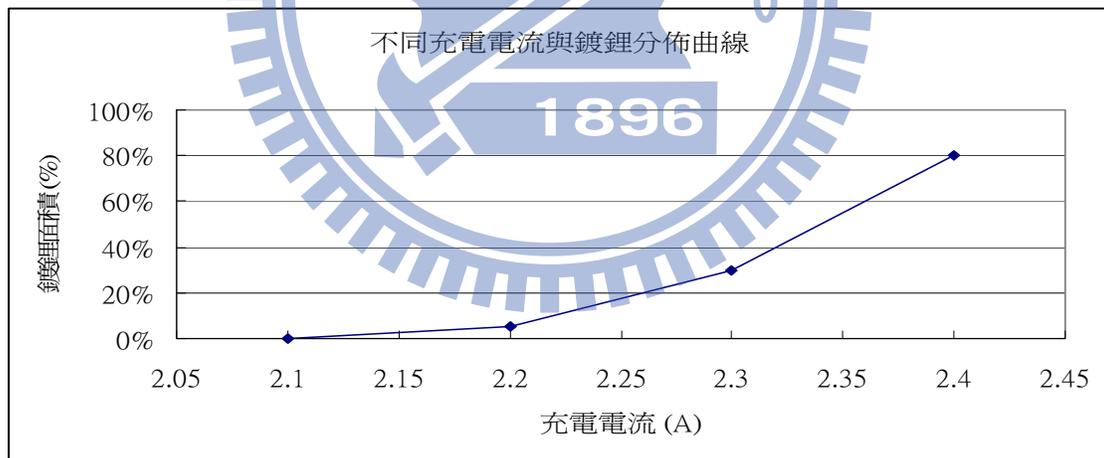


圖 3.3 電流與容量之鍍鋰程度分佈

初步結論:

充電電流與電池壽命成反比, 充電電流過大明顯對於鋰電池會產生永久性傷害。故使用  $I_{chg}$  作為影響健康狀態(SOH)的因子, 以下列式子表示

$$SOH = f(I_{chg}) \quad (10)$$

### 3.4 靜置與儲存分析

測試目的：鋰離子電池在不同儲存溫度，即不同的 SOC 與時間關係下，實驗確認其自放電下的電池容量保有率及可回復率。

測試條件：分別以 25°C 及 45°C 的溫度，充飽電池容量為 SOC=100% 及 50% 時，靜置 1 至 12 個月。驗證回復方法，為將電池回充至充飽條件後，再比較其可回復率。

測試結果：

電池容量保有率(Retention)及容量回復率(Recovery)彙總如表3.4所示。在經過12個月後的保有率上，條件50%SOC@25°C最為理想仍有94%，100%SOC@45°C最不理想82%。在可回復率上，條件50%SOC@25°C最為理想仍有99%，100%SOC@45°C最不理想93%。

表3.4 靜置與儲存特性比較表

	Temp(°C)	SOC	1month	3month	6month	12month	SOC/12m
Retention	25	50%	48.7	47.9	48.1	46.9	94%
		100%	97	94.9	93.4	90.9	91%
	45	50%	47.8	46.1	45.5	43.4	87%
		100%	93.4	89.4	86.7	82.3	82%
Recovery	25	50%	100.2	99.5	99.8	98.7	99%
		100%	99.5	98.4	98.6	97.5	98%
	45	50%	99.5	98.6	97.9	96.4	96%
		100%	98.8	97	95.5	93.1	93%

以上測試得知，靜置儲存時的容量保有率上，溫度低要比高溫好，同時 SOC 較低時比 SOC 高來的好。在靜置儲存時的容量可回復率上，明顯地 50%SOC 要優於 100%SOC，避免電池處於充飽條件(即 SOC=100%)下，則對電池

容量老化的減緩有很大助益。

初步結論：

控制電池在靜置時的電池容量及靜置時間，有助於緩和電池壽命的老化速度，故使用  $TOR$  (Time Of Relaxation) 及  $SOC$ ，作為影響健康狀態 ( $SOH$ ) 的因子，表示法如下

$$SOH = f(TOR, SOC) \quad (11)$$

### 3.5 實驗總結

根據以上實驗結果，我們觀察到電池溫度、充電電壓、充電電流及靜置儲存與電池壽命的關係，實驗結果彙總以下：

1. 充電溫度與電池壽命成正比。
2. 充電電壓與電池壽命成反比。
3. 充電電流大小與電池壽命成反比。
4. 電池老化速度與  $SOC$  成正比且與靜置時間成正比。



## 第四章 充電程序最佳化

上一章已得知溫度，電流，充電電壓和電池使用壽命的關係。而使用者的行為模式也會直接影響電池使用壽命，故本章中將以使用者的特性切入，根據上一章之充電電壓調整及靜置儲存的分析結果加以整理，提出對電池壽命充電程序最佳化的兩個策略，並驗證其結果。

### 4.1 使用者特性分析

在本章我們將針對不同使用者特性，提出不同的策略以延長其電池壽命，一般而言，我們可將電池的使用者分為兩大類：

第一類，經常性使用者：指經常操作使用其設備或裝置之使用者。

第二類，閒置性使用者：指使用設備或裝置經常處於閒置或儲放狀態之使用者。

使用者的使用行為會使電池狀態有所不同，例如使用者有時會處於電源連接器(Adapter)長期使用的狀態或在辦公室間(Office)經常移動的使用狀態及經常外出的旅行(Travel)使用狀態。其中對”Adapter使用者狀態”而言，使用者期望延長電池使用壽命。對”Travel使用者狀態”而言，使用者寄望在外出時可得到較高電池使用容量及操作時間。

我們希望透過使用調整充電電壓大小，來達到不同使用者狀態對電池的使用要求。我們將實驗進一步分為兩個部分，其一為針對”Adapter使用者狀態”改變充電電壓，探討電池容量壽命的延長。其二為針對”Travel使用者狀態”改變充電電壓，探討電池單次使用容量的延長。

實驗一以充電電壓4.1V 及4.2V，確認其較低電壓4.1V對電池使用壽命延長影響，結果如圖4.1及圖4.2所示

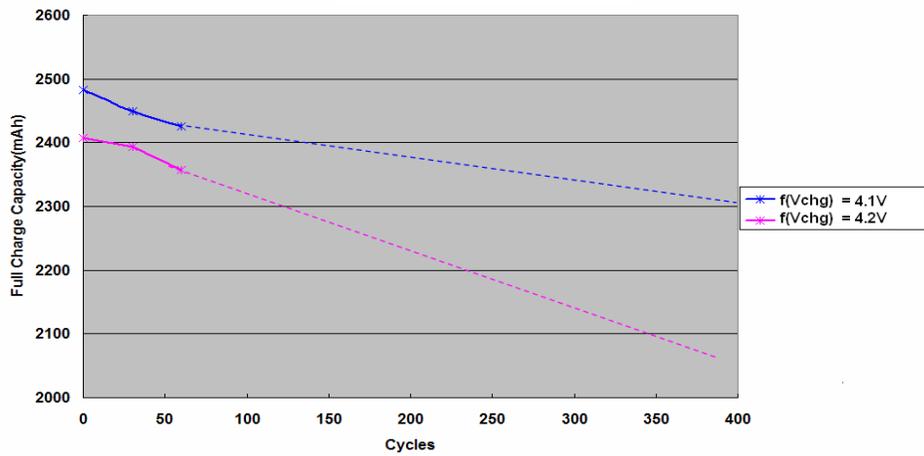


圖 4.1 充電電壓 4.1V 與 4.2V 比較

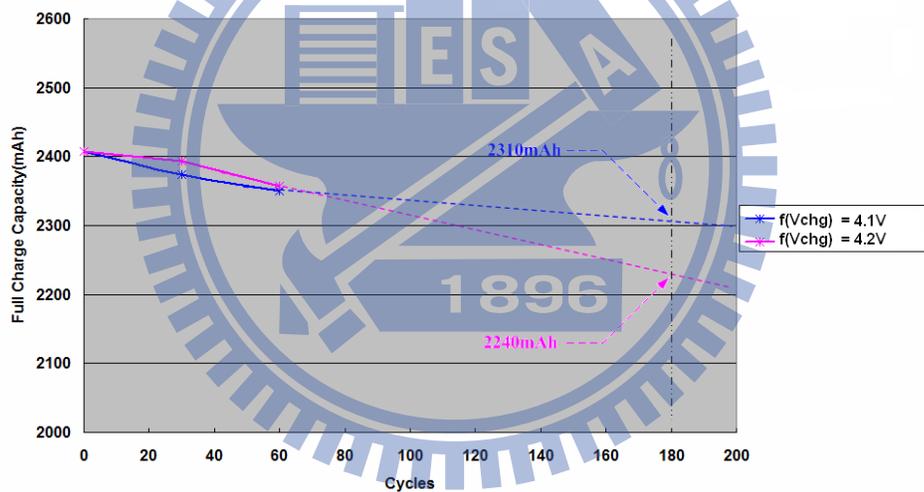


圖 4.2 平移充電電壓 4.1V 與 4.2V 曲線

由圖4.1及圖4.2結果得知4.1V確實達到容量壽命減緩的目的，例如從圖4.2中，在180Cycles時，在4.1V的飽充容量有2310mAh；而4.2V的飽充容量只有2240mAh。也就是說以4.1V充電可延緩電池老化。

實驗二以充電電壓4.1V及4.2V確認其電池使用容量差異如圖4.3及圖4.4所示。

Charge to 4.2V/cell : Capacity : 4222mAh

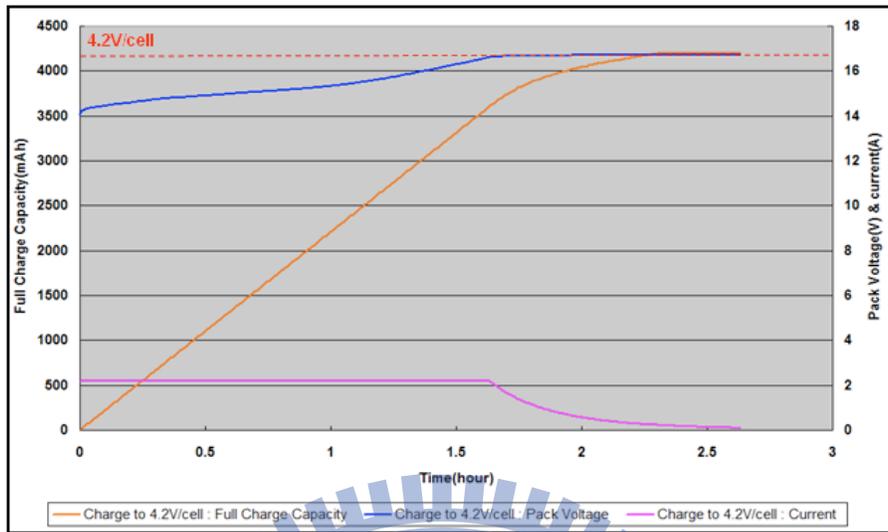


圖 4.3 充電電壓 4.2V 單次有效容量

Charge to 4.1V/cell : Capacity : 3697mAh

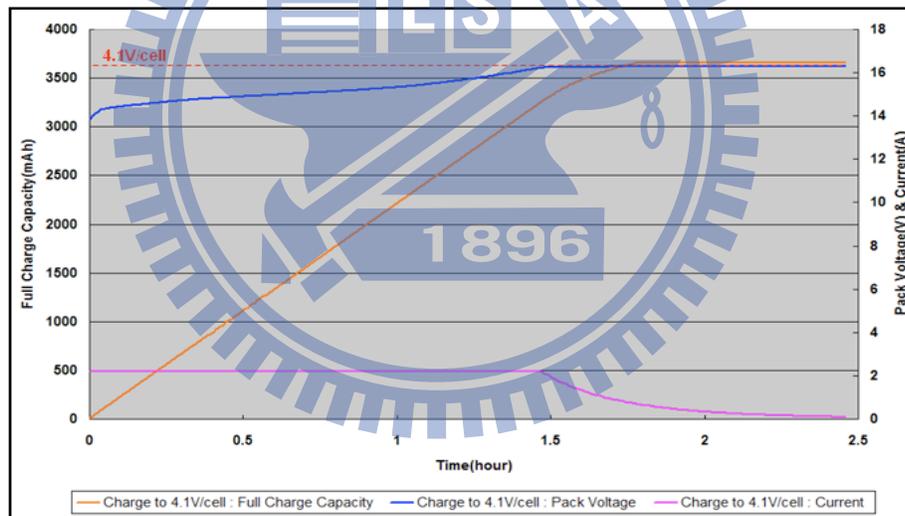


圖 4.4 充電電壓 4.1V 單次有效容量

得知充電電壓4.2V較4.1V多出14%容量，即單次電池容量大小與充電電壓成正比。因此以4.2V充電可獲得較大的單次電池容量。

實驗一及實驗二得知，若是Travel狀態的使用者，我們可以以4.2V較高之充電電壓，獲取較高之單次容量，然而可能影響電池壽命；相反的，若是Adapter狀態的使用者，我們可以以4.1V較低電壓充電，延緩電池老化，

但可能單次容量較低。

以下我們將發展一套方法，針對使用者不同的狀態，利用改變充電電壓大小，以達到每一使用者狀態的要求。

## 4.2 經常性使用者

### 4.2.1 三種使用狀態及充電法則

如上一節所述，針對第一類“經常性使用者”，就其使用狀態可進一步區分如下：

1. **Adapter 使用者狀態**: 為長期桌上使用者，其周圍環境均有交流電(AC)110V插座，且使用之電腦未曾離開工作場所。我們將電池的SOC條件100%~95%範圍時，視為” Adapter 使用者狀態”。

2. **Office 使用者狀態**: 則定義為在辦公室內移動，其短暫移動直到有交流電源場所，才接上電源，且經常重複此行為的使用者。我們將電池的SOC條件95%~80%範圍時，視為” Office 使用者狀態”。

3. **Travel 使用者狀態**: 則為外出的人員，充飽後離開其辦公室，並至另一工作地點，直到有交流電源才接上電源，反覆此行為的使用者。我們將電池的SOC條件80%~50%範圍時，視為” Travell 使用者狀態”，若SOC條件在50%以下範圍視為” Trave2 user狀態”。

依據三種使用者狀態其SOC條件整理如圖4.5所示

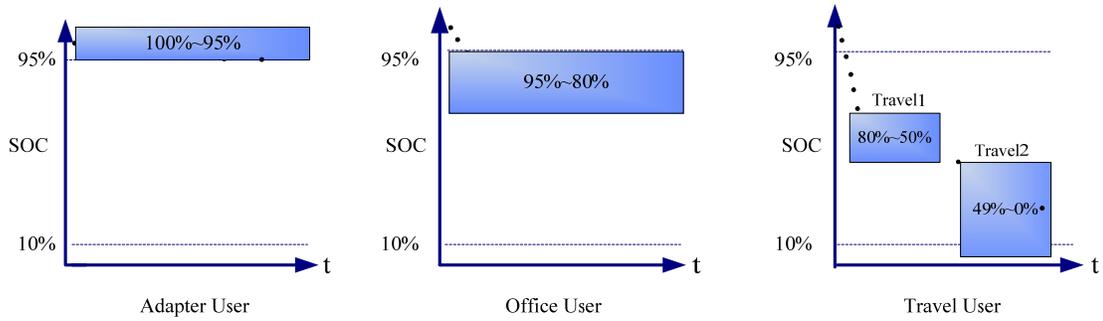


圖 4.5 三種使用者狀態之 SOC 條件

#### 4.2.2 狀態圖及充電電壓方法

歸納整理三種使用者狀態後，我們設計一個充電電壓調整的演算法以圖 4.6 狀態轉換圖表示之

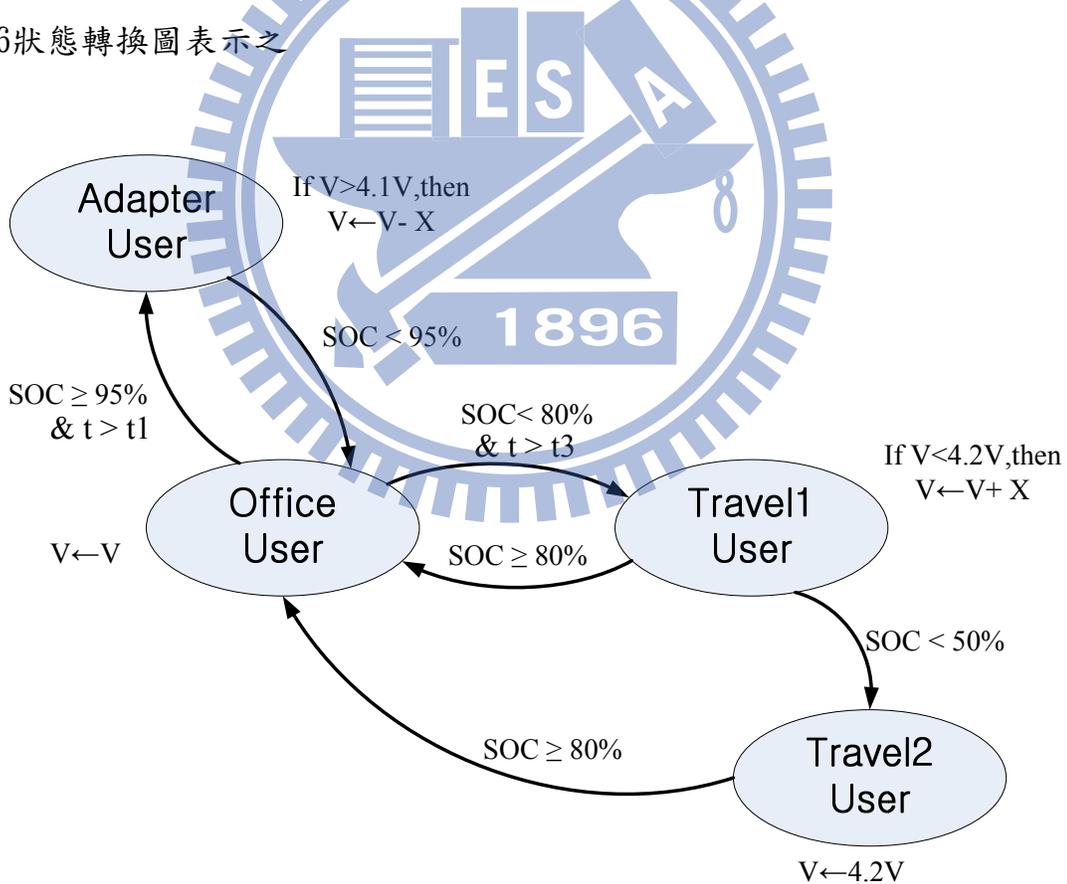


圖 4.6 三種使用者狀態之狀態轉換圖

其狀態轉換說明如下：

一個使用者使用其裝置或設備時，當電池容量SOC >95%以上，演算法將視為處於“Adapter使用者狀態”開始啟動對計時器t計時，一旦該使用者狀態持續時間超過t1時間( $t > t_1$ 時)，則執行 $V \leftarrow V - X$ 的充電電壓步驟下降計算(一般X值範圍可設為0.001V~0.010V間)，直到充電電壓下降到 $V=4.1V$ 停止。若SOC <95%，則表示進入“Office使用者狀態”，充電電壓 $V \leftarrow V$ 維持上次充電電壓，不做改變。

當SOC持續下降至SOC <80%，即表示進入“Travel 使用者狀態”的判斷條件，演算法啟動計時器t。若SOC處於條件 $50\% \leq \text{SOC} < 80\%$ 且持續t3時間( $t > t_3$ 時)，則進入“Travel1使用者狀態”，充電電壓開始以 $V \leftarrow V + X$ 步驟上升的計算，直到允許的最高電壓4.2V停止，一旦期間發生SOC <50%，則由原狀態跳至“Travel2使用者狀態”，充電電壓直接設定為最高允許充電電壓4.2V。

在“Travel1使用者狀態”或“Travel2使用者狀態”期間，若發生SOC  $\geq 80\%$ ，則會由原使用者狀態，直接跳至“Office使用者狀態”。

我們以圖4.7來說明各個典型使用者狀態間轉換的時序及充電電壓控制方式。在圖4.7中，圖例名稱定義如下：

- AD\_in及AD\_out: 代表Adapter Input/Output 的動作。
- Charging Voltage: 則表示演算法中對充電電壓的設定。
- SOC: 則表示當下電池的充電狀態百分比。
- Actual Voltage: 表示真正在電池上生效的充電電壓設定。
- 灰色區域(見第四子圖):表示正在充電區域。其中允許啟動充電的先決條件為SOC <95%。

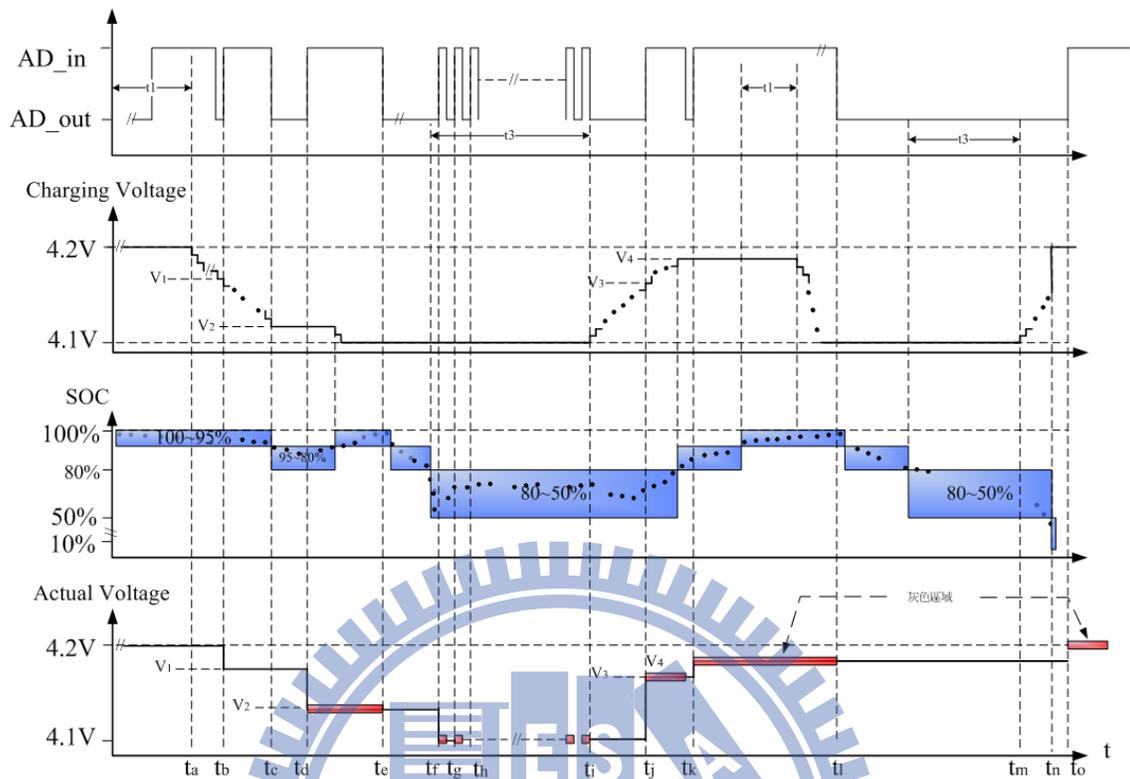


圖 4.7 三種使用者狀態間轉換時序圖

圖 4.7 控制時序說明如下：

初始狀態SOC在100%~95%之間時，意謂處於”Adapter使用者狀態”，充電電壓(Charging Voltage) $V$ 初始值設為4.2V，並啟動計時器 $t$ ，經過 $t_1$ 時間後( $t_a$ 點)，Charging Voltage開始步階下降至充電電壓設定點 $V_1$ ，此時電源插上，即圖4.7的AD\_in進來( $t_b$ 點)，則設定Actual Voltage= $V_1$ ，隨著SOC介於間95%~80%間( $t_c$ 點)即表示由”Adapter使用者狀態”至”Office使用者狀態”，此時Charging Voltage將維持為上一設定 $V_2$ 值，一旦AD\_in( $t_d$ 點)且SOC < 95%，則以 $V_2$ 電壓開始充電( $t_d$ 至 $t_e$ 點)，由於Charging Voltage到達最低允許電壓4.1V( $t_e$ 點)，不再調整充電電壓 $V$ 。

SOC在80~50%間，即為”Travel使用者狀態”，則計時器 $t$ 開始啟動，經過 $t_3$ 時間後( $t_i$ 點)，Charging Voltage開始步階上升至 $V_3$ ( $t_j$ 點)並開始

以V<sub>3</sub>充電電壓充電直到AD\_out條件出現(即拔掉電源)，在” Travell使用者狀態”(t<sub>j</sub>點)，此時SOC上升至” Office使用者狀態”(t<sub>k</sub>點)並開始充電並切換至” Adapter使用者狀態”(t<sub>l</sub>點)為止，經過一段時間後又跳至 Travell (t<sub>m</sub>點)，一旦SOC低於50%，立即轉換為” Travel2使用者狀態”，並將Charging Voltage直接設定為4.2V(t<sub>n</sub>點)，依此類推三種使用者狀態，會視SOC百分比不同切換至不同使用者狀態並達到充電程序最佳化的目的。

#### 4.2.3 方法驗證

我們針對” Adapter 使用者狀態”設計一套實驗來驗證其方法的有效性。

測試目的:以鋰離子電池在” Adapter 使用者狀態”作為驗證目標，確認是否達到延緩電池老化的目的。

測試條件:對照組有兩個樣本第一組S1(Sample1)及S2，以不降電壓，充電電壓為4.2V充電。

實驗組有兩個樣本S3及S4，充電電壓以步階下降至4.1V方式充電(步階下降速度以3mV/Cycle)。

測試設備:

1. TI(Benchmark)/SBS1.1軟體介面 - 用以觀察及紀錄電池相關資料(如收集電池電流電壓及溫度變化)如圖4.8所示。
2. TI(Benchmark)/SMBus1.1硬體介面 - 連接軟體介面與電池硬體的通訊盒，如圖4.9所示。

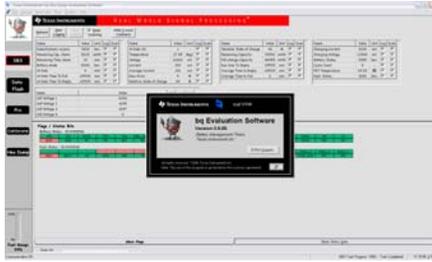


圖 4.8 SBS1.1 軟體介面



圖 4.9 SMBus1.1 硬體介面

3. 使用TI/IC-SN8030—8位元微處理器(8bit MCU), 用以實現及驗證其結果, 其微處理器主要功能如圖4.10所示。

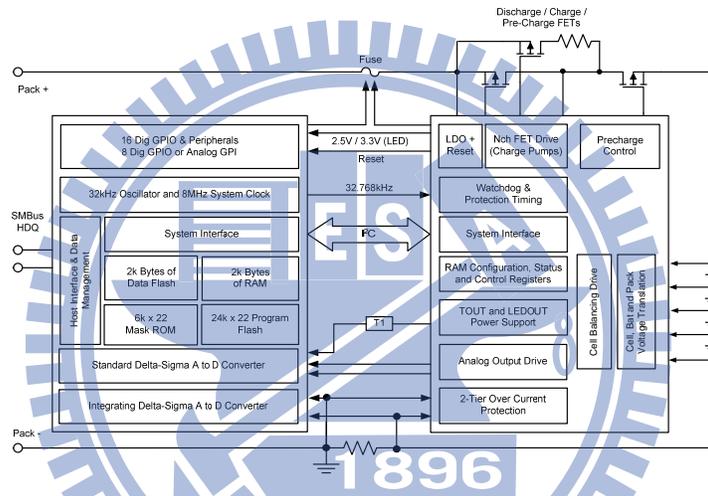


圖 4.10 微處理器方塊圖

測試結果: 如圖4.11所示在145週期後, S1的SOC=56%, S2的SOC=60.5%, 而S3及S4的SOC=71%, 得知減緩老化約15%~10.5%不等, 故使用充電電壓步階下降對電池壽命確實得到有效延緩。

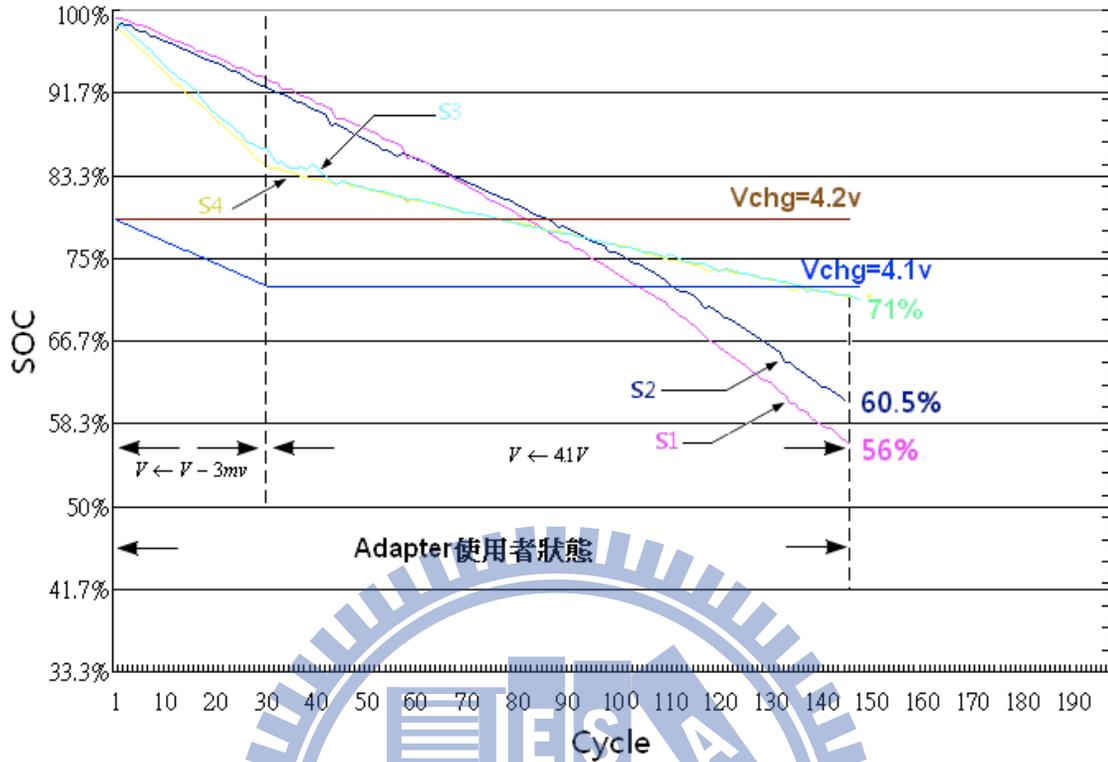


圖 4.11 Adapter 使用者狀態實驗結果

### 4.3 閒置性使用者

由3.4節靜置與儲存分析中，我們整理出表4.1，觀察表4.1得知靜置於SOC=50%時的電池有效容量可保有98%原有容量，比靜置於SOC=100%時的電池有效容量93%為高。

因此針對第二類”閒置性使用者”的策略是，當使用者的使用裝置以鋰電池為電源，同時處於在靜置或長期不使用時，可以將電池放電，降低其SOC，如此可減緩鋰電池老化的速度。

表4.1 靜置SOC比較表

	Temp(°C)	SOC	1month	3month	6month	12month	SOC/12m
Recovery	25	50%	100.2	99.5	99.8	98.7	99%
		100%	99.5	98.4	98.6	97.5	<b>98%</b>
	45	50%	99.5	98.6	97.9	96.4	96%
		100%	98.8	97	95.5	93.1	<b>93%</b>

## 第五章 結論

鋰離子電池的循環使用壽命，可從電池化學材料、電源使用上的管理方法及充電程序的方法獲得改善。本篇論文提出，減緩鋰離子電池老化，可藉由不同的充電電壓的改變加以改善。除此之外，使用者在不同的使用狀態下，對鋰電池的壽命及使用容量的要求也有所不同，本篇論文也提出一套針對不同的使用者狀態下，調變其充電電壓，來達到充電程序最佳化的目的。

針對經常性使用者我們提出一套方法，透過改變充電電壓的方式，使得三種使用者狀態中的外出人員或旅行者(Travel User) 以較高充電電壓得到較高電池使用容量，在人員沒外出或電源連接器長期使用者(Adapter User)時，則以較低電壓充電以減緩電池老化，進而達到延緩電池老化的目的。

對於長期不使用的設備之電池，則建議降低SOC(即降電壓)後再儲存，可延長電池使用壽命。

未來可能研究的方向建議如下:

1. 電池老化過程亦可由電池的內阻變化得知，若能增加對電池阻抗的偵測及方法，則更為接近電池化學特性變化的偵測。因此未來可將電池的阻抗因素加以考慮。
2. 配合智慧型充電器的功能，主動線性調變充電電流，則不失為更有效達到電池壽命延長的目的。

## 參考文獻

- [1] 呂佩瑩、楊模樺，「鋰離子市場應用現況」，工業材料，236 期，81~90 頁，工業技術研究院，2006 年 8 月。
- [2] 林振華、林振富，「充電式鋰離子電池-材料與應用」，16-7 頁，全華圖書，2001 年。
- [3] 林育潤，「大容量鋰離子電池的設計極限」，工業材料，244 期，148~156 頁，工業技術研究院，2007 年 4 月。
- [4] A. K. Shuklal and T. Prem Kumarl, “Materials for next-generation lithium batteries,” *Current Science*, Vol. 94, No. 3, India, 10 February 2008.
- [5] 李仁傑、楊長榮，「電池安全解決方案」，工業材料，275 期，40~46 頁，工業技術研究院，2009 年 11 月。
- [6] 許家豪、蕭光哲、廖世傑，「奈米材料對高功率鋰離子電池的助益」，工業材料，244 期，139~147 頁，工業技術研究院，2007 年 4 月。
- [7] ACPI Organization. [Online] <http://www.acpica.org>
- [8] DPM Source. [Online] <http://dynamicpower.sourceforge.net>
- [9] SBS Forum. [Online] <http://sbs-forum.org>
- [10] Jong Hoon Kim, Seong Jun Lee, Jae Moon Lee, Bo Hyung Cho Seoul National University, “A New Direct Current Internal Resistance and State of Charge Relationship for the Li-Ion Battery Pulse Power Estimation,” *The 7th International Conference on Power Electronics EXCO, Daegu, Korea*, October 22-26, 2007.
- [11] Gerardine G. Botte, Venkat R. Subramanian, Ralph E. White, “Mathematical modeling of secondary lithium batteries,” Department of Chemical Engineering, Center for Electrochemical Engineering, University of South Carolina, Columbia USA, SC 29208, December 20, 1999.
- [12] Judith, Jeevarajan, Ph. D., “Lithium-ion Battery Charge Methodologies Observed with Portable Electronic Equipment,” *Space Power Workshop*, Johnson Space Center USA, April 21, 2009.
- [13] Stephen W. Moore, Greg MacLean, “Control and Management Strategies for the Delphi High Power Lithium Battery,” in *Proc. 18th Int. Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symp. and Exhibition*, pp. 4-5, Society of Automotive Engineers Inc., 2001.
- [14] Stephen W. Moore, Peter J. Schneider, “A Review of Cell Equalization Methods for Lithium Ion and Lithium Polymer Battery

- Systems,” pp.2-4, Society of Automotive Engineers, Inc., Jan. 2001.
- [15] Yuang-Shung Lee, Ming-Wang Cheng,” Intelligent Control Battery Equalization for Series Connected Lithium-Ion Battery Strings,” Industrial Electronics, IEEE Transactions on Volume 52, Issue 5, pp.1297 - 1307, 2005.
- [16]Valer Pop, Henk Jan Bergveld, Paul P.L. Regtien, Dmitry Danilov, Peter H.L. Notten,” Battery Management Systems:Design by Modeling,” Philips Research Books Volume 9, 2008.
- [17] Coleman, M., Chi Kwan Lee, Chunbo Zhu, Hurley, W.G., “State-of-Charge Determination From EMF Voltage Estimation: Using Impedance, Terminal Voltage, and Current for Lead-Acid and Lithium-Ion Batteries,” IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRIAL ELECTRONICS, VOL. 54, NO. 5, pp. 2550 - 2557, OCTOBER 2007.
- [18]Jurgen O. Besenhard ,” Handbook of Battery Materials,” 3.2.4 Li Secondary Batteries: Status and Future Projections ,pp.70-72, Wiley, New York, 1999.

