

國立交通大學

電機學院 電機與控制學程

碩士論文

鋰電池電量模擬平台之研究

On Discharging Modeling and Capacity Estimation
of Li-Ion Battery



研究生：林士人

指導教授：董蘭榮 博士

中華民國九十六年七月

鋰電池電量模擬平台之研究

On Discharging Modeling and Capacity Estimation of Li-Ion Battery

研究生：林士人

Student : Shih-Jen Lin

指導教授：董蘭榮

Advisor : Lan-Rong Dung

國立交通大學
電機學院 電機與控制學程
碩士論文



A Thesis

Submitted to College of Electrical Engineering and Computer Engineering
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
in

Electrical and Control Engineering

June 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

鋰電池電量模擬平台研究

學生：林士人

指導教授：董蘭榮 博士

國立交通大學電機學院

電機與控制學程(研究所)

碩士班

摘 要

從低功率可攜式行動電話到高功率消耗的電器產品，其工作原理及工作目的都不盡相同，但有一共通的特性，就是電力來源都是使用可重複使用的二次電池，而高能量密度的鋰電池就成為首選。低功率消耗和最大值電池運行時間(Run Time)是可攜式的電子產品運用的關鍵。準確和高效率的取得電池相關特性，電路迴路設計者能預測和最佳化電池運行時間去評估效率。本論文提出一個準確，直覺和全面電子電池模型提議和被實施。這個模型模擬電池的動態特徵，使用脈衝放電的方法獲得非線性的開路電壓和內阻值。這個簡化的模型忽略自動放電、使用週期，和溫度的作用，被確認用於磷酸鐵鋰電池和聚合物鋰離子電池的實驗性資料。提出的模型準確地預言電池 I-V 特性。模型可能容易地並且延伸到其它電池和能源管理技術。

On Discharging Modeling and Capacity Estimation of Li-Ion Battery

Student: Shih-Jen Lin

Advisor: Lan-Rong Dung

Degree Program of Electrical Engineering and Computer Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

High-energy density solid-state lithium-ion batteries are increasingly used in many application from low-power mobile telephones to high-power traction. Low power dissipation and maximum battery runtime are crucial in portable electronics .With accurate and efficient circuit and battery models in hand , circuit designers can predict and optimize battery circuit performance. In this thesis , an accurate, intuitive , and comprehensive electrical battery model is proposed and implemented in a Matlab environment. This model accounts for all dynamic Characteristics of the battery, using pulse discharge manner to get nonlinear open-circuit voltage and impedance of the battery . A simplified model neglecting the effects of self-discharge, cycle number, and temperature, which are non consequential in low-power Li-ion-supplied applications, is validated with experimental data on C-LiFePO₄ and polymer Li-ion batteries. Proposed model predicts the battery **I–V** performance accurately. The model can also be easily extended to other battery and power sourcing technologies.

誌謝

本論文承蒙恩師董蘭榮博士悉心指導和鼓勵，始能順利完成。在學期間老師於學術上的指導，與生活態度和待人處事之諄諄教誨，使學生受益匪淺，在此獻上最誠摯的感謝與敬意。

除了感謝指導教授外，還要感謝口試委員廖德誠教授、陳鴻祺教授、崇茂楊大勇董事長提供的寶貴意見，使本論文更充實與完備。

研究過程中非常感謝楊學之學長在研究期間的指導，使我在實驗及觀念上有長足的進步，在此也敬上十二萬分的敬意。同時也感謝實驗室所有夥伴，對於本論文所建立的實驗平台，提供了一些相關資訊及疑問答覆，以利這個平台能順利完成。

最後，僅以此論文獻給我的家人(老婆:素惠,可愛的女兒:依緬)，感謝他們對我在這段求學期間的全力支持與鼓勵，使我無後顧之憂順利完成學業。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
第一章	緒論	1
1.1	研究動機	1
1.2	論文摘要	4
第二章	研究背景	5
2.1	鋰電池特性介紹	5
2.1.1	鋰二次電池簡介	6
2.1.2	理想電池和實際電池的差異	8
2.1.3	電極材料的種類	12
2.1.4	電解質材料種類	15
2.2	影響電池可輸出容量之因素	16
2.2.1	放電電流	16
2.2.2	環境溫度	18
2.2.3	電池老化	19
2.2.4	自放電率	20

2.3	電池電容檢測方法	21
2.3.1	比重法	22
2.3.2	開路電壓法	23
2.3.3	加載電壓法(閉迴路電壓法)	25
2.3.4	查表法	26
2.3.5	安培小時法(庫倫法,積分法).....	27
2.3.6	內阻法	29
2.3.7	各方法之比較	36
第三章	實驗平台建立	38
3.1	鋰電池電量模擬平台建立	38
3.1.1	模擬平台軟硬體架構	39
3.1.1.1	硬體架構	39
3.1.1.2	軟體平台	41
3.2	電池動態參數的擷取	42
3.2.1	開路電壓曲線	42
3.2.2	內電阻曲線	46
3.3	放電電壓曲線之運算	47
第四章	Pulse Rest Cycle 與 MSE 之分析	49
4.1	Pulse Rest Cycle Vs. MSE 特性研究	50
4.2	三段式趨近最佳化分析	55
4.3	快速趨近最佳化分析	61
4.4	變動負載最佳化分析	64
4.5	磷酸鐵鋰(C-LiFePO ₄)電池驗證.....	67

第五章	結論	69
5.1	主要貢獻	69
5.2	未來展望	70
參考文獻	71
自傳	75



表 目 錄

表 2.1 陰極材料之比較	9
表 2.2 鋰電池產品競爭分析	9
表 2.3 電池電容量檢測方法的優缺點比較.....	37
表 4.1 三區域不同頻率 MSE 對照表	63



圖目錄

圖 1.1	電池電路模型	3
圖 2.1	鋰離子在充放電過程中往返於正負極之間.....	7
圖 2.2	理想電池放電之電壓曲線	8
圖 2.3	實際電池放電之電壓曲線	8
圖 2.4	實際電池放電之端電壓曲線	9
圖 2.5	電池可輸出電容量與溫度、輸出電流的關係.....	11
圖 2.6	電池可輸出電容量受老化效應影響之曲線	12
圖 2.7	電池可輸出電量與放電電流的關係	18
圖 2.8	電池可輸出電量與循環使用次數的關係 (Panasonic CGR18650C)	19
圖 2.9	電池儲存時間與溫度的關係(自放電效應).....	20
圖 2.10	查表法所用之放電電流、電池電壓與時間之關係曲線.....	27
圖 2.11	電池內電阻等效電路	29
圖 2.12	鉛酸電池電容量與內電阻的關係曲線.....	32
圖 2.13	直流訊號量測內電阻的電壓波形	35
圖 3.1	實驗硬體平台方塊圖.....	40
圖 3.2	Chroma 6304 Smart Load.....	40
圖 3.3	實驗軟體操作平台	41
圖 3.4	測試週期所得電壓電流溫度曲線示意圖.....	42
圖 3.5	脈衝放電之電壓曲線圖	43
圖 3.6	脈衝放電之電壓局部放大	43
圖 3.7	Matlab Curve fitting 開路電壓及誤差曲線.....	44
圖 3.8	Matlab Curve fitting 內電阻及誤差曲線.....	46

圖 3.9	Matlab 1C(700mA)放電曲線	47
圖 4.1	不同 Rest Cycle 1C OCV 曲線	51
圖 4.2	不同 Rest Cycle 1C Rin 曲線	51
圖 4.3	相同 Rest Cycle (1,2,3,4 秒)1C 放電曲線之 MSE.....	51
圖 4.4	不同實驗條件 1C 放電 MSE 柱狀圖	52
圖 4.5	不同實驗條件 1C 放電 MSE 之 3D 圖	52
圖 4.6	Pulse Cycle 名詞定義	53
圖 4.7	Rest Cycle 1/3 1C Discharge Curve	53
圖 4.8	Cycle Time 12 秒，Rest Time 4 秒 2C Discharge curve.....	54
圖 4.9	中值濾波法.....	55
圖 4.10	三個區域之個別 MSE	56
圖 4.11	三段式趨近法之 1C 放電曲線.....	57
圖 4.12	直線逼近法(五個區段)	58
圖 4.13	斷差的區域做重疊均分.....	58
圖 4.14	變動 Rest Cycle 3/8~ 4/12 ~2/4 模擬 1C 放電曲線.....	59
圖 4.15	放電曲線 2C 之分段點.....	59
圖 4.16	變動 Rest Cycle 3/8~ 4/12 ~2/4 模擬 2C 放電曲線.....	59
圖 4.17	放電曲線 0.5C 之分段點.....	60
圖 4.18	變動 Rest Cycle 3/8~ 4/12 ~2/4 模擬 0.5C 放電曲線.....	60
圖 4.19	三個分段區塊所對應之 OCV/Rin 曲線.....	61
圖 4.20	5 組變動脈衝頻率所對應之 1C 放電曲線.....	62
圖 4.21	21 組變動脈衝頻率所對應之 1C 放電曲線.....	62
圖 4.22	變動負載 2C 轉換 1C 放電曲線圖.....	64
圖 4.23	變動負載 0.5C 轉換 2C 放電曲線圖.....	65
圖 4.24	1C /0.5C /2C /2C 轉 1C /0.5C 轉 2C 電壓對時間之放電曲線.....	65

圖 4.25 磷酸鐵鋰(C-LiFePO₄)電池變動負載 1C 轉 2C 放電曲線 ...67

圖 4.26 磷酸鐵鋰(C-LiFePO₄)電池變動負載 1C 轉 2C 放電曲線 ...67

圖 4.27 實驗工作流程圖曲線68



第一章 緒論

1.1 研究動機

隨著積體電路設計以及相關技術的進步，過去體積龐大極佔空間的電器產品得以縮小化，可攜式電器產品也就越來越普遍。除了外型輕巧可攜帶的基本要求之外，長操作時間逐漸成為必備的功能之一，舉凡筆記型電腦、行動電話、數位照相機、數位攝影機等。這些可攜式電器產品的工作原理與工作目的都不盡相同，但有一共通的特性，就是電力來源都使用可重複使用的二次電池，所以身為電力來源的電池就顯得格外重要。

如何提供現在這個行動世界(Portable World)的能源動力，已經造成系統設計者的許多挑戰，而電池的使用當做主要電力的來源也開始增加。結果，要如何創造一個優化的系統來利用電池的全部電量，已經變成系統設計者的負擔，每一種系統應用都有其唯一性，但有一個基本的主題含括了所有的準則就是：最大化使用電池電量(maximize battery capacity usage) [1] 及最佳化模擬電路平台[3]。

發展出適用於單一種類電池的高準確度電容量估測方法，並不困難，可以依該種類電池特有的電特性進行量身設計。但若欲發展出

可廣泛運用於多種電池種類的電容量估測技術，就有相當大的挑戰性。欲發展出適用於多種類電池的電容量估測方法，主要困難來自下列二項：

- (1) 影響電池充、放電特性的因素眾多。
- (2) 電池種類繁多，而不同種類通常具有不同之充、放電特性。

由於電池的充、放電行為是由一連串的化學氧化還原反應所形成，而在氧化還原的過程中，有眾多的因素會影響電池的充、放電特性，例如電池工作的環境溫度、電池輸出電流大小、電池循環使用次數。以系統的概念來說，電池是個非線性的時變系統。由於影響因素者眾，在電池模型的建構以及電池充、放電特性整理上就複雜許多。再者，因為電池廠商在設計研發電池時，會以電池的工作環境或使用狀況做為考量要點，設計出符合需求的電池，如適用於大電流輸出的電池、適用於低溫狀態的電池等等，而針對不同需求所設計的電池，因為該內部結構或成分的改變，其充、放電特性也就不盡相同，這也增加了電池電容量估測的困難度。

雖然近年來發展出的電池電容量檢測技術眾多，但基於成本、體積與準確度的考量，現今一些不太注重電池殘餘電容量估測功能的可攜式產品，仍多採用閉迴路電壓量測法為主軸，如行動電話、個人數位助理等等。閉迴路電壓量測法主要的優點在於成本低廉、電路實現容易，缺點為準確度低、且極不適用於輸出電流非固定的情況。而體積較大型的電子產品或一些較為注重電池殘餘電容量估測功能的電器，就多採用電流積分法，以持續監測電流輸出、輸入的方式來判別電池的殘存電量。

簡單來說，目前學界所發展出的電池電容量檢測技術，尚無法順利運用在廣大的可攜式電器產品上，而業界目前折衷所採用的方法，於準確度上卻無法有效提昇。在可攜式電器如此普及的今天，發展出一準確度高且能真實運作於可攜式電器產品上的電池電容量估測方法，實為刻不容緩的工作[4]。

基於此，本論文提出單純用電路作為模擬基礎的準確，直覺和全面電池模型[2][3]。目前因目的不同被提出的電路模型歸類成如圖 1.1，所述這幾種電池電路模型，各有其優缺點[8]-[14]，而本研究所改善這個是模型模擬電池的動態特徵，從非線性的開路電壓去萃取出電池內阻值變化，MSE 小於 30%。這個簡化的模型忽略自動放電、使用週期，和溫度的作用，被確認用於磷酸鐵鋰電池和聚合物鋰離子電池的實驗性資料。提出的模型準確地預言電池 I-V 特性研究分析。

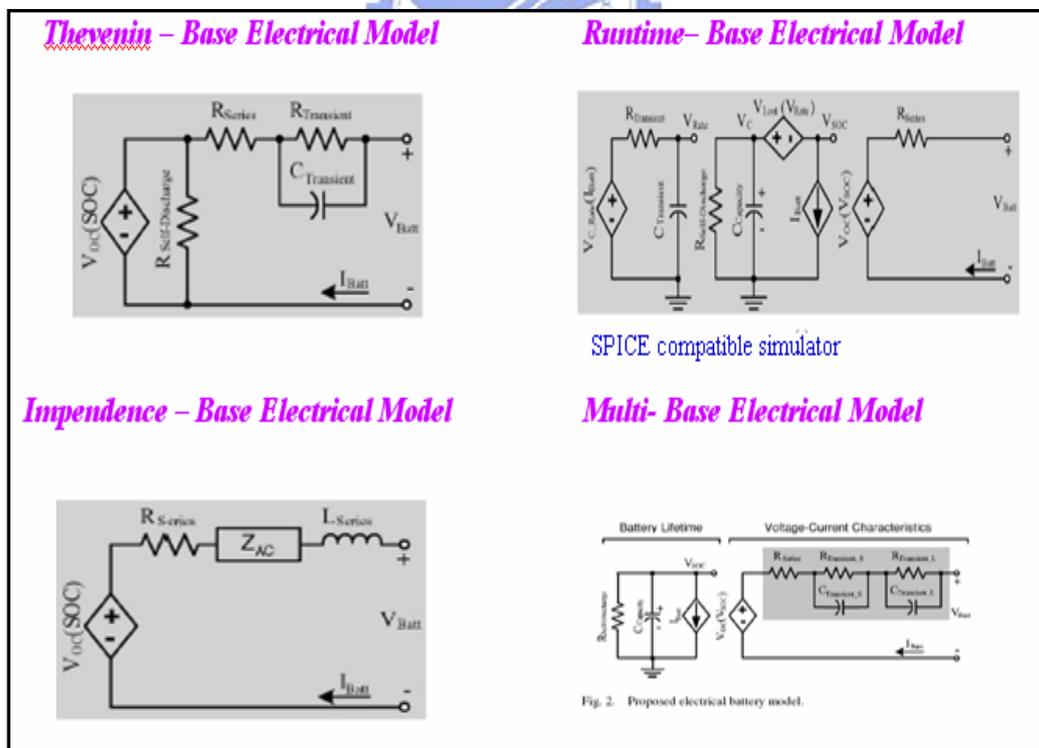


圖 1.1 電池電路模型

1.2 論文摘要

在此小節中先對整個論文動機及架構做個概略性的介紹。

第一章 緒論

提出論文主題、想要解決的問題及其主要應用所在。

第二章 研究背景

介紹鋰二次電池特性包含電極材料的種類，以及電解質材料的種類，同時介紹目前業界普遍使用之電池電容量檢測技術與影響電池容量相關參數。

第三章 實驗平台建立

介紹鋰電池實驗平台架構，攫取出電池相關參數，在轉換成相關之方程式，進而去模擬各種放電之曲線，由於其精確度高，且速度快的優點，做為我們研究鋰電池放電行為研究的工具。

第四章 放電曲線 Pulse Rest Cycle 與 MSE 之分析

藉由鋰電池模擬器實驗平台之建立，攫取出電池相關參數，並研究其特性。擷取最佳化之模擬參數，做不同的電流模式變化，藉以分析相對應之變動負載之模擬。

第五章 結論

本論文之結語與未來展望。

第二章 研究背景

在深入探討本研究論文之前，本章先介紹一些基本的鋰電池特性，還有一些將會運用到的電氣化學電池模式（Electro-chemical model）及鋰電池模擬器。首先，第一節提到的是鋰電池特性；第二節則開始介紹理想電池與實際電池之差異性；第三節中將介紹鋰電池電極及電解液種類[1][4]。

2.1 鋰電池特性介紹



在這節中主要介紹鋰二次電池結構，電極材料的種類，以及電解質材料的種類。另外，在理想和實際的鋰電池產品運用上的差異，也會一併作個簡介。

2.1.1 鋰二次電池簡介

過去商業化的可充電電池，常用的為鎳鎘電池，但因鎘會造成環境污染，而逐漸為鎳氫電池所取代；而具高能量密度、高輸出功率、可快速充電，以及無污染特性的二次鋰離子電池，則成為目前的主流產品。追溯鋰電池的發展源起，係於1988年成功開發出以金屬鋰為陽極的二次鋰電池，並廣泛用於電子商品中。但卻於次年發生爆炸事件。1911年日本新力公司(SONY)，嘗試以具嵌入鋰離子性能的碳材

料，以取代鋰金屬作為陽極，成功開發出以碳材當電池的陽極，號稱可重複充放電 1200 次以上[5][6]，此一革命性的技術突破，使電池科技與應用邁向一新里程。

所謂的鋰離子二次鋰電池，運用的就是兩種具有不同的電化學潛能(Electrochemical Potential)的嵌入式化合物(Intercalation Compound)分別充當陰極(正極)與陽極(負極)。在電池進行充放電的時候，鋰離子能反覆的來回嵌入於電極之間。電池內所用的活性物質，正極為含鋰離子的金屬氧化物，負極則用特定的碳材料(如石墨)，在正負極之間，加入非水有機溶劑與鋰離子鹽類做為電解液。

鋰離子二次電池的工作原理如圖 2.1[7]所示，主要是利用電池的充電反應，將原來由放電的所損耗的活性物質，藉由物質可逆反應步驟將活性物質還原回來，亦即使電流反向進行，充電時，電子由充電器外部經過負極的碳材料，而正極材料的鋰離子同時離開正極往負極移動。正極進行氧化，負極則為還原。按照定義來說，陽極是發生氧化反應的電極，而陰極是發生還原反應的電極，因此充電時的正極是陽極，而負極是陰極。此外電池的充電程序是非自發性電化學反應行為，因此充電時須外加一能量，使其反應進行。

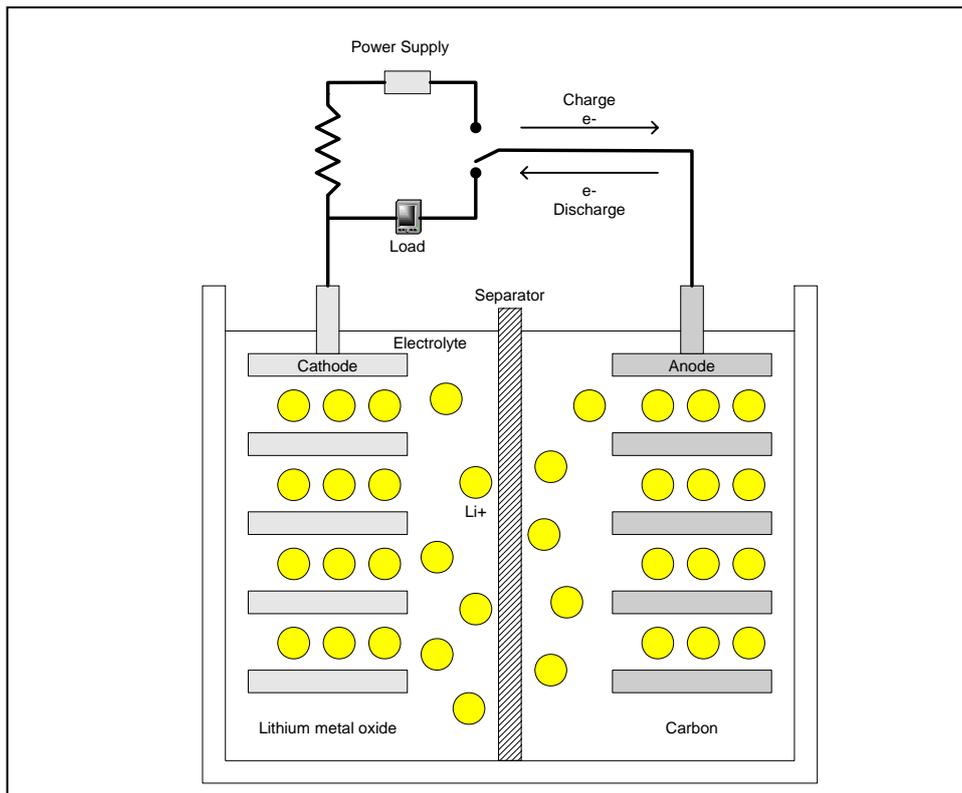
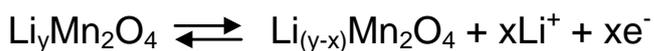


圖 2.1 鋰離子在充放電過程中往返於正負極之間

電池放電程序為電池兩極接上外部負載之後，陽極會進行氧化反應，而使電子經由外部電路流向陰極，而陰極從外部電路接受到電子後，本身會進行還原反應，整個電荷通路則藉由電解質內的離子運動來完成。電池放電時，電解質中的帶負電離子(Anions)流向陽極，而帶正電離子(Cations)則往陰極流動。正負極之間所進行的反應可以下列式子表示[7]：

Cathode(正極):



Anode(負極):



Total:



(其中，往右是充電反應，往左是放電反應。 x: coordinate along the cell width, cm. ; y: coordinate along the cell height, cm.)

2.1.2 理想電池和實際電池的差異

電池是一種用來儲存化學能，將化學能轉成電能之應用裝置，為一種可攜式的能量。理想電池的輸出電壓為定值，不會受到任何因素影響。但事實上，實際電池輸出、入特性會受到許多因素的影響而改變。一般而言，影響電池特性的因素主要有電池材料、電池內部構造、電池使用環境及操作狀況。實際電池與理想電池的差別主要包括下列幾項：

(1) 電池端電壓：

基本上，電池端電壓是以負極與正極材料的原理所決定，依個別材料所具有的電位差構成電壓。電池的電壓以一個單位電池(Cell)作為單位，不同種類的電池，其單體的電壓值亦不同。例如，鉛酸電池其單體電壓為2 伏特，鎳鎘、鎳氫電池為1.2 伏特。理想電池端電壓在使用期間皆保持恆定，如圖2.2 所示。但實際電池在工作時，其端電壓會改變，圖2.3 即為實際電池進行固定負載放電的電壓曲線。

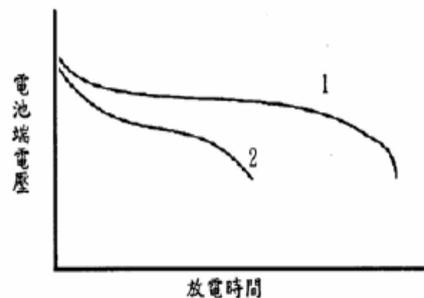
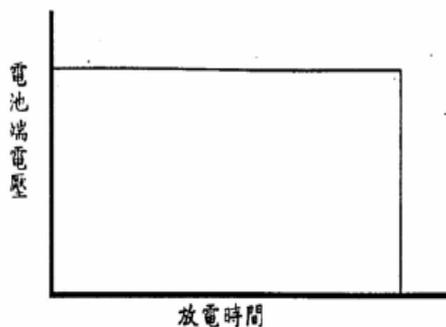


圖2.2 理想電池放電之電壓曲線 圖2.3 實際電池放電之電壓曲線

一般來說，實際電池放電時，電池端電壓會下降；充電時，電池端電壓會上升。由圖2.3 可看出電池的電壓會隨著放電時間的增加而下降，圖中有兩條放電曲線，1 號曲線可放電的時間較長，電壓對時間的斜率絕對值較小，代表1 號曲線放電過程中電池的輸出電流較小。

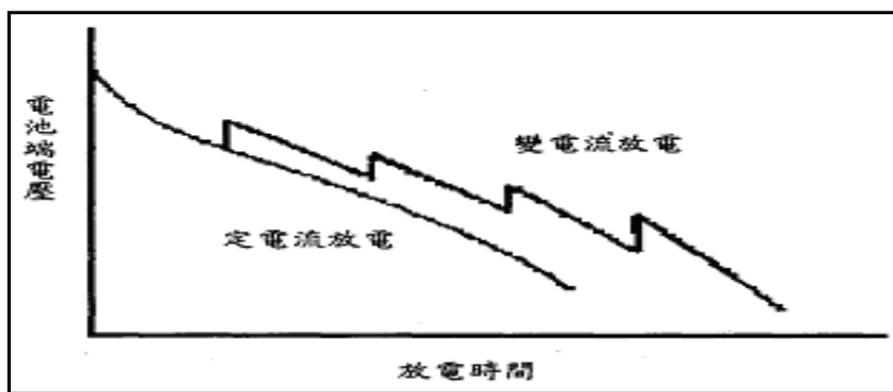


圖2.4 實際電池放電之端電壓曲線

電池在放電過程中，若電池輸出電流為定值，則電池端電壓會持續下降；若電流非定值，在電池輸出電流值改變的瞬間，電池的電壓會劇烈變化，產生非線性跳動。當輸出電流由大變小，電壓突升；當輸出電流由小變大，電壓突降。觀察圖2.4，圖中有一跳動曲線和一平緩下降曲線，平緩下降曲線為定電流放電，而跳動曲線為非定電流輸出。在跳動曲線中共有四個跳動點，表示電池輸出電流總共變換四次，且在每個跳動點電壓皆為往上跳，故在每個跳動點的瞬間，輸出電流都是突然變小。

一般電池的端電壓是以正極電位減去負極電位來表示，而電池在充電或放電時，正極與負極都會偏離初始的電位，並非只有某一極的電位變動。當電池進行放電時，電池正極電位下降，而負極電位上升，隨著放電時間拉長，兩極電位差越小。反之當電池進行充電時，電池

正極電位上升，負極電位下降，兩極電位差越大。

(2) 電池電容量：

電池的電容量可分為內含電容量及可輸出電容量。

內含電容量：電池內部儲存的電能。

可輸出電容量：電池在放電過程中可輸出至負載的電能。

理想電池的內含電容量等於可輸出電容量，而實際電池的內含電容量不等於可輸出電容量。實際電池內含電容量僅與電池內部反應物多寡有關，而可輸出電容量不僅與反應物多寡有關，且受電池之放電電流、溫度、電解液濃度以及電池老化狀態等因素的影響。

圖2.5 為電池可輸出電容量與輸出電流、環境溫度的關係圖[4]。圖中有4 條曲線，不同的曲線代表電池定電流放電的電流值不同。當電池以0.05C 做小電流放電時，可發現其在環境溫度20°C 以上，可放出超過100%的電容量，乍看之下，似乎不合乎能量守恆原則。

圖中Y 軸代表電池可輸出電容量的百分比，百分比的計算方式，是將每次實驗中電池的可輸出電容量除以電池標示電容量值。但由於電池的標示電容量並不等於電池的最大可輸出電容量，也不等於電池的內含電容量，基本上標示電容量只是用以概略表示電池的電容量值。故將電池充飽後，若在室溫下以小電流進行放電，有可能放出高於標示電容量的電能。由圖2.5 可觀察出，當電池放電電流越大時，電池的可輸出電容量越小；當電池放電時的環境溫度越高時，電池的可輸出電容量越大。

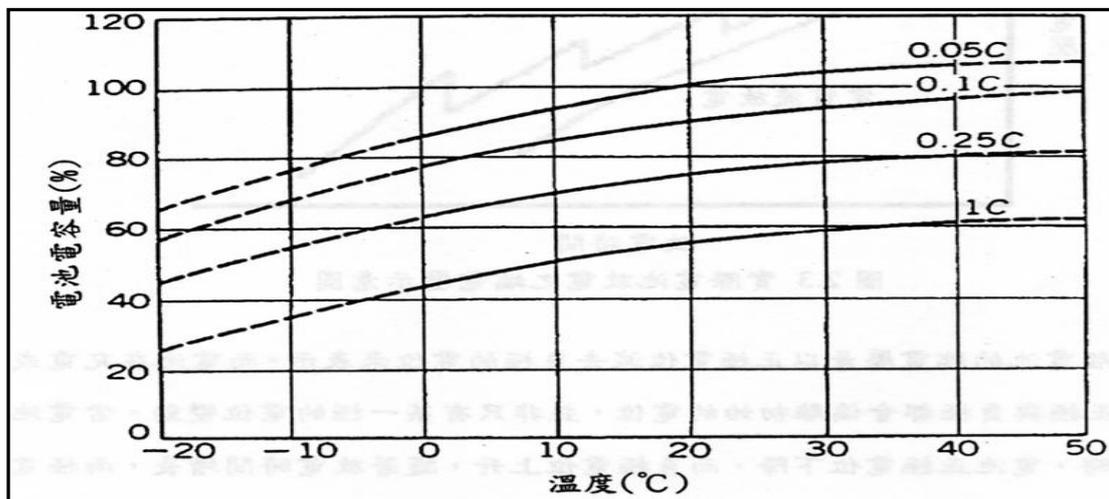


圖2.5 電池可輸出電容量與溫度、輸出電流的關係

在電池領域裡，習慣以C 作為電池充、放電電流的單位，而C 代表的是電池的標示電容量。例如一顆標示電容量為800mAh 的電池，以1C 的定電流放電，則其放電電流就為800mA，依此類推。電池電容量以毫安培小時(mAh)為單位，可用以檢視電池的儲能能力。但在實際應用上，由於電器產品微小化，電池除了儲能能力之外，使用者亦重視電池的重量與體積。因此若要以體積能量密度、重量能量密度代表電池的性能，則體積能量密度的單位為Wh/L，而重量能量密度的單位為Wh/Kg。而同樣的，能量密度也會受到使用方式以及環境條件的影響。

(3)電池老化：

理想二次電池可以不斷重複充、放電使用，但實際上電池經長時間循環使用後，內部材料、內部結構會有老化衰退的情形發生。電池老化狀態會受到循環使用次數、充電方式、放電電流值、放電深度的影響。放電深度是指電池的放電程度，以鋰離子電池為例，一般的放電截止電壓為3V，欲對鋰離子電池進行深度放電，則可將電池的截止

電壓降低為2.5V。電池充、放電特性是由電池內部化學材料進行氧化還原反應而來，不當的充放電方式，會造成電池內部永久性損壞，加速電池老化，進而影響電池性能。一般來說，實際電池都會有最大放電電流、工作截止電壓、最大充電電流、充電截止電壓的限制。

圖2.6 為電池可輸出電容量受老化效應影響之曲線圖[4]。從圖中可看出，電池可輸出電容量會隨著循環使用次數的增加而下降，而放電深度越大會加速電池老化衰退。

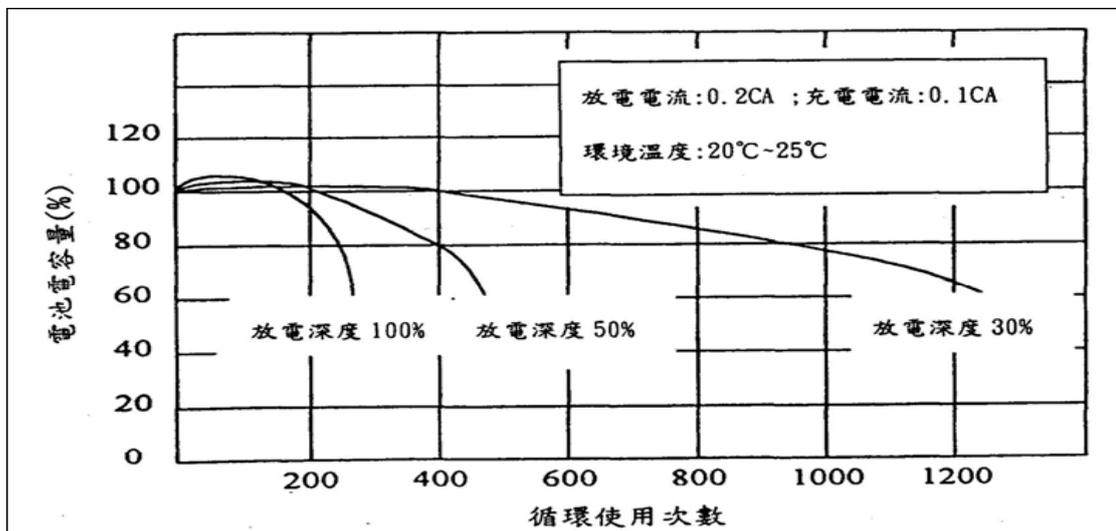


圖2.6 電池可輸出電容量受老化效應影響之曲線

2.1.3 電極材料的種類

早期鋰電池的負極材料是以鋰金屬為主，但主要的問題在鋰金屬負極與電解液的交互作用下，在鋰金屬負極表面上行成一個鈍化膜，使電池作用物質藉第一次充電轉成正常電化學作用外，也是使負極極板生成鈍化膜的重要程序，由於鈍化膜的因素，使得電化學的反應被阻止而損失電容量，鈍化膜在鋰離子電池的電化學反應中，對於電池的穩定扮演著相當重要的角色。也因此，各電池製造商除將材料及製

程列為機密外，化成條件也被列為該公司電池製造的重要機密。除此之外，在充電過程中負極表面會生長樹枝狀的鋰，這些樹枝狀的鋰會刺穿隔離層而使得電池因短路而失效甚至爆炸，在 90 年代大家都以碳材來取代鋰金屬以作為鋰電池的負極，但其電容量仍有限。目前有四種材料被研究用於鋰電池的負(陽)極材料：1. 鋰金屬、 2. 鋰合金、 3. 氧化物、 4. 碳材。

正極材料的選用有下列幾項原則：1. 高能量密度；2. 與電解液不起化學反應；3. 簡易的電極動力學反應；4. 可逆的電化學反應；5. 材料在大氣中穩定。大部分當作鋰電池正極的材料，均利用在放電時能讓鋰離子嵌入的材料，在充電時釋出，因此這些層狀材料必須使鋰離子能夠很輕易的移動，即有很低的活化能。直到目前，有上百種材料被提出研究，目前商業化的鋰離子電池正(陰)極材料有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 。有關三種材料的比較如表 2.1，表 2.2 為鋰電池產品競爭分析。



表 2.1 陰極材料之比較

陰極材料	平均電壓 (V vs. Li)	平均 電容量 (mAh/g)	鋰離子 擴散係數 (cm ² /s)	密度 (Kg/l)	價格 (US/Kg)	毒性 (mg/m ³)
LiNiO ₂	3.8	170	~10 ⁻⁸	4.8	20~45	1.0
LiCoO ₂	3.9	150	~10 ⁻⁸	5.1	60~100	0.1
LiMn ₂ O ₄	4.0	115	~10 ⁻⁹	3.3	15~25	5.0

表 2.2 鋰電池產品競爭分析

電池種類	性能	技術優點	目前技術瓶頸	潛在替代產品
LiNiO ₂	1800mAh 135Wh/kg 400Wh/L	*成本較 LiCoO ₂ 低 *具 3.6V 工作電壓，高能量密度，使用壽命較 NiMH 優	*合成較複雜 *怕過充放電 *長期儲藏容量衰退	LiMn ₂ O ₄
LiCoO ₂	1650mAh 130Wh/kg 385Wh/L	*材料穩定 *具 3.7V 工作電壓，高能量密度，使用壽命較 NiMH 優	*需保護電路造成電池組的容量降低 *怕過充放電 *長期儲藏容量衰退	LiMn ₂ O ₄ LiNiO ₂
LiMn ₂ O ₄	1100mAh 116Wh/kg 280Wh/L	*成本最低 *具 3.8V 工作電壓，高能量密度，使用壽命較 NiMH 優 *不需斷電裝置或 PTC	*容量偏低 *高溫壽命不理想	高分子電池

2.1.4 電解質材料種類

在鋰離子二次電池元件中，用來作為電解質的材料大致上可區分為三種，其一是已商業化的有機溶劑；其次是近年來備受矚目的高分子電解質；其三唯有發展潛力的全固態無機化合物。

(1) 有機溶液

鋰金屬的化性極為活潑，易與水起劇烈作用，甚至燃燒，故鋰電池須使用非水溶性的電解質液。以有機溶劑當作電解質，雖然可達到相當高的離子導電率($10^{-2}\sim 10^{-3}$ S/cm)，但是卻存在嚴重的安全問題：於電池系統中電解液本身雖不參與反應，但是由於鋰電子的工作電壓較高(3.6~3.8V)且在充電時期工作電壓可達4.2V，而一般電解液的分解電壓約在4~5V之間，在此高工作電壓下，若電壓控制不穩定，電解液有可能分解而變質，不但會降低電池充放電效率，更會造成因內部電壓劇升，使電解液分解成氣體，使封閉的電池罐因瞬間體積膨脹而發生爆炸。

(2) 高分子電解質

高分子電解質通常是將鋰鹽溶於高分子的結構中，形成鋰離子導體，其導電是因高分子內的離子移動，而離子的移動是隨著高分子移動而進行。目前高分子電解質大致上可分為四種：1. PEO 系 2. Acrylate 系 3. PVDF/HFP 系與 4. PAN 系，其中以 PEO 及 PAN 兩者最為看好。

(3) 無機固態電解質

鋰離子固態導體電解質是一具潛力的研究主題，因為它為高

能量密度電池、化學感測器及能量轉換器的發展關鍵。應用在電池上將使得形狀上的設計有很大的彈性，且安全性也大幅提高。目前在鋰離子電池領域，對何種固態電解質之材料發展尚未有明朗的趨勢，因而此材料尚處於研發階段。

2.2 影響電池可輸出容量之因素

在電池可輸出電容量指的是電池可輸出至目標負載的電容量，而電池的內含電容量不等於可輸出電容量，基於能量守恆原則，電池內含電容量除了自放電效應外，並不會有任何改變，但電池可輸出電容量則會受到多種因素影響。

電池是儲存電能的零組件，由正極、負極、電解質三個基本因素所構成，故電池的性能主要依據這三要素的材料特性、構造所決定。電池能夠儲能的原因來自於內部化學氧化還原反應的結果，而電池的正、負端會有電壓產生也是化學反應與極板材料互相作用的關係。電池呈現在外的一切性能表現，事實上是經過繁複的化學反應所呈現出來的結果。故若要探討影響電池外在性能表現的因素，就應將目標放在有何因素會影響電池內部反應的進行。以下將分述主要影響電池內部化學反應進行，各因素的影響方式及影響程度。

2.2.1 放電電流

電池放電的電流值大小，會影響電池的可輸出電容量值。兩顆電池內含電容量相同，對兩電池進行定電流放電，放電前電池初始條件相同，放電中電池放電環境相同，放電截止的條件亦相同，但兩顆

電池以不同的電流值進行定電流放電，則以小電流進行放電的電池，可放出較多的電能。

電池在進行化學反應時，以電解質做為媒介以傳遞電子。氧化還原反應中會有一些生成物產生，此生成物會透過擴散的方式散佈至電池內部四周。當無人對電池進行大電流放電時，極板附近的生成物會大量快速的產生，若輸出電流超過一定值，生成物將無法及時順利的傳遞到四周，而會堆積在極板附近。這些生成物的堆積將形成一到屏障，阻礙有效電子傳遞及正常化學反應的進行。故當輸出電流增加時，由於化學反應無法正常進行，電池可輸出的電量就會減少；反之，當電池以小電流放電時，因為生成物可順利擴散，化學反應得以完全，故電池可輸出的電量會較大。



再以電路學的角度來看，因為電池進行大電流放電時，化學反應生成物的局部堆積，將使電解質等效電阻值增加，當電流流過電解質時，會消耗更多的能量在傳遞的過程中，以熱的形式散失，故當以大電流放電時，電池的可輸出電量會減少。電池放電電流與電池可輸出電量的關係如圖2.7 所示[4]，圖中三條不同的曲線代表不同定電流放電的電流值，電流值以C 為單位。在相同環境溫度下，當電池以小電流放電時，電池可輸出電量較大；反之則較小。至此可瞭解電池輸出電流會影響可輸出電量，且當增加電池輸出電流時，電池可輸出電量會有非線性下降的趨勢，此非線性特性亦增加了電池電容量檢測的困難度。

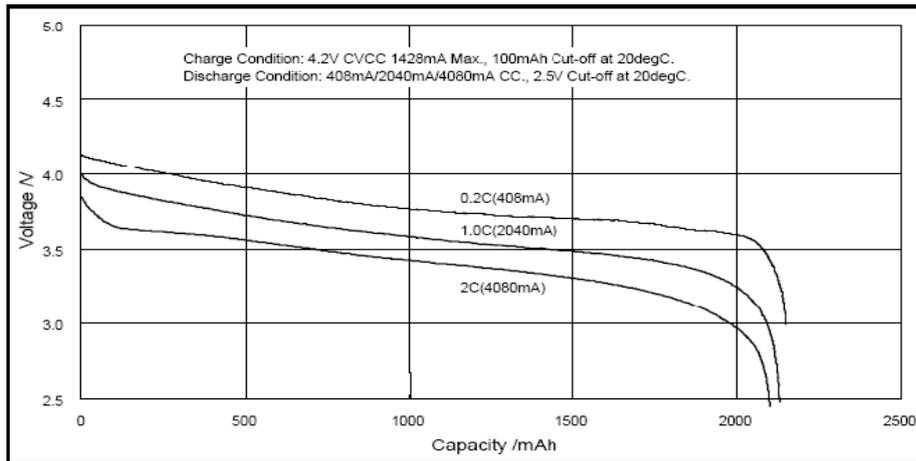


圖2.7 電池可輸出電量與放電電流的關係

2.2.2 環境溫度

電池內部進行化學氧化還原反應，而溫度會影響化學反應的進行速率與反應的完成度，故溫度會影響電池性能表現。

若對電池進行充電，電池充電完畢後，吾人在電池兩端接上負載，在理想的情況下，基於能量守恆原則，負載所得電能應該等於電池充電的電能，但事實上並非如此。影響電池可輸出電容量的因素有相當多，因為電池是一進行化學氧化還原的系統，而溫度就會嚴重影響氧化還原反應的進行，氧化還原反應受到影響，電池呈現在外的表現也就一定不一樣。

基本上當溫度上升，化學反應會越趨劇烈；溫度下降，化學反應會趨於緩和。既然溫度會影響電池內部化學反應進行，那麼想當然爾，電池呈現在外的性能也會受到影響。當溫度處於相對高溫時，電池內部化學反應較完全、內電阻較低，電池可輸出電容量會增加；反之，溫度處於相對低溫時，電池的可輸出電容量會降低。因此在偵測電池的殘電量時，必須修正溫度對電池可輸出電容量的影響。

2.2.3 電池老化

當電池進行多次的循環使用之後，因為長期的使用，內部材料結構都會產生衰老的現象，如電解液濃度改變、極板附近的永久生成物堆積、極板形狀改變、內部材料變質等等。故當電池的循環使用次數增加時，電池的性能就會有所影響。電池老化的程度與電池的充電方式、放電方式有關。任何一種電池充、放電方式都有其限制，如最大輸出電流、最低放電截止電壓等，當電池長期操作於不適當的使用方式，將會加速電池的老化。

圖2.8 是電池可輸出電量與循環使用次數的關係圖，其為 Panasonic 公司所發佈的鋰離子電池特性量測資料[30]。圖中說明了電池的充、放電方式，因為充、放電方式會影響電池的老化程度，由圖中觀察可知，電池的可輸出電量會隨著循環使用次數的增加而減少，且兩者的關係頗為線性。

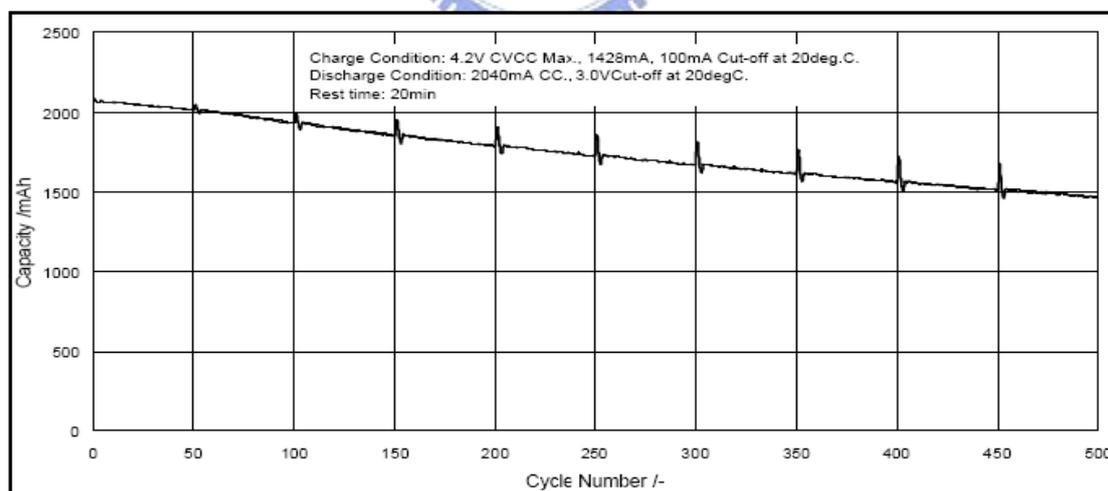


圖2.8 電池可輸出電量與循環使用次數的關係
(Panasonic CGR18650C)

觀察多家電池廠商所發佈的資料，只要電池操作於使用限制範圍內，沒有不當的充、放電方式，則電池可輸出電量與循環使用次數

的關係近乎線性。站在研究電池電容量檢測方法的角度，此線性關係有助於準確的修正電池老化效應。

2.2.4 自放電率

電池自放電率會影響電池保存電能的能力，自放電率越高，電池保存電能的能力越差。不論任何一種電池，都會有自放電的效應，只是量值大小的問題。以電路學的角度，電池內部會自成一些迴路，所以即使電池兩端保持開路，儲存在電池內部的電能仍持續在減少。以化學的角度，由於反應物皆置放於同一密閉空間，無法避免自我消耗。自放電率高的電池，經過長時間的儲存後，因為已耗去大量的電能，所以可放出的電容量將會減少甚多。

圖2.9 為電池儲存時間與環境溫度的關係[4]，當環境溫度越高時，會加速催化自放電反應，使得電池的可儲存時間減少。

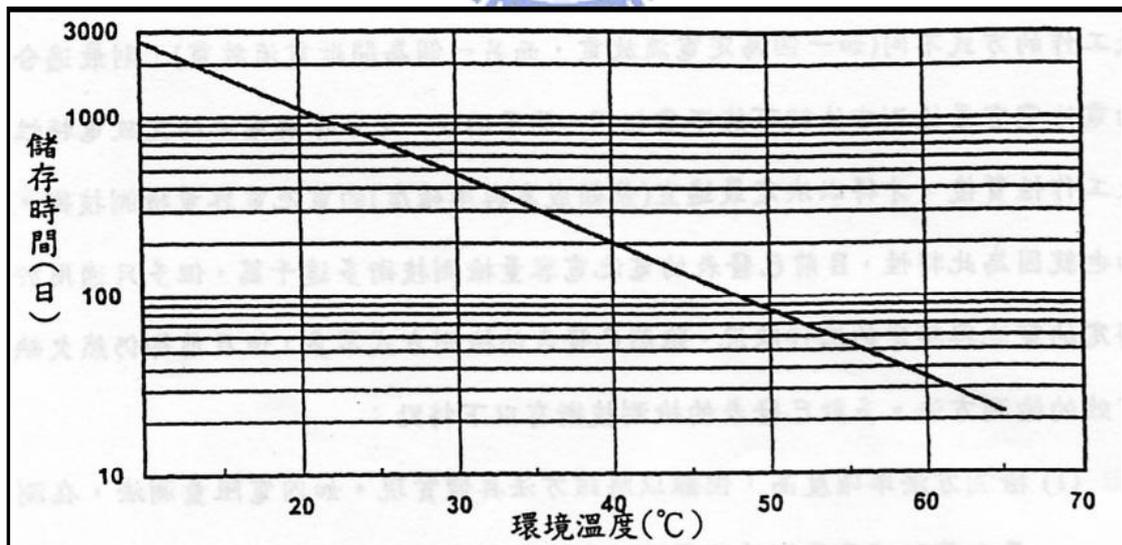


圖2.9 電池儲存時間與溫度的關係（自放電效應）

2.3 電池電容量檢測方法

電池檢測方法主要目的是偵測電池內部所儲存電量的多寡，初期主要應用於電池之充放電控制，防止電池因為過度充電或過度放電，導致電池內部材料結構損壞；而後，因為可攜式產品的盛行，更希望藉由電池電容量檢測技術，可以清楚掌握電池目前工作狀態、瞭解電池的剩餘工作能力。電容量檢測技術不僅可以了解電池是否已達到充、放電的末期，更可以掌握電池每一瞬間的工作狀態。

電池電容量檢測的工作，就是在預測電池於充、放電過程中所發生的電特性變化。但在電池的領域中，多數電池皆由各種不同材料、不同內部結構所組成，而每一種電池也都有其獨特的充、放電特性。因此，每一種電池可能都有其獨特的、最適合的、準確度最高的電池電容量檢測方法。為求得最適合的電池電容量檢測方法，我們需先針對該電池充、放電特性做充分的瞭解之後，才得以決定最適合的方式。即使是完全相同的兩顆電池，但其工作的環境或工作的方式不同（如一個為定電流放電，而另一個為間歇電流放電），則最適合的電池電容量檢測方法就可能不盡相同。簡單的說，充分瞭解電池的充放電特性及工作性質後，才得以決定最適宜的檢測方法。而也就因為此特性，目前已發表的電池電容量檢測技術多達千篇，但多只適用於特定的電池與特定的工作狀況。多數已發表的檢測技術有以下特點：

- (1) 檢測方法準確度雖高，但難以將該法具體實現。如內電阻量測法，在測量內電阻時需要額外的電源，如此限制將無法將該檢測法實現於可攜式電器上。
- (2) 檢測中，需要電池暫時停止放電行為，但使用該電池的產

品並不允許電池拔離。如單獨使用開路電壓法，因為開路電壓法需測量電池開路電壓。

- (3)實現該檢測發法的成本極高。這是多數已發表檢測方法的缺點。研究電池電容量檢測技術是為了解決現實的問題，若該檢測技術無法以快速、低廉、容易、不昂貴的方式達到高準確度，則研究的目的就不復存在。

以下介紹數種主流的電池電容量檢測法：比重法、開路電壓法、加載電壓法、查表法、安培小時法、內電阻法。

2.3.1 比重法



比重法的主要假設為電池內部電解液比重與電池電容量值有關。藉由量測電池內部電解液的比重，估測出電池內部電容量值。由於比重法需量測電池內部電解液的比重，故只適合開放式結構的電池。

本論文在此以鉛酸電池為例，說明電解液比重與電池電容量的關係。鉛酸電池在充電的過程中，陽極（ PbO_2 ）及陰極（ Pb ）極板上的硫酸鉛，會經由化學反應被逆轉為硫酸釋放至電解液中，使電解液之比重增高；反之，若進行放電動作，則電解液的比重降低。即電池充電時所儲存的電容量越多，電池電解液的比重就越高；電池放電時所放出的電容量越高，電池電解液的比重就越低。觀察化學反應過程，可瞭解電池電解液的比重與充、放電程度有密切的關係。值得注意的是，此反應只發生在極板附近，而其它部分必須靠擴散作用才能使電解液濃度分布均勻。由於電解液的擴散作用較充、放電速度慢，造成

鉛酸電池雖然充飽，但是電解液的比重卻未達充飽電的標準，因此採用比重法偵測電池是否充飽，必須考慮到有遲滯的現象，必須讓電池休息一段時間，但擴散均勻後，才得以量測得真正的電解液比重值。若欲縮短比重法需等待擴散運動的時間，可採用從電池內部多點量測電解液比重值。而後取一定權重加以平均的方式。

比重法實現上，必須將比重計的探測端深入電池內部，直接與電解液做接觸，經由比重計傳回一類比訊號值，而後經由A/D（類比轉數位）電路轉換，將訊號傳給主控電路，主控電路根據預先建立的查詢表（Look-up Table）或數值對應函數計算出電池電容量值。

在過去，因為鉛酸電池多為開放式設計，且比重法有一定的準確度，故比重法是最初鉛酸電池電容量檢測的主流技術。但開放式電池有電池漏液的危險，因為安全上的顧慮，現在幾乎所有的電池都採取密閉式構造。而密閉式電池不容易裝設比重計，因此，比重法不甚適用於密閉式電池，且在比重計量測電池電解液比重的過程中，信號處理、轉移並不容易，依目前電池構裝趨勢來說，比重法已不甚適用於電池電容量檢測。

雖然比重法不適用於目前主流的封閉式二次電池，但其利用電解液濃度作為電池電容量的指標物量的概念，仍有許多新的電容量檢測方法爭相效仿，將該概念延伸。

2.3.2 開路電壓法

開路電壓法為藉由量測電池的開路電壓值，就可得知電池內部的電容量。開路電壓法的前提是電池必須在無負載、電解液濃度分布均

勻下，而在預測電池初始電容量方面，開路電壓法有極高的準確度。

電池開路電壓法以量測電池開路電壓為主，電池在放電時，接近極板之濃度較低；而充電時，極板附近濃度較高。當電池剛做完充電或放電的動作時，需再靜置一段時間，等電解質濃度分布均勻，所測量的電池端電壓才能反應電池內部的電量。此外，不同的充放電率（C rate），其濃度分佈所需的時間不同，若只利用此方式來估測電池之電量，會有所誤差。為了縮短等待的時間，可利用迴歸曲線方式，以較短的時間獲得修正開路電壓值，進而決定電池的電量。由於電池充、放電行為停止後，電池端電壓會隨時間而下降、上升、因此上述之比重計法及開路電壓法在進行偵測前，待測電池都需等待一段較長時間的靜止穩定週期。鉛酸蓄電池需靜置約1~2 小時，鋰離子電池約需30 分鐘。



因為開路電壓是量測電池於無負載狀態下的開路電壓，所以開路電壓法主要用於估測電池的初始電容量，並無法在電池放電過程中提供準確的電池狀態。根據實驗知道，電池可輸出電容量會受溫度、輸出電流大小等因素的影響，但開路電壓無法修正這些因素，因為開路電壓法只能估測初始電容量，並無法預測電池接下來的放電過程。故此方法必須搭配其他方法使用，無法單獨存在。

開路電壓法在實現上，需先建立電池開路電壓與電池電容量的關係，形式可為查詢表（Look-up Table）或關係函數（電池電容量=f（開路電壓））。在檢測過程中，待電池電壓平穩後，以A/D 電路量測電池的開路電壓，經過適當的濾波電路，將訊號送進主控電路，主控電路經由預先建立的查詢表或關係函數計算出電池的電容量值。

開路電壓法適用於電壓可工作範圍廣的電池，以鋰離子電池為例，當運用於行動電話時，其開路電壓的電壓可工作範圍約為700mV（4.2V~3.5V），鋰離子電池就頗適合使用開路電壓法。因為鋰離子電池電壓的可工作範圍廣，在A/D電路上就沒有太嚴苛的要求，在檢測技術實現上有較高的可能性。

2.3.3 加載電壓法（閉迴路電壓法）

此方法的主要假設為，當電池兩端接有負載時，藉由量測電池的閉迴路端電壓，可以得知電池內的電容量值。加載電壓法為實現方法最簡單、成本最低廉的檢測方式，適合運用在不需精準瞭解目前電池剩餘電容量，或對於成本相當苛求的電器產品。

雖然加載電壓法實現容易，但以電池閉迴路電壓做為電池電容量的唯一指標，是相當不適當的。電池在實際工作時，輸出電流是經常在變動的，當電池改變輸出電流狀態時，因為電池內電阻以及內部材料因素的影響，電池的閉迴路端電壓值會有突然上升或下降的情況發生，且電壓突變值並不小。當電池輸出電流由大變小時，電池閉迴路端電壓將會突然上升；反之則突然下降。只有在輸出電流固定時，電池閉迴路端電壓才會持續的下降，故加載電壓法只適用於固定輸出電流的工作狀況。若電池的輸出電流非定值，則加載電壓法所呈現的電池電容量會有忽大忽小的狀況，容易造成使用者錯覺而無所適從。

加載電壓法在實現上，只要預先建立電池閉回路電壓與電容量的關係，在檢測過程中，以A/D 電路量測電池端電壓，而後經由查表內插，就可得到電池電容量值，實現上相當容易、成本低廉。雖然實現此法的成本便宜，但因為此法的誤差率高，在實用上，可修正此法改

採加載平均電壓法。加載平均電壓法不以每一瞬間所量得的電壓為準，而改以每一時段的電壓平均值為指標，此法就可約略提昇平均電壓法的準確度。加載電壓法的誤差率並沒有一定值，其誤差率主要與電池 I_{out_max}/I_{out_min} （最大輸出電流/最小輸出電流）有關。當電池 I_{out_max}/I_{out_min} 越大，電池放電時端電壓的跳動就越嚴重，誤差率就越高。

又若電池的輸出電流量值可主要歸類為幾個區間（行動電話的電池就可將輸出電流值分為三個區間），則吾人可使用修正加載電壓法。首先，必須針對每一區間坐做電流放電，以取得該電流區間閉迴路電壓對殘餘電容量的關係。當吾人量測得電池閉迴路電壓時，故可針對不同的輸出電流做修正，有效克服電壓因改變輸出電流而突升降的問題。此法可有效提昇加載電壓法的準確度，且準確度高於加載平均電壓法，但前題為電池的輸出電流需處於固定區間。

加載電壓法的優點只有便宜、容易實現，但電池的閉迴路端電壓容易受到溫度、輸出電流、電池老化的影響而跳動，要修正這些影響因素又非常的不容易。所以，若要製作高準確度的電池電容量檢測電路，本論文建議勿單獨使用電池閉迴路端電壓為電池電容量的主要指標。

2.3.4 查表法

查表法為加載電壓法的修正版。加載電壓法量得電池的閉迴路端電壓後，直接就將該電壓映射到對應的殘餘電容量值，並沒有針對任何因素作修正。而查表法則修正了電池的輸出電流。

加載電壓法只利用一條閉迴路電壓與電池電容量的關係曲線，而一條曲線只能對應一種放電電流值，當輸出電流改變時，電壓的跳動會嚴重影響加載電壓法的準確度。針對不同的放電電流，查表法增加了幾條放電曲線。如圖2.10 說明一個電池在不同的放電電流下，電池電壓與時間的曲線[4]，如果電池的輸出電流為預設的值，可以利用查表法決定電池放電曲線而估測此刻電池的電量，若電池輸出電流非預設值，則使用內插法。

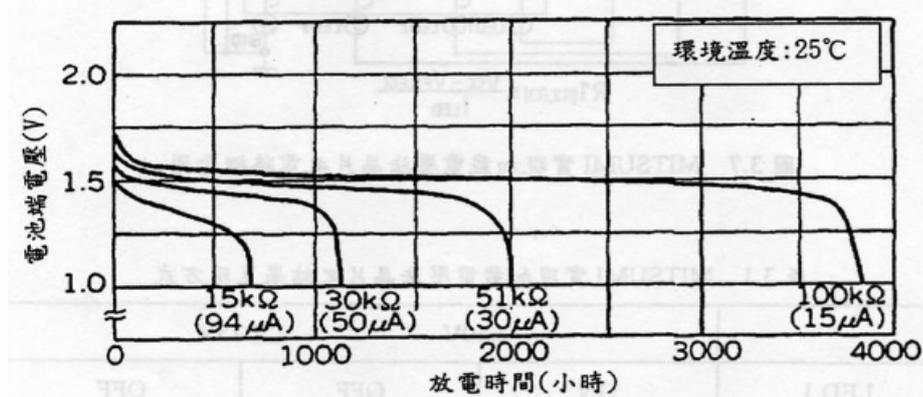


圖2.10 查表法所用之放電電流、電池電壓與時間之關係曲線

2.3.5 安培小時法（庫倫檢測法、積分法）

安培小時法是目前較為可行準確度高的電容量檢測法，它可以運用於電池充放電之過程監控並防止電池過程或放電電池的電容量一般以安培小時（AH）表示，也就是以時間對電流積分當電池在進行充電動作時可以由初始之電池電量進行安培小時法累加，獲得任何時刻電池之電量而當電池放電時亦可以由初始之電池電量進行安培小時法遞減，電池電量以式2-1表示：

$$C_t = C_t - \int i_t \delta t \quad (2-1)$$

其中， t 為電流放電時間， t_0 為初始時間， t_n 為目前時間， $C(t_0)$ 為初始電容量， $C(t_n)$ 為目前電量， $i(t)$ 為放電電流。當電池充電時，將式 (2-1) 中的減號改為加號。以流入（或流出）電池之電量以安培-小時之方式加總計算其容量（實際容量應為瓦特-小時，因電池電壓一般均視為固定，故習用安培-小時），在加載情況下，此為一有用之量測方式。

在實現上，主要是需設計出一適合的A/D 電路和累加電路（積分電路）。電流量測電路量得電池輸出、入電流後，經由A/D 電路轉換，將訊號傳至累加電路，經累加電路計算，即可得到電池電容量值。基於能量守衡的概念，安培小時法具有一定的準確度，但因為電池可輸出電容量會受到輸出電流值、溫度等因素的影響，若只是單純的監測電池的輸出、入電流，但卻沒有針對環境因素作修正，則準確度就無法有效提昇。



目前可攜式產品多以鋰離子電池為電力來源，但鋰離子電池單體成本偏高，且需要保護電路以防止過、充放電現象發生。故現在一鋰離子電池產品的售價仍居高不下。因為電池為消耗品，基於成本的考量，多數廠商會將積分法實現電路製作於電器產品上，而非電池上。若電池在充電時仍與其電器產品相連接，則積分法可單獨存在，並不需搭配其他電容量檢測技術即可運作正常。但若電池在充電時會與電器產品分開，則積分法無法單獨使用，必須搭配其他電容量檢測技術。當然，若積分法實現電路直接製作於電池上，則積分法可單獨運作正常，無須其他方法配合。在實際運用上，基於成本與準確度的考量，積分法往往會搭配其他檢測方法使用。

2.3.6 內電阻法

內電阻法就是以量測電池的內電阻來判斷電池目前電容量的狀態。充電時電池內電阻會隨著電池電量充飽而增加；而放電時，內電阻會隨著電池內儲電量放光而減少，因此在檢測電量時，只需判斷電池內電阻即可。內電阻量測的概念可說是近十年來電容量檢測方法的主流，在IEEE 上就有超過30 篇以上有關於內電阻量測的論文發表。積分法是基於能量守恆原則而來，而內電阻法則是基於材料特性而來。

在討論內電阻法之前，應先瞭解內電阻的由來以及影響內電阻值的因素。內電阻的由來電池內部電子流動時會經過兩種類型的物質，分別為金屬類與化學材料類。金屬類包括電池的極板、極板網柵、金屬帶（strap，用以鞏固內部空間結構）以及各種金屬焊接點。化學材料類包括電解液、糊狀材料與隔離板。因為電子流動時會經過這些物質，故電池內電阻即由這些物質所造成。

圖2.11 為電池內電阻的等效電路，其中 R_M 為金屬通路電阻、 R_E 為電化學通路電阻、 C_P 為電池電容、 E_c 為電池呈現在外的端電壓。

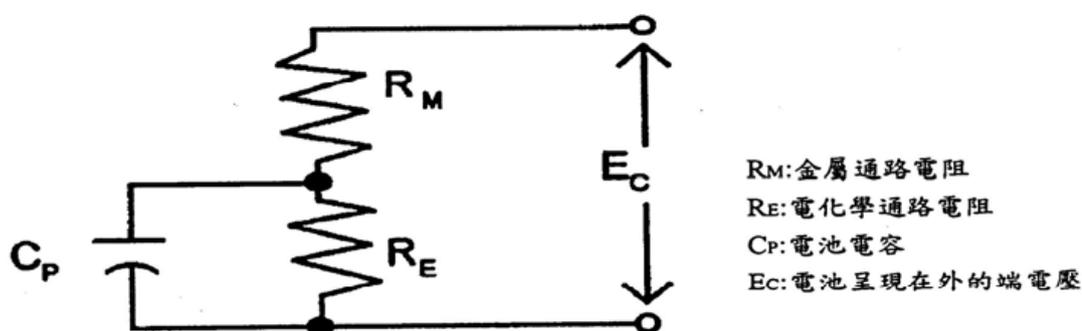


圖 2.11 電池內電阻等效電路

影響電阻值的因素

金屬類：

- (a) 溫度：當溫度越高，電阻值就跟著升高。
- (b) 腐蝕：因為多數的電池其電解質為糊狀結構，故內部的金屬材料會隨著時間而腐蝕。若電解質為水溶液，一般來說腐蝕情況會較嚴重。
- (c) 生成物堆積：氧化還原反應中，生成物會進行反覆堆積、分解的動作，但隨著電池循環使用次數的增加，生成物會逐漸永久堆積於極板、隔離板上，無法藉由充電動作分解，造成電阻值上升。

化學材料類：

- (a) 溫度：溫度上升會造成電解質電阻下降。因為溫度會加速化學反應速率，推動反應完全化。
- (b) 電池內含電容量：電池內部電容量會影響電解質的電阻值。電池藉由氧化還原反應而擁有充、放電的能力，在放電的過程中，電池內部會不斷的有生成物擴散至電解質中，放電越久，電解質的濃度就越高。除非對電池進行充電，否則生成物會持續存在。不同的電池電容量，其電解質中的濃度就不同，當電池內含電容量較多時，電解質濃度較低，電解質的等效電阻越小；當電池內含電容量較少時，電解質濃度較高，電解質的等效電阻就大。電解質濃度改變，電解質的等效電阻值必然不同。

(c) 電池輸出電流：當電池輸出大電流時，化學反應中的生成物快速產生，而生成物產生的速度比生成物擴散於電解質中的速度還快，會造成電解質的等效電阻值上升

總結以上會影響電池內電阻值的原因有溫度、電池材料老化、電池內含電容量、電池輸出電流，內電阻的概念函數為下所示：

內電阻 =

$f(\text{溫度, 循環使用次數, 電池內含電容量, 電池輸出電流})$ (2-2)

因為電池內含電容量與內電阻值有關，所以可從量測內電阻值而得知電池的可輸出電容量。但電池的內電阻值不只與電池內含電容量有關，亦會受溫度、電池老化的影響，為何仍可用內電阻法進行電池電容量檢測呢？首先，雖然在理論上，電池內含電容量等於電池可輸出電容量，但實際上內含電容量不等於可輸出電容量。電池可輸出電容量是指電池可輸出至負載的電容量，而電池內含電容量是指存在於電池內部的電容量值，兩者是不相同的。從能量守恆的觀點，電池的內含電容量除了因自放電效應而逐漸減少外，並不會受到其他因素的影響。但在電池將電能輸出電池的過程中，因為內電阻的影響，電池內含電容量除了傳輸給負載之外，也消耗了一些能量在內電阻上，導致可輸出的電容量並不等於電池內含電容量。當電池真正在工作時，吾人注重的是電池可輸出至負載端的電能（也就是可輸出電容量），並非電池內含電容量。而電池可輸出電容量與電池內含電容量、溫度、電池輸出電流狀態、電池老化有關。因為內電阻會依不同的溫度、不同的輸出電流、不同的電池循環使用次數、不同的電池內含電容量而有不同的值，所以可以電池內電阻值當作電池可輸出電容量的指標物量。在已發表的電池電容量檢測方法中，有許多方法即以電池內電

阻當作電池可輸出電容量的指標，且不需再對量測出的電阻值針對環境因素、輸出電流狀態做修正，因為電池的內電阻值本身已經自我修正過了。

欲實現上述利用內電阻進行電池電容量檢測，第一步先量測電池的內電阻值，而後直接將該內電阻值套於事先建立的查詢表(Look-up Table) 或對應函數中，即可得到對應的可輸出電容量值。圖2.12 為鉛酸電池內電阻與電容量的關係[4]，圖中Y 軸為內電阻值，X 軸為電池電容量百分比。

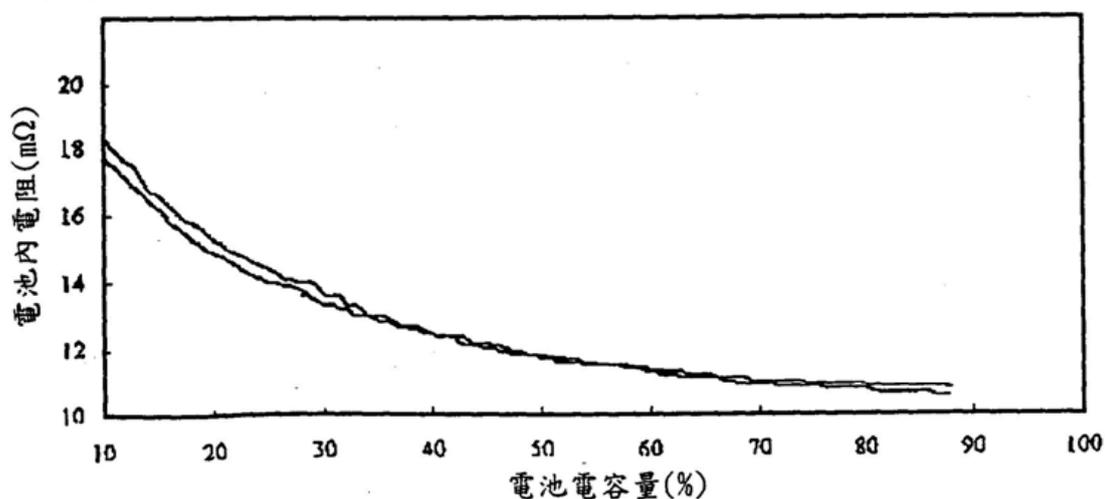


圖2.12 鉛酸電池電容量與內電阻的關係曲線

只要依圖2.12 的資料作曲現近似 (Curve-fitting)，就可得出內電阻和電容量的關係函數。將所測量得到的內電阻值對應到該函數，或經由內插法就可達到電容量檢測的目的。

另外，有一些電容量檢測方法並非單純以內電阻值為指標，而是利用量測到的內電阻值做進一步的運算，以確定電池的可輸出電容量。以下說明此類方法所採用的基本觀念。在電池輸出電能的過程中，其能量除了傳遞給目標負載之外，也消耗了一些能量在內電阻以及傳輸損失。

電池內含電容量＝輸出至負載的電容量（可輸出電容量）＋內電阻耗
的電容量＋傳遞過程中的能量損失（2-3）

在一般情況下，內電阻值所造成的能量損失遠大於傳遞過程中的
能量損失，故只要能量得電池在每一瞬間的內電阻值，將該電阻值與
當下的輸出電流運算（ $i_2 * R$ ），即可計算出電池可輸出電容量值。
傳遞過程中的能量損失與溫度和輸出電流有關，若傳遞過程的能量損
失有一定的數量級，當然也就不能忽略不計。運用此概念的方法亦無
須特別針對溫度、電池老化做修正，因為量測得到的內電阻值就會因
這些因素而改變。

內電阻法之所以會成為近年來電池電容量檢測技術的主流，只要
就是該內電阻值可自行修正環境因素的影響，吾人無須再針對環境因
素作修正，只要能正確量得電池內電阻值，電池的可輸出電容量就可
清楚掌握。與其他檢測方法比較，此項特點有絕對的優勢。以積分法
為例，積分法採取持續監測電池輸出的方式，基於能量守恆原則，
積分法在理論上是可行的，但因為電池可輸出電容量會受到環境及輸
出狀態的影響，而積分法所測量得到的電流值卻不會因為溫度、電池
老化等因素而自行修正。所以積分法要準確，需以積分法為主體，搭
配上修正環境因素的方法，例如監測電池的工作溫度、紀錄電池的循
環使用次數，組合成修正積分法，如此才能有高的準確度。但內電阻
量測法卻無須搭配其他修正方式，因為內電阻本身就受到環境以及使
用方式的影響而改變其值。一電容量檢測方法是否正確，與其能否修
正溫度效應、輸出電流狀態、電池老化效應有絕對的關係，一個能修
正以上因素的檢測方法才会有高準確率，且才可將該電容量檢測方法
的概念推廣其他種電池。

不同的電池，充放電過程中，其內電阻的特性也不盡相同。例如鉛酸電池在充電過程中，不論使用何種充電方式，當電池快充飽時，其內電阻值的單位時間變化率（ $\delta R_{in} / \delta t$ ）會達到固定極限值。利用這個特性，就可製作出鉛酸電池最快、最有效率的充電方式。但除了鉛酸電池外，並非發現其他電池也有此特性，故此方式並不適用於其他種電池。但若使用不同的充電方式對鉛酸電池進行充電，當電池快充飽時，其量測到的內電阻值並非固定值，故不能以量測得到的內電阻值直接判斷其電容量值。當然，如果充電方式保持固定的話，就可以一量測得到的內電阻值直接判斷其電容量。

既然內電阻法是以量測內電阻值為主體，那麼內電阻該如何量測呢？目前已有多家民間公司發展出可測量電池內電阻的儀器，此類儀器主要測量內電阻的方式，是對電池注入（Injection）交流訊號或直流訊號的方式。注入交流訊號的測量方式，其將依交流測試訊號注入電池，而後觀察電池注入訊號後電壓與電流的變化，此法可以測得電池的阻抗。而阻抗的量測值會隨著交流訊號的頻率而有所不同。

但欲進行交流訊號測試阻抗值，並不容易。使用交流訊號測試電池的阻抗時，該測試訊號容易受到雜訊的影響，尤其當吾人想要對正在充電中的電池進行電容量檢測時（目的為防止過充電現象發生），測試用的交流訊號極易受到沖電器的影響，電池兩端除了有測試用交流訊號外，也會有60Hz 漣波（Ripple）雜訊進入電池（有些國家為50Hz），導致測試發生錯誤。且從1959 年開始，已經陸續有論文指出，在分析電池內部狀況時，電池內部的電阻值（Resistance）較阻抗值（Impedance）更有分析的價值。也就是說，電池內電阻值才與電池電容量有直接的關係，而非阻抗值。

由此原因可看出，在做電池電容量檢測時，測試訊號的頻率應該越小越好，當測試訊號的頻率越低，阻抗值就越接近電阻值，最好能讓測試訊號為直流訊號，如此可真正量得電池的內部電阻值。

直流訊號測試概念為，在瞬間迫使電池輸出等量的電流，而後觀察電池在該瞬間電池端電壓變化情況。當直流訊號測試開始進行時，因為是對電池取出電流，電池的端電壓會有急降的現象；而當測試結束後，電池端電壓會突升。此突升、降的現象即是由電池內電阻所造成，情況如圖2.13 所示。

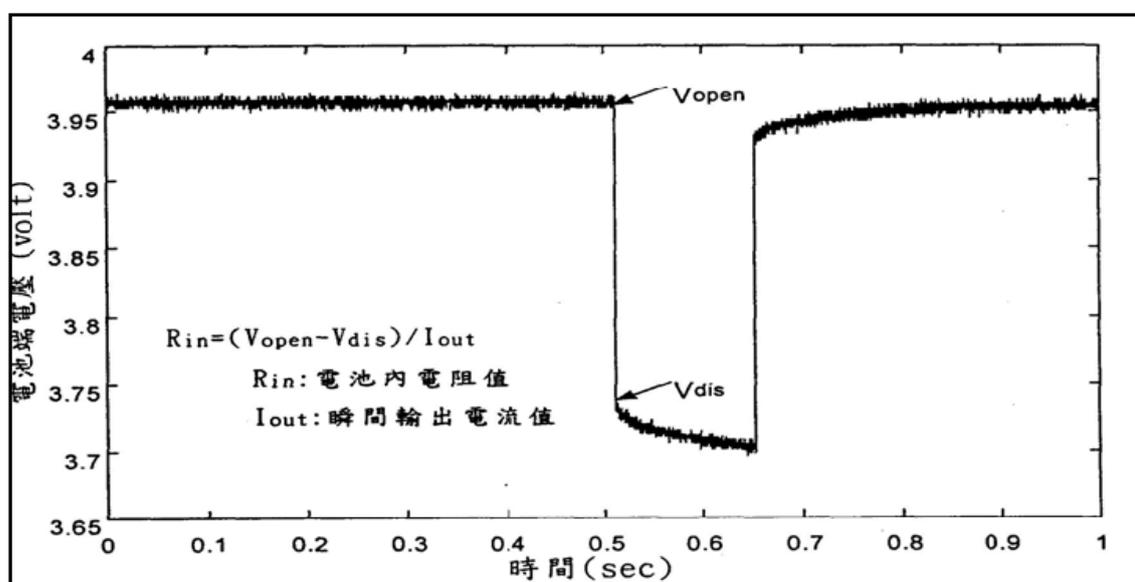


圖2.13 直流訊號量測內電阻的電壓波形

在此，以圖3-7 說明內電阻量測的概念，利用直流訊號量測內電阻值的程序如下：

- (1) 在未對電池進行直流訊號測試前（瞬間取出固定電流前），先測量電池的端電壓值。
- (2) 開始對電池進行直流訊號測試。在一定的時間內，對電池取出固定的電流值。測試期間，持續監測電池的端電壓值。

(3)測試結束。

(4)進行內電阻值計算。內電阻值計算式如下：

$$R_{in} = (V_{open} - V_{dis}) / I_{out} \quad (2-4)$$

直流內電阻量測法中，其對電池取出的電流值並非關鍵，可以配合AD 電路作電流值的選擇，當該電流值大時，其造成電壓突升降的程度會比較明顯，利用AD 電路作量測。若考量AD 電路成本因素，只要在輸出電流不至於破壞電池結構的情況下，可以將該電流值取大一些。在做值流量測時，主要的關鍵在於AD電路在量測電池電壓訊號的頻率上，即AD 電路一秒鐘該讀取幾次電壓訊號。因為直流內電阻量測法的重點在於需量測到電池突降時的電壓值（ V_{dis} ），若AD 電路測量頻率太小，無法得到關鍵的突降電壓值，但若所需AD 電路的頻率過大，會增加AD 電路的成本。

2.2.8 各方法之比較



在發展電池容量檢測方法時，除了找出一足以代表電池電容量值的指標物量外，更重要的是，一定要對環境溫度、輸出電流狀態、電池老化此三大效應加以探討修正，因為此三項變因嚴重影響電池的性能，唯有如此，才可發展出高準確度、高強健性的電池電容量檢測方法。

前文中將目前主要的電池電容量檢測方法作了簡單的正確說明，有些方法單一使用時的準確率並不高，但若將多個檢測方法搭配使用、截長補短，便可得到更精確的電池電容量檢測方式，表2.3 列出各方法的優缺點比較。

表2.3 電池電容量檢測方法的優缺點比較

方法	優點	缺點
比重計法	與SOC 有線性關係。	需進行破壞性檢測，需花時間等待。
開路電壓法	簡單，且能準確估測初始電容量。	需花時間等待開路電壓回穩。只能量測初始電容量。
加載電壓法	容易實現，成本低廉。	只適用於單一輸出電流狀況。
查表法	容易實現，成本低廉。	準確度只略高於加載電壓法。
積分法	適用於各種電池。	初始電容量若無法得知，則此法無法使用。
內電阻法	不需考慮電池狀態，不需修正環境因素。	內電阻值小，量測不易（0.0x 歐姆等級）；內電阻量測法實現上，需要外來電源，使得內電阻法不容易實現於可攜式電器上

第三章 實驗平台建立

目前有一些模擬實際電池的行為模式研究，希望能夠取代實際電池來實現相關的研究，其中 B # Model [15] [16] [17] [18] [19] 是屬於其中一種模式，而且是以軟體計算的方式來來替代實際電池放電電壓及時間，它的優點是精確度高，但缺點是建立相關化學方程式複雜性高，後來本論文開發另一種以脈衝電流去擷取時變之開路電壓及內電阻，去模擬放電時電壓與時間之關係圖，並改良 B # Model 建立速度較慢之缺點。



3.1 鋰電池電量模擬平台建立

為了取得鋰電池內電阻之參數，我們必須先建立一個充、放電硬體工作平台，去擷取電池放電之電壓及時間值，然後再將取得之資料作處理，經過軟體之運算，取得相關方程式，運算後求得放電曲線。圖 3.1 是整個實驗平台的方塊圖。

3.1.1 模擬平台軟硬體架構

3.1.1.1 硬體架構

硬體說明

硬體線路區分為兩大部分如圖3.1，為Chroma 6304 Smart Load、PCI-1710 和充電器，。個別詳細的硬體規格分述如下：

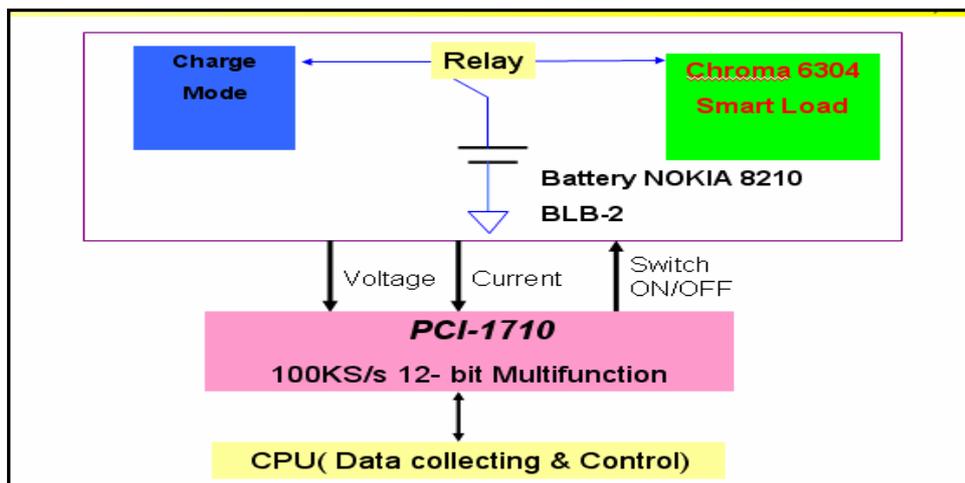


圖3.1 實驗硬體平台方塊圖

(1) Chroma 6304 Smart Load[20]

可編程電子負載，採即插即用之插槽式設計，一對四的主機內，使用者可依不同測試需求決選不同規格範圍之負載模組，其跨主機之主/從界面設計，更可同步對有8組輸出端之電源供應器或DC/DC，AC/DC轉換器進行動態的、定電流、定電阻、定電壓、定功率，及短路模擬拉載測試，並就其負載調整率及電流源狀態進行精密的量測，並依設定值自行判定其GO/NO GO狀態

Chroma 6304 Smart Load提供四種負載模塊因應不同的測試選擇，其功率範圍從60W至300W，寬廣的電壓設定從0.5mV至256V，電流設定從150 μ A至60A，電壓量測範圍從0.5mV到250V。每一種負載模塊皆採電流閉路迴圈設計，及串接全部MOSFET元件提供高可靠度的負載控制、模擬如定電流、定電阻。定電壓及定功率負載模式，除可測試電壓及電流源之外，亦可進行AC/DC電源供應器的負載調整率、限流特性測試及電池的端電壓、電池充電器進行充/放電測試，其中定電組的模擬測試對於電源供應器的啟動及限流特性亦提供相對的應用。

而可編程動態負載，其2.5A/ μ S快速轉換率及20KHz動態週期的設定範圍，亦可用於模擬現代快速電子元件的暫態反應及電源供應器的整體迴路之反應。並提供雜訊量測機能，頻寬高達20MHz，可進行電源供應器輸出端之雜訊監測，另有短路測試功能，以模擬測試被測物之保護線路如圖3.2。



圖 3.2 Chroma 6304 Smart Load

(2) PCI-1710 資料擷取卡規格如下[21]

- a. PCI-bus mastering for data transfer
- b. 16 single-ended or 8 differential or combination analog input
- c. 12-bit A/D converter ,with up to 100KHz sampling rate
- d. Programmable gain (0.5,1,2,4,8) for each analog inputchannel
- e. Free combination of single-ended and differential inputs
- f. On board 4k samples FIFO buffer
- g. 16 digital input and 16 digital outputs
- h. Programmable pacer/counter

(3) 充電器(Charger)



實驗初期我們選用的充電器為市售之定電壓充電的模式，優點為充電器電路架構簡單，控制電路容易設計。但缺點是在初始充電時，由於電池電壓通常很低，往往造成充電電流過大，此過大之充電電流常易造成電池極板變形及電池本身溫度升高，以致縮短電池之壽命。針對此一充電模式為初步了解充電器之基礎，後續將建構實驗室自行設計之充電模組。改善方法為增加限流電路，多段式充電法。

3.1.1.2 軟體平台

軟體說明

軟體操作畫面如圖 3.3，利用 Visual Basic 所編輯，控制 PC1-1710 資料擷取卡，可設定取樣頻率或當每取樣點電壓差高於其設定值才記錄，避免資讀取資料量過大，一次可同時擷取 4 組的電壓資料，並可分別設定取樣頻率或當每取樣點電壓差高於設定值才記錄，本實驗以 0.5 秒擷取一次電壓資料，並轉換至 EXCEL 檔。

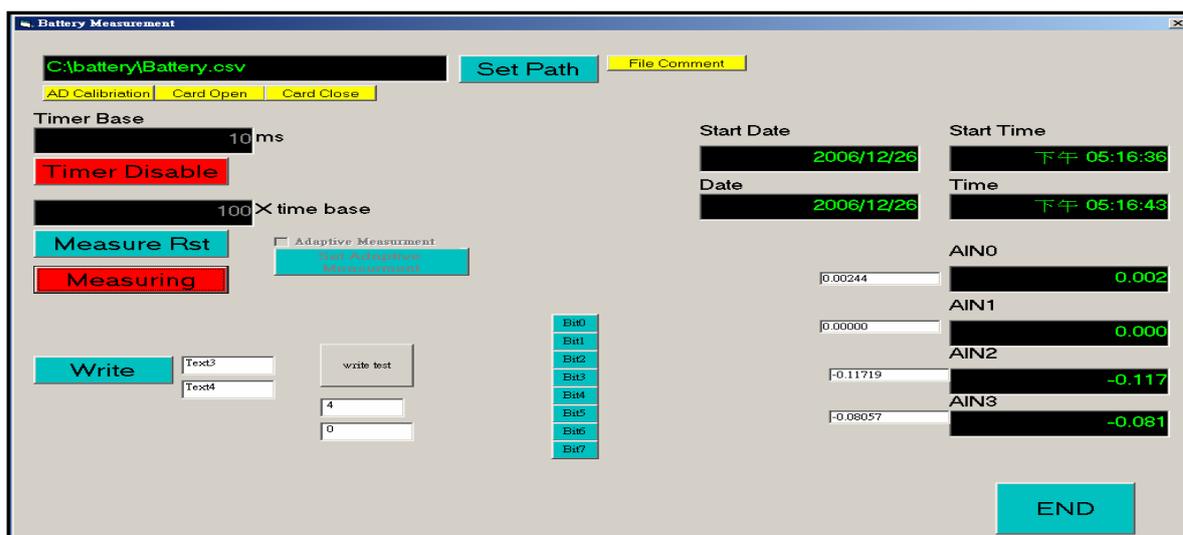


圖 3.3 實驗軟體操作平台

3.2 電池動態參數的擷取

這個章節將描述如何利用電池作業平台，將 NOKIA BLB_2 鋰電池，做 1C (700mA) 脈波放電，所得到之放電電壓及時間資料，經過計算處理，取得動態開路電壓及內電阻變化，進而模擬出電池放電曲線。

3.2.1 開路電壓 Open Circuit Voltage (OCV) 曲線

圖 3.4 表示整個充、放電實驗週期所量測電壓、電流和溫度曲線 [3]，本論文概念利用脈衝電流 Rest Time 所回彈之電壓，將回彈各點連接作為開路電壓，量測終止點為電壓降至 2.5 V，單獨脈衝放電之電壓曲線圖如圖 3.5。

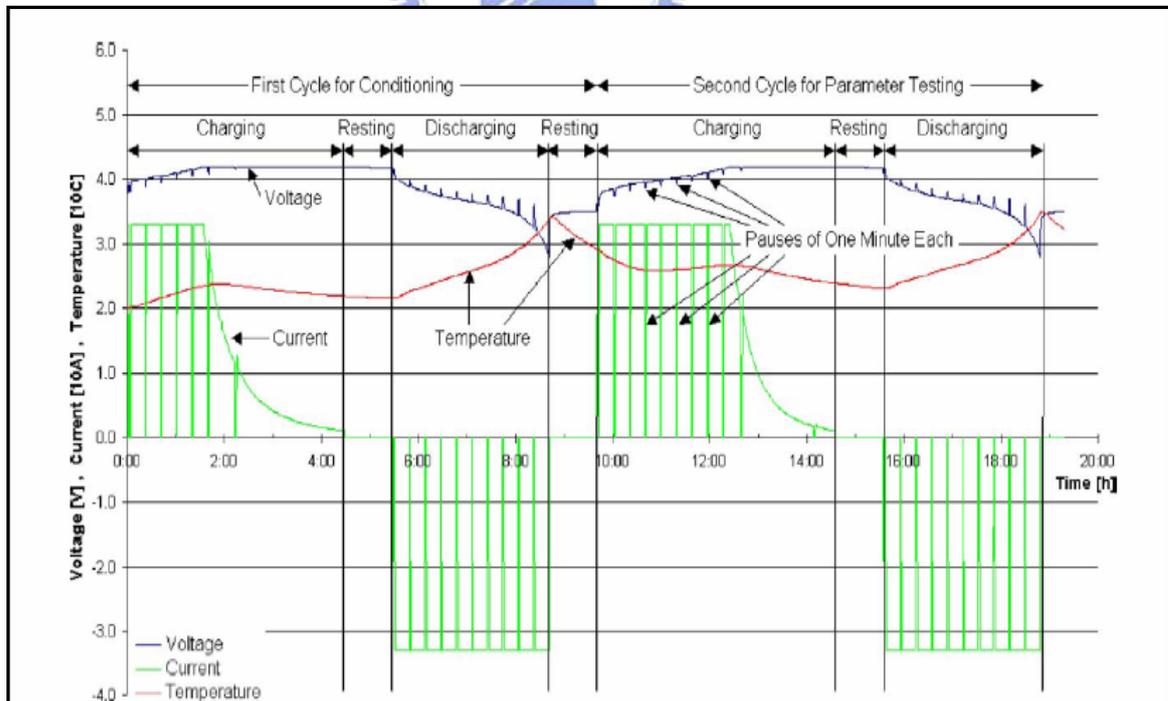


圖 3.4 測試週期所得電壓、電流和溫度曲線示意圖

將回彈各點如圖 3.6 所示[3]之 V1 連接後，求出脈衝放電之開路電壓曲線如圖 3.7，橫軸為 SOD(State Of Discharge)是將時間軸標準化在取倒數，再利用 Matlab Curve fitting 找出開路電壓之方程式如式 3-1。

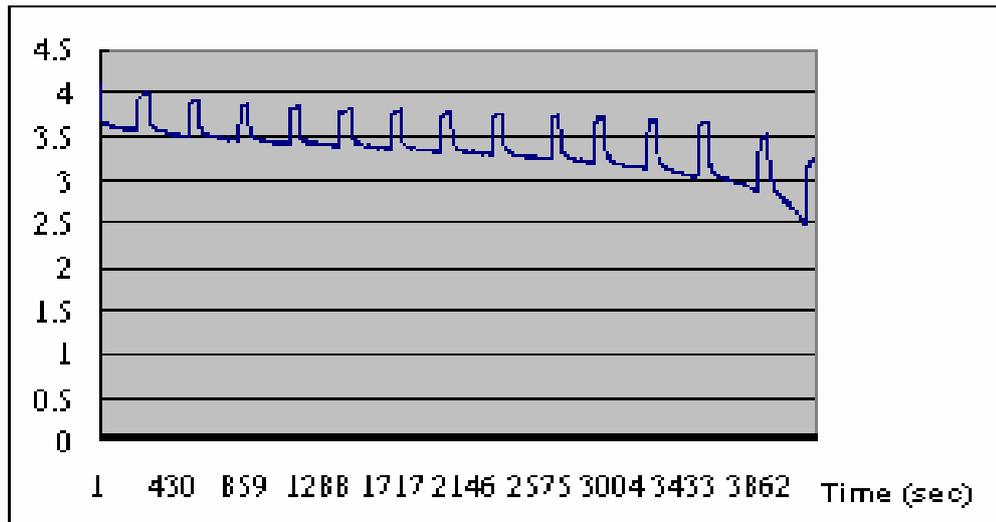


圖 3.5 脈衝放電之電壓曲線圖

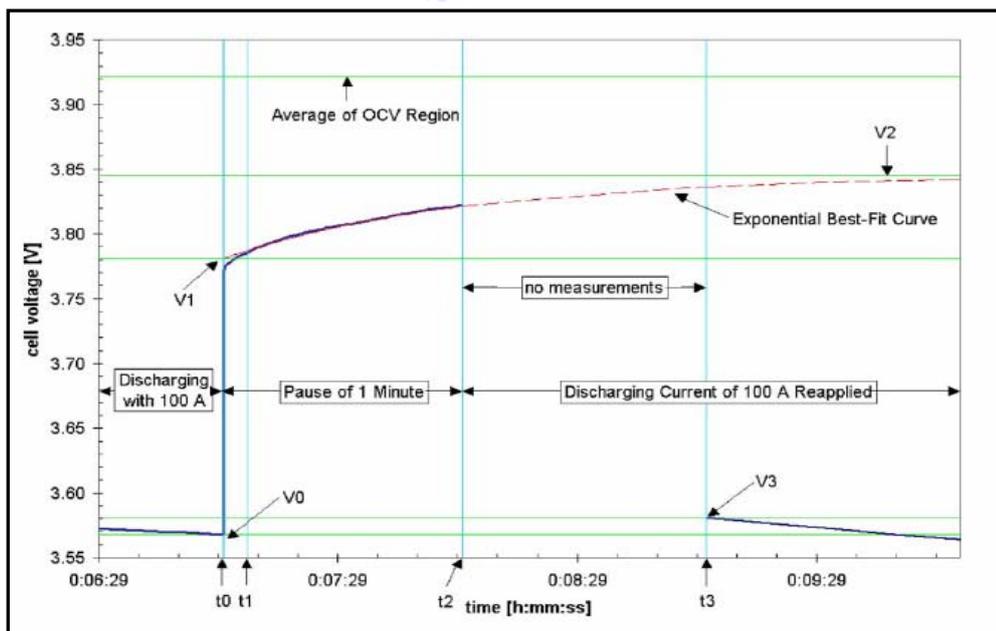


圖 3.6 脈衝放電之電壓局部放大圖

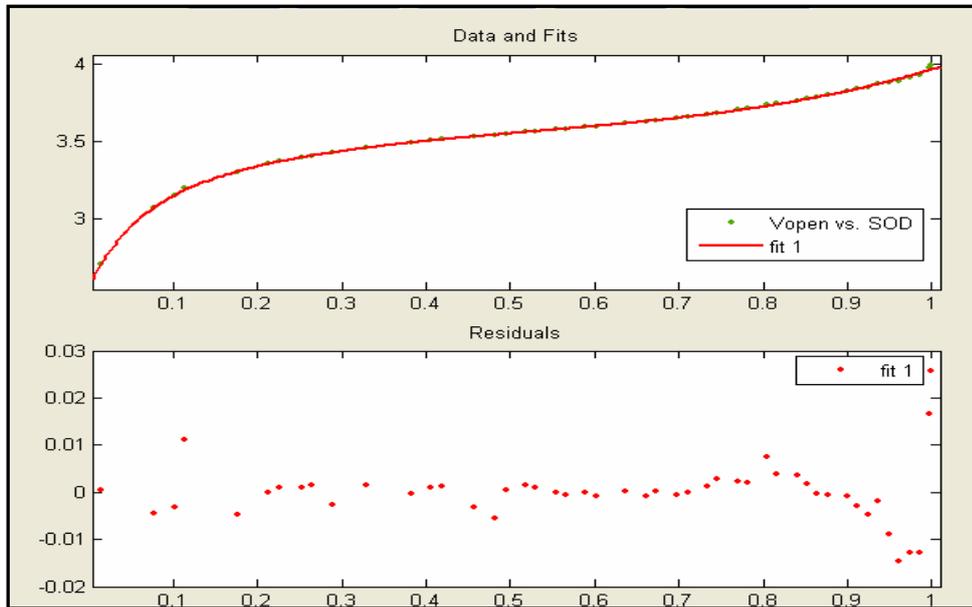
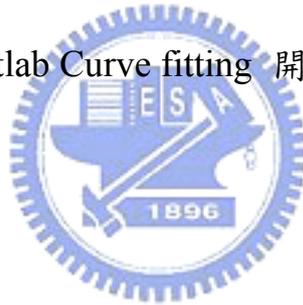


圖 3.7 Matlab Curve fitting 開路電壓及誤差曲線



General model:

$$f(x) = a \cdot \exp(-b \cdot x) + c + d \cdot x + e \cdot x.^2 + f \cdot x.^3 \quad (3-1)$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a =	-0.5005	(-0.5488, -0.4522)
b =	17.77	(14.66, 20.88)
c =	3.064	(3.01, 3.117)
d =	1.923	(1.637, 2.209)
e =	-2.768	(-3.241, -2.296)
f =	1.75	(1.505, 1.995)

3.2.2 內電阻(Rin)曲線

如圖 3.6 所示，時間 0 ~ t0 為所脈衝電電流設定負載電流 1C(700mA)，t0 ~ t1 負載為 0C(0mA)，為所對應之電壓分別為 V0、V1。(V1-V0)/I 即可求出脈衝放電之內電阻，在將各點之內電阻值連接，內電阻曲線如圖 3.8，橫軸為 SOD(State Of Discharge)是將時間軸標準化在取倒數，再利用 Matlab Curve fitting 找出內電阻之方程式如式 3-2。

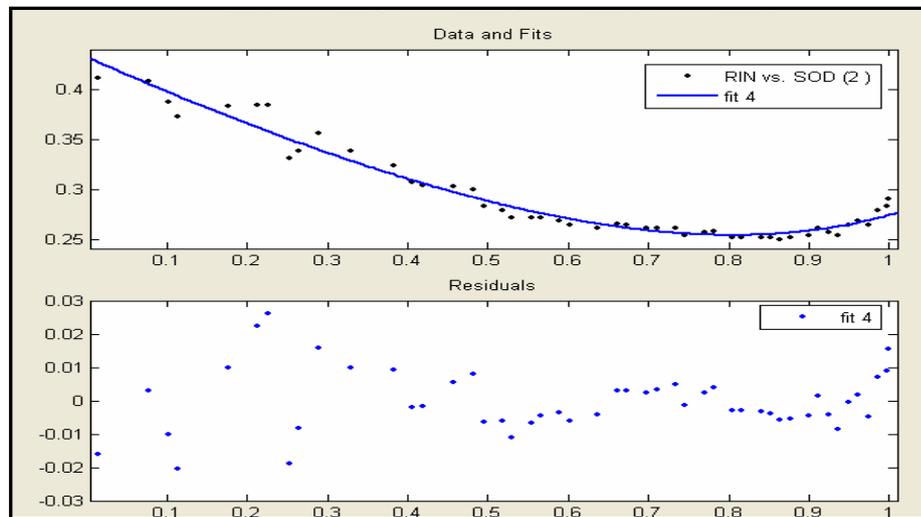


圖 3.8 Matlab Curve fitting 內電阻及誤差曲線

General model:

$$f(x) = a * \exp(-b * x) + c * \exp(d * x) + e \quad (3-2)$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a =	1.478	(-29.18, 32.14)
b =	0.267	(-5.014, 5.548)
c =	0.0153	(-0.2579, 0.2885)
d =	2.588	(-7.952, 13.13)
e =	-1.061	(-32, 29.88)

3.3 放電電壓曲線之運算

由上述之方式取得 NOKIA BLB_2 鋰電池開路電壓及內電阻相關之方程式，如式 3-1、3-2 利用這兩個方程式，經由 Matlab 去計算 NOKIA BLB_2 鋰電池之放電曲線圖 3.9。

Matlab Programming :

```
SOD= 0:0.001:1 ;  
OCV= -0.5005*exp(-17.77*SOC1)+3.064+1.923*SOC1-2.768*SOC1.^2+1.75*SOC1.^3  
Rin=1.478*exp(-0.267*SOC1)+ 0.0153*exp( 2.588*SOC1)-1.061 ;  
I=0.7;  
Vload=VOC1-IB1*(Rseries1)  
figure(1)  
plot(SOC,Vload,'*')  
title('Battery discharge curve')  
xlabel('SOD')  
ylabel('VOLTAGE')
```

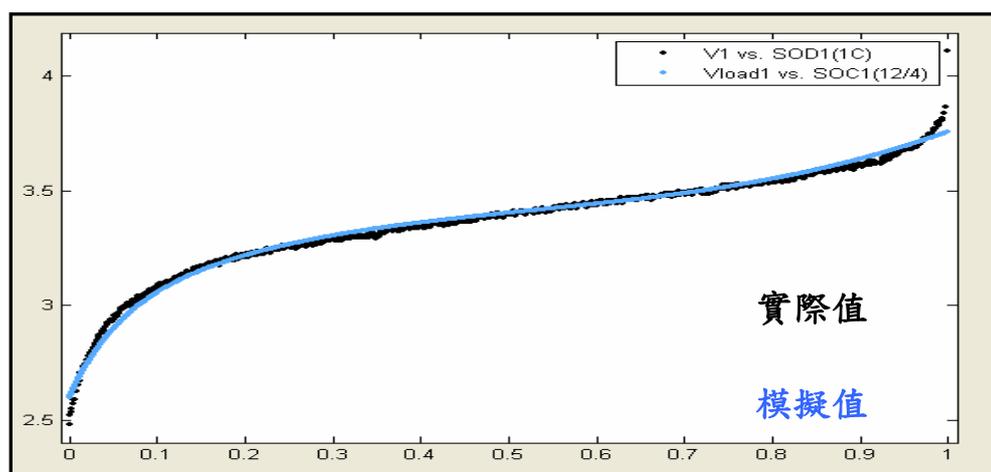


圖 3.9 1C(700mA)放電曲線

綜合以上 NOKIA BLB_2 鋰電池方程式實驗與計算，只是單純表示 OCV/Rin 之計算方法，但在實驗過程中發覺不同的 Pulse Rest Cycle & Pulse Rest Time 對 NOKIA BLB_2 鋰電池的放電模擬誤差值有很大的影響。基於上述驗證結論，我們在下個章節會針對這影響因子做驗證，找出最佳化模擬的參數，並運用在變動負載。



第四章 Pulse Cycle 與 MSE 之分析

在介紹過鋰電池軟硬體架構，開路電壓，內電阻方程式的取得 Matlab Programming 的計算方法後，再來就是要研究如何能模擬出各種電流放電曲線，可增加設計者能夠快速觀察鋰電池的放電特性，進而較短時間內設計出準確的放電估測 IC。

首先，在第一節中會先提到脈波電流之 Rest Cycle 對模擬精準度的影響。第二節會提出較精準的趨近方式性 – 三段式趨近法。第三節會提出一個快速擷取電池參數的方法改善實驗速度。第四節會利用三段式趨近法對變動負載來試驗並測試其精準度。

4.1 Pulse Rest Cycle Vs. MSE 特性研究

由於目前業界有許多關於模擬實際電池的行為模式研究，如上述 2.3 節所介紹，但精準度高的如安培小時法或內阻法，都需要複雜的運算程式或是了解其電池相關化學特性。開路電壓或閉迴路電壓法誤差值極大。所以本論文所採取之策略，是一個快速又不失其精準度之方式。運用於不同的放電電流及負載變化，如何用此方法，去符合所有設計者之需求。基於這個理由，本研究著重在鋰電池放電行為方面的研究，觀察鋰電池的放電曲線之差異，計算 MSE (Mean Square Error)，藉以找出最佳之放電曲線。MSE 算法為將實際值和模擬值在放電曲線 4.2V~2.5V 各取 1000 點電壓值，然後實際和模擬相對值相減後取平方，將 1000 點之值總和後開根號，取其值為 MSE 作為精準度之比較。



圖 4.1、圖 4.2 根據上章節所述程序完成之 1C 不同 Pulse Rest Cycle 所對應之開路電壓及內電阻曲線，Pulse Rest Cycle 相關名詞定義可參考圖 4.6 所示，在根據這些相關參數整理匯出 1C 放電曲線之 MSE(Mean Square Error)如圖 4.3，NOKIA BLB_2 鋰電池容量是 700mAh，電池電壓 3.7 伏特，充飽電荷是 4.2 伏特，截止電壓 2.5 伏特，使用在 NOKIA 手機，所以我所做的實驗都是依照這個電池 Model 為主。

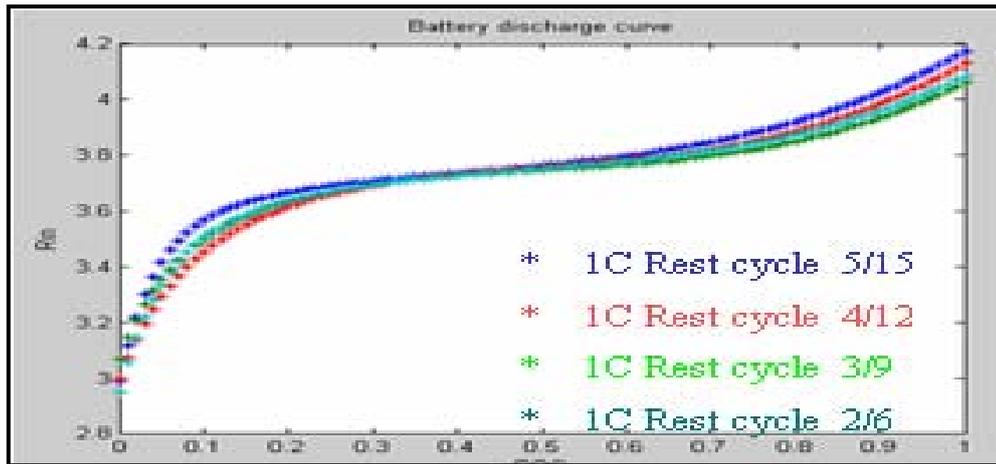


圖 4.1 不同 Rest Cycle 1C OCV 曲線

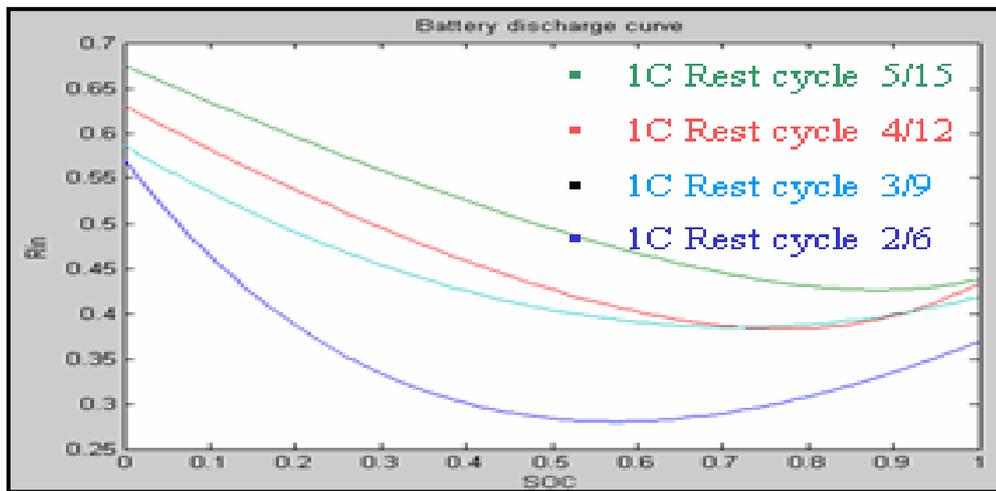


圖 4.2 不同 Rest Cycle 1C Rin 曲線

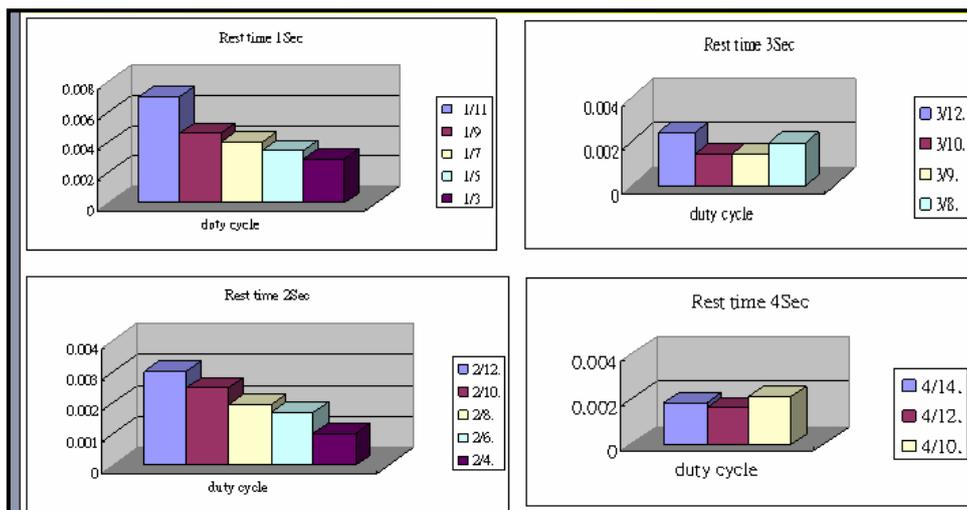


圖 4.3 相同 Rest Cycle (1,2,3,4 秒)1C 放電曲線之 MSE

根據圖 4.3 在整理出圖 4.4、圖 4.5 的柱狀圖及 3D 徒讓讀者更容易了解其相關性

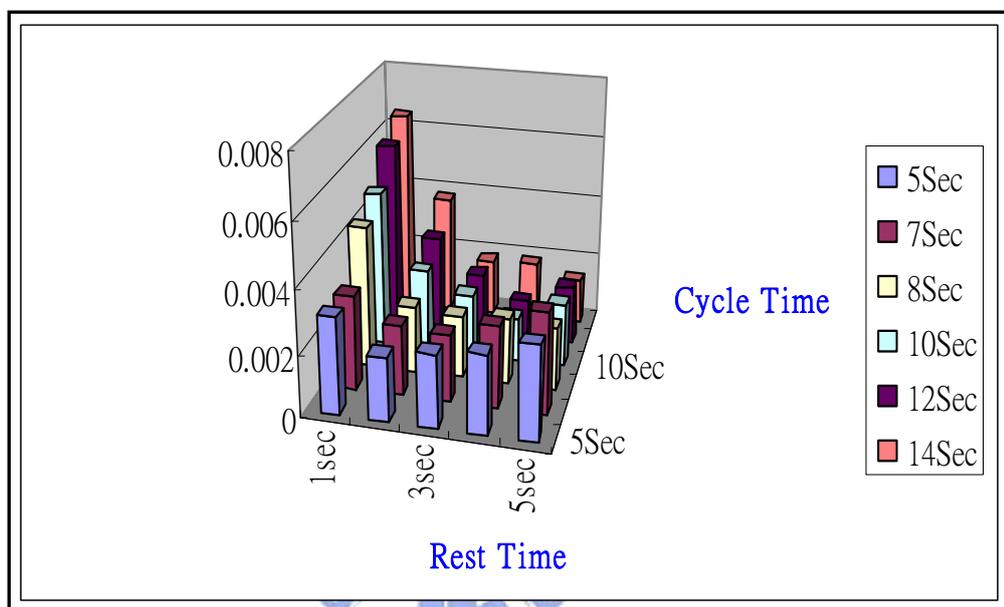


圖 4.4 不同實驗條件 1C 放電 MSE 柱狀圖

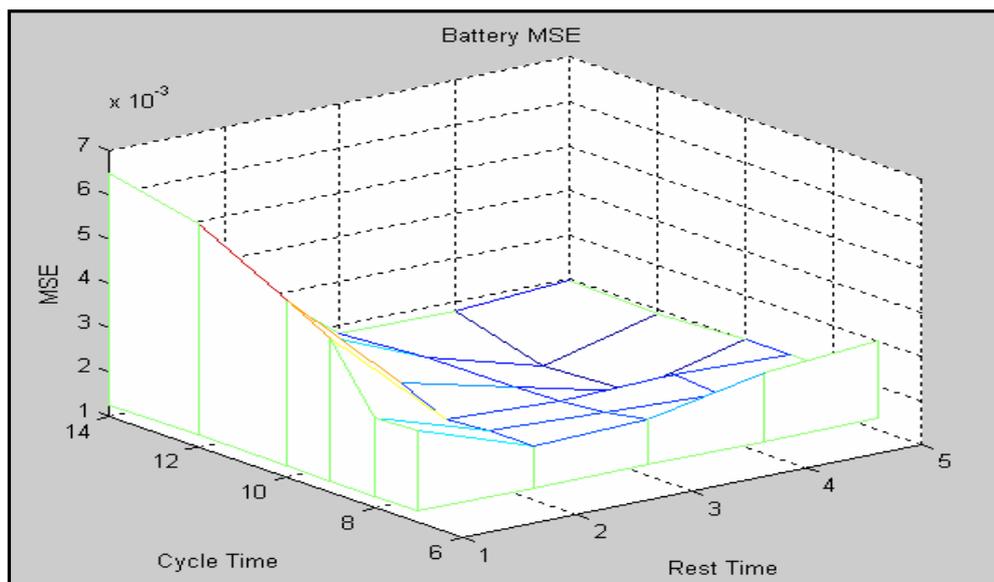


圖 4.5 不同實驗條件 1C 放電 MSE 之 3D 圖

由實驗觀察了解，相同的 Pulse Rest Cycle 時，Pulse Rest time 越長，MSE 會慢慢收斂在 Rest Cycle 為 1/3 的比例，然後再變大。於是把 Rest Cycle 為 1/3 但 Pulse Rest time 不同的 Discharge curve 做整理如圖 4.7。得到 Pulse Rest Cycle Time 9 秒，Pulse Rest Time 3 秒為最佳化 MSE=0.001262。

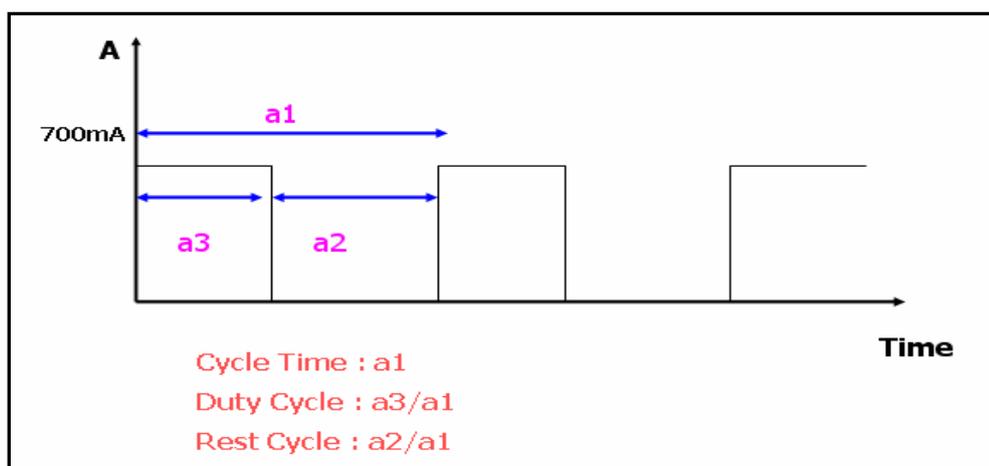


圖 4.6 Pulse Cycle 名詞定義

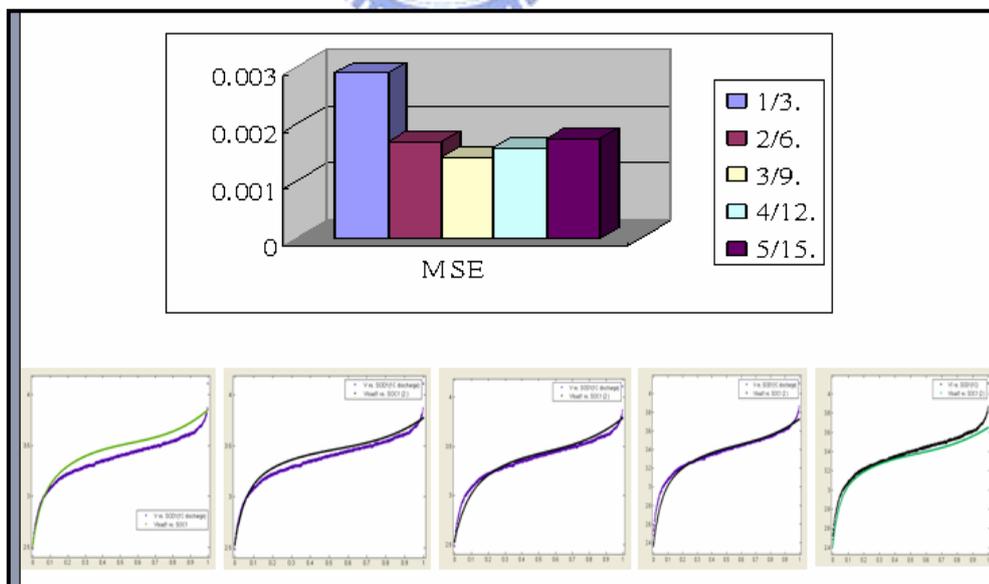


圖 4.7 Rest Cycle 1/3 1C Discharge Curve

Pulse Rest Cycle Time 9 秒, Pulse Rest Time 3 秒 1C 的為 total MSE 最佳化參數, 但從圖 4.7 可觀察不同的實驗條件下, 不同的區域曲線符合的 Pulse Rest Cycle Time, Pulse Rest Time 各為不同, 且用於較大的放電電流(2C)如果只使用單一條件如圖 4.8, 發現其模擬出來之結果, 在電壓轉折處誤差值極大, 所以由上述觀察, 結論當 Rest Time 越長所對應之內阻值越大, 所以用單一最佳化之參數無法對應所有放電曲線, 需要分段及校正分斷點去趨近放電曲線, 此種方式將於下一節作討論分析。

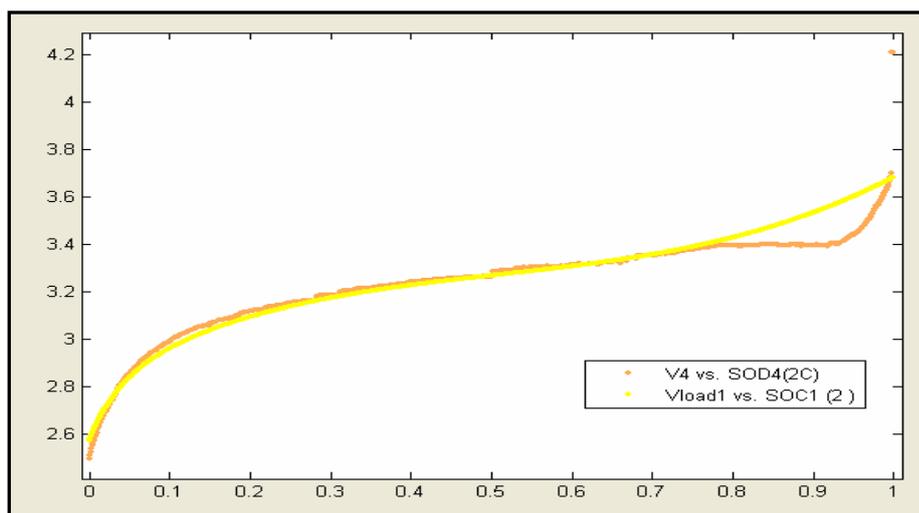


圖 4.8 Cycle Time 12 秒, Rest Time 4 秒 2C Discharge curve

4.2 三段式趨近最佳化分析

由圖4.8放電曲線圖知，一般鋰電池的放電曲線大致分成三階段，初期放電是處於下降區，中期變成平緩區，最後會進入急降區。所以利用此特性，分別找出其對應之最佳化參數。

首先先利用差分法，因電壓差值變化率不明顯且電池化學效應非線性分布，本實驗利用中值濾波法觀察，如圖4.9，找出其分段點。

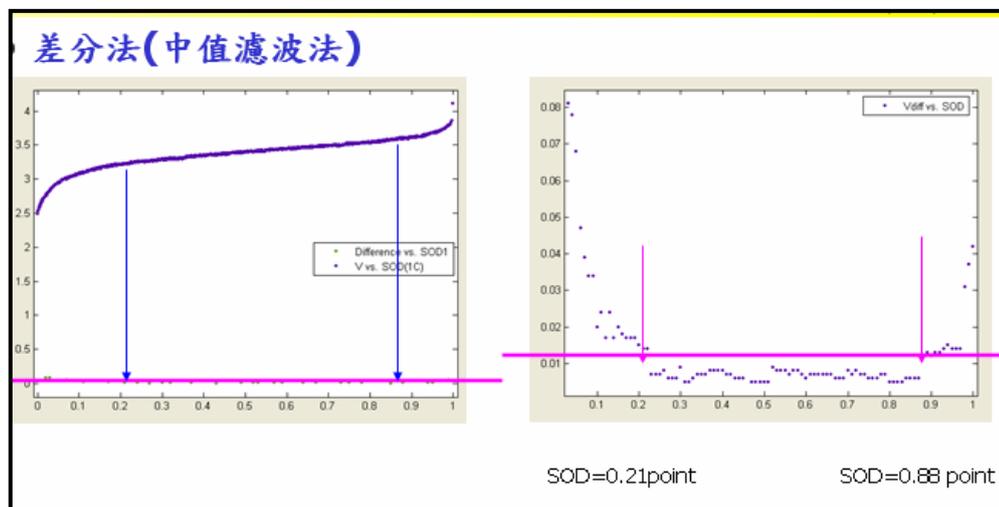


圖4.9 中值濾波法

從上述以中值濾波法結果來觀察其分段點，所以本實驗由SOD 1~0.88, 0.87~0.22, 0.21~0分為1C三個區段，從上節所實驗之Total MES依三個區段去各別計算各區之MSE，並分別分別找出各區段之最佳參數。如圖4.10所示。

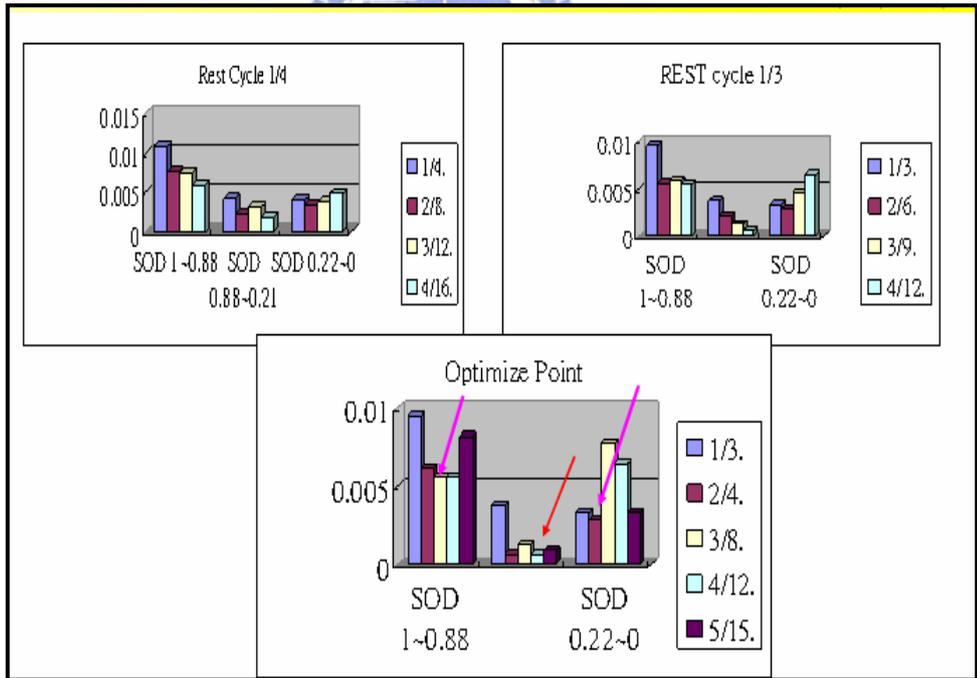
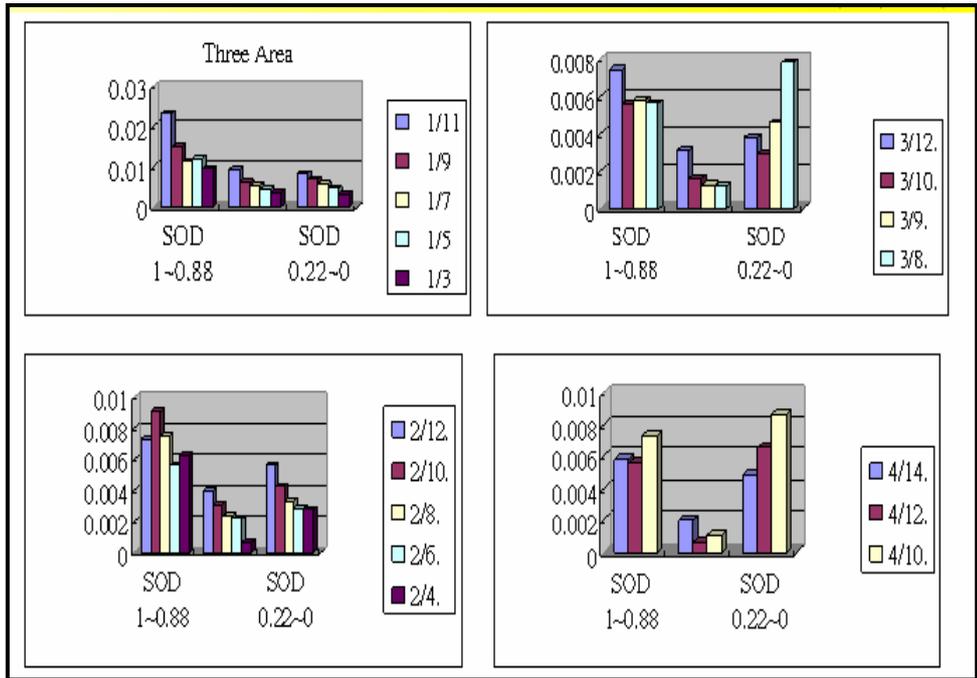


圖 4.10 三個區域之個別 MSE

可得出三段分別之最佳化參數為

SOD 1~0.88， Cycle Time 8 秒， Rest Time 3 秒。

SOD 0.87~0.22， Cycle Time 12 秒， Rest Time 4 秒。

SOD 0.21~0， Cycle Time 4 秒， Rest Time 2 秒。

利用此三組不同之 OCV 與 R_{in} 分區段來模擬 1C 放電曲線如圖 4.11，可觀察出有段差之現象，所以我們利用直線逼近法如圖 4.12，將其斷差的區域做重疊均分的處理如圖 4.13。並模擬出 1C 之放電曲線如圖 4.14

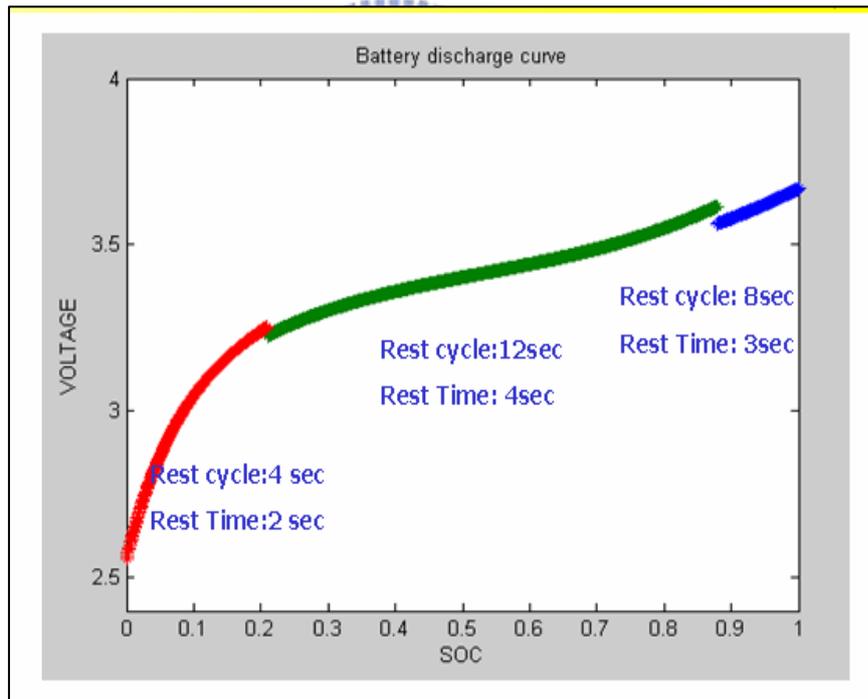


圖 4.11 三段式趨近法之 1C 放電曲線

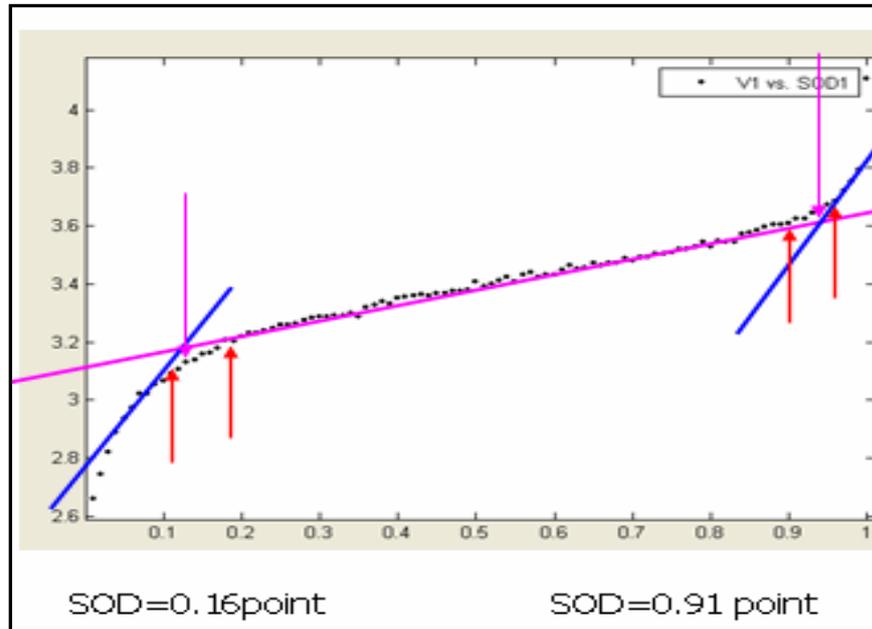


圖 4.12 直線逼近法(五個區段)

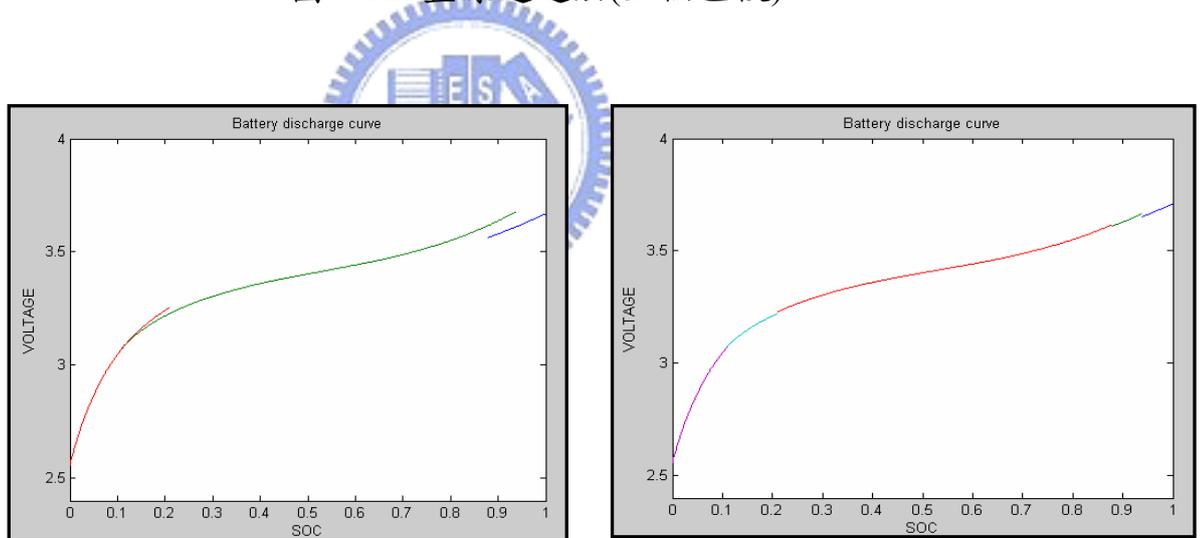


圖 4.13 斷差的區域做重疊均分

利用此分段求出之參數，分別模擬 1C 放電曲線，如圖 4.14 所示，其他不同電流之放電曲線須調整其分段點如圖 4.15、4.16 為 2C 之分段點定義及模擬。圖 4.17、4.18 為 0.5C 之分段點定義及模擬。MSE 分別為 0.000972、0.001568、0.000546

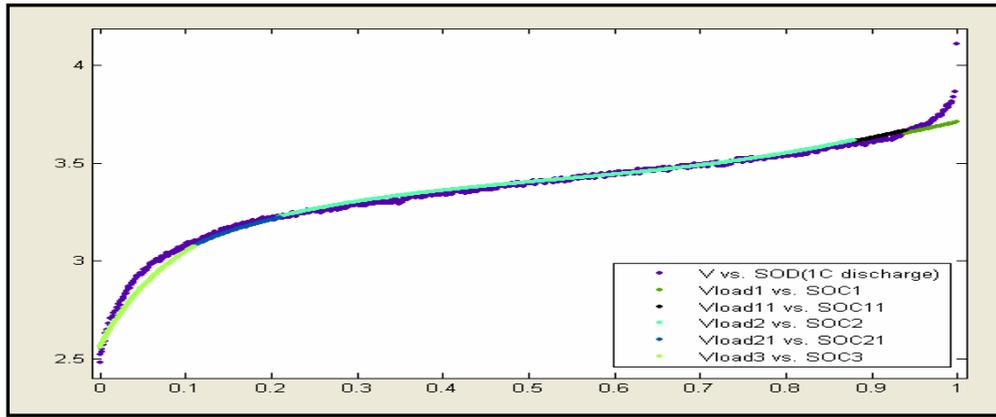


圖 4.14 變動 Rest Cycle 3/8~ 4/12 ~2/4 模擬 1C 放電曲線

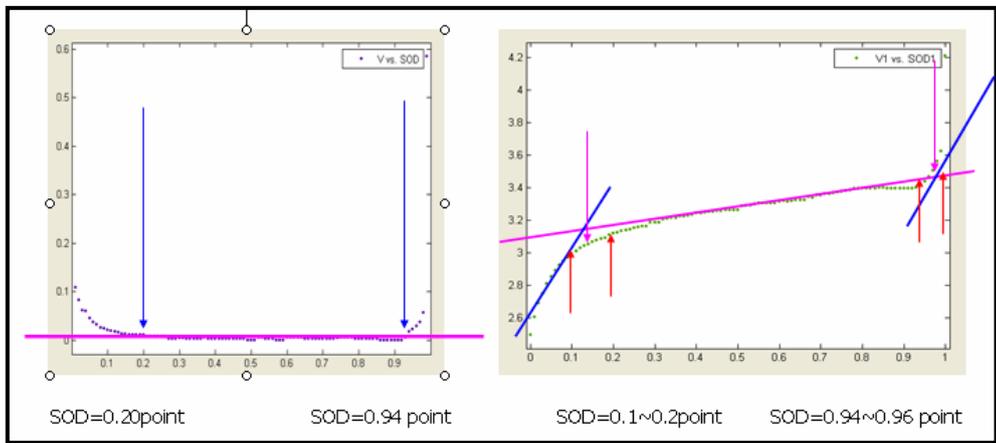


圖 4.15 放電曲線 2C 之分段點

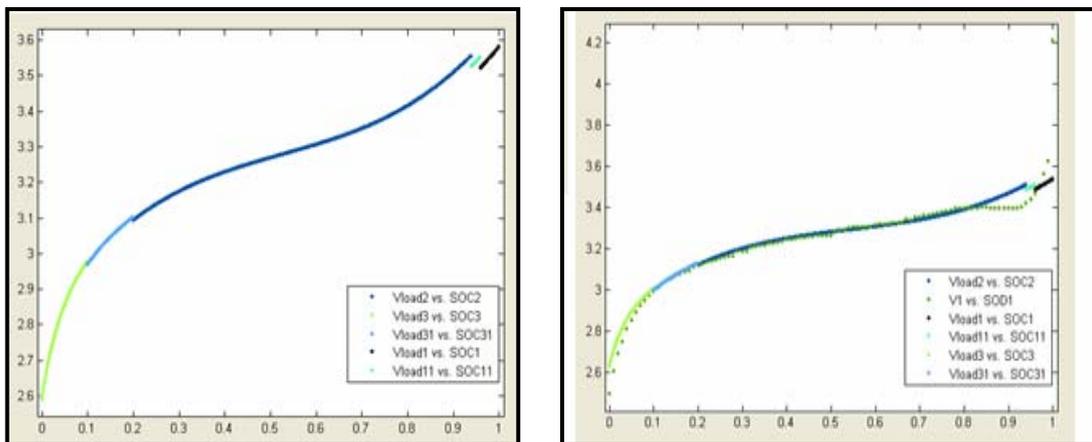


圖 4.16 變動 Rest Cycle 3/8~ 4/12 ~2/4 模擬 2C 放電曲線

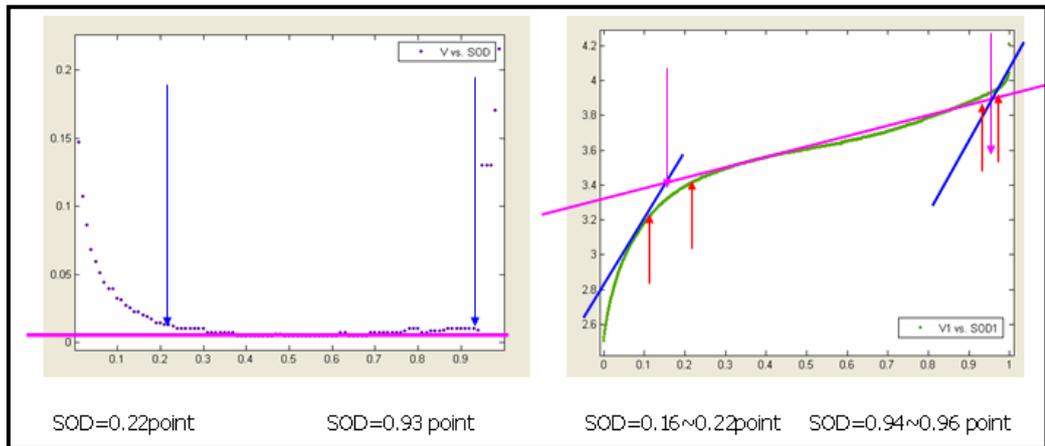


圖 4.17 放電曲線 0.5C 之分段點

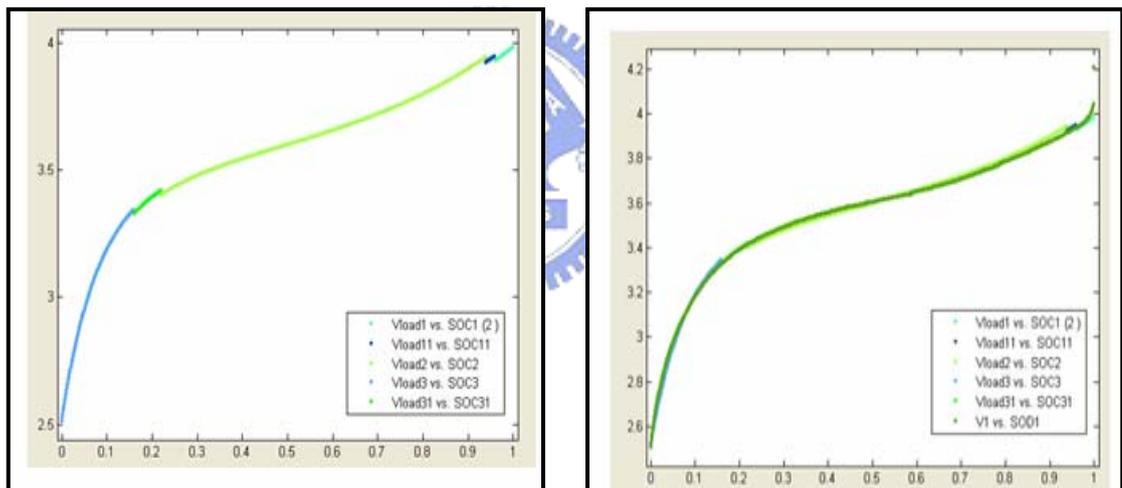


圖 4.18 變動 Rest Cycle 3/8~ 4/12 ~2/4 模擬 0.5C 放電曲線

4.3 快速趨近最佳化分析

由上節實驗結果證明分段趨近的方式，在模擬鋰電池單一不同放電電流曲線時，比之前只使用單一 Pulse Rest Cycle 所得出之最佳化參數有明顯的改善，但此方法須大量的實驗時間去擷取相關放電曲線計算 MSE，所以此章節提出一快速找出最佳化的方法作介紹。

第一次驗證將出分出來的三個區塊分別灌入 5 組不同脈衝頻率之 Pulse Rest Cycle，2/6、3/9、4/12、5/15、6/16，因會計算出每個區塊對應之不同 OCV/Rin 曲線如圖 4.19。

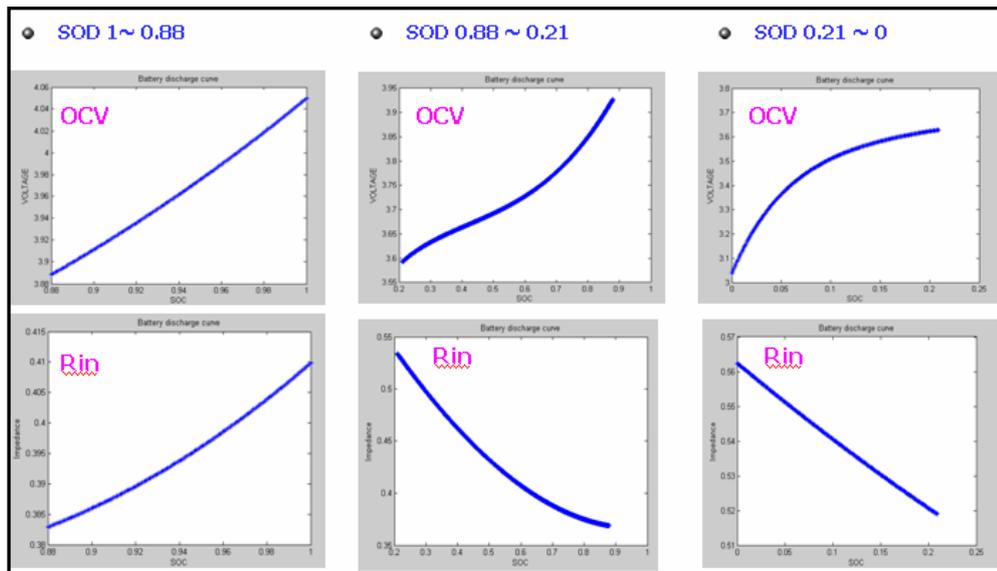


圖 4.19 三個分段區塊所對應之 OCV/Rin 曲線

由這些所得出之區塊內阻值及開路電壓值，可快速分別找出和 1C(700mA)放電曲線最吻合之 Pulse Rest Cycle，如圖 4.20。可觀察出各區段皆有不同之 Pulse Rest Time 符 1C 放電曲線，分別為 2/6、4/12、4/12

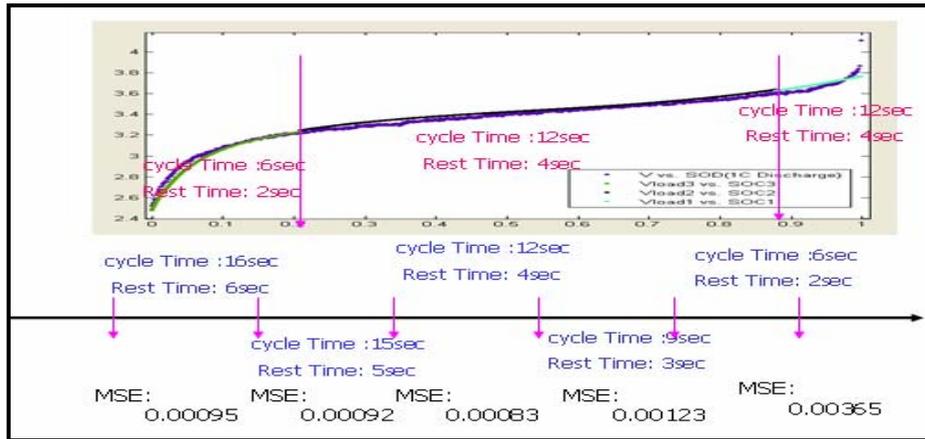


圖 4.20 5 組變動脈衝頻率所對應之 1C 放電曲線

第二次驗證為了驗證上述 5 組變動脈衝頻率是否能真正計算出最佳值及一次就將其最佳值找到，此次實驗將變動範圍擴大為 21 組，每組取樣時間 3 分鐘，取其 20 點數值計算 MSE，其結果如圖 4.21。可計算出中間區段最佳值為 Pulse Rest Cycle 4/12 MSE 為 0.001661 符合上述之實驗結果，可由此方法為基礎，能更快速找到相對應之最佳化參數。其計算方法可參考上一節，在此不在贅述。

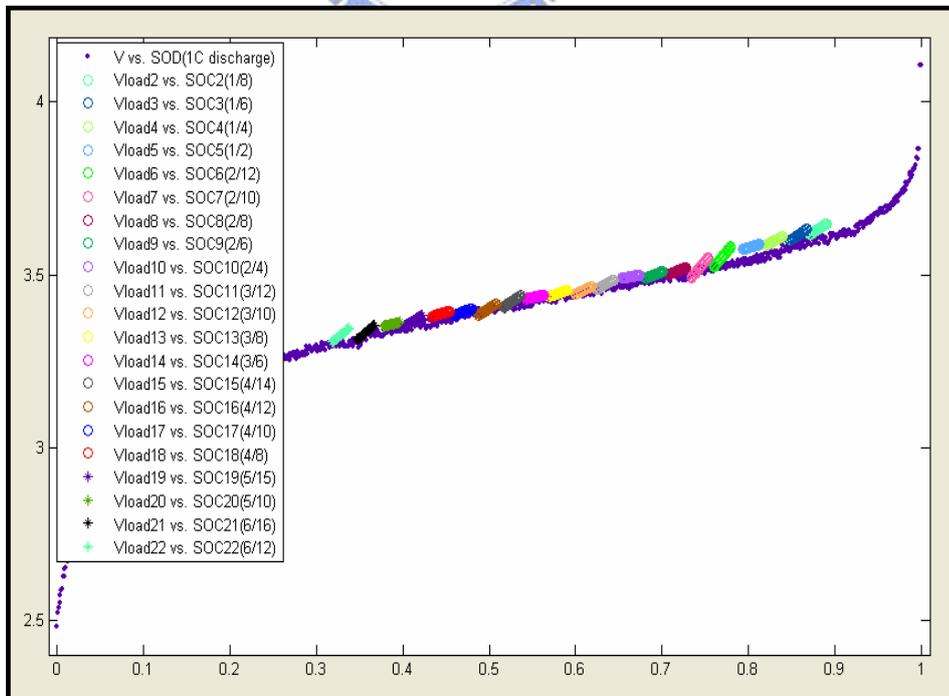


圖 4.21 21 組變動脈衝頻率所對應之 1C 放電曲線

統整以上結果思考，若取得一全新電池，如何去定義變頻範圍，尤其以 SOD 1~0.88 及 SOD 0.22~0 無法一次輸入過多組之實驗組，所以將上述圖 4.10 及圖 4.21 資料整理歸類，將 MSE 相似範圍的條件組以表 4.1 表示，Recipe 1 為各範圍之最佳值，可代表其大範圍之對應參數，所以變動頻率之實驗可利用表中各區域所對應 Recipe 1 作為變頻之參數。

SOD 1~0.88

MSE	Recipe 1	Recipe 2	Recipe 3	Recipe4
0.005~0.006	0.005617(3/8)	0.00566(2/4)	0.00583(3/9)	0.00598(3/10)
0.006~0.008	0.00619(2/4)	0.00645(4/10)	0.00737(2/12)	0.00744(3/12)
0.008~0.01	0.008204(5/15)	0.0091(2/10)	0.00953(1/3)	
0.01~	0.010915(1/4)	0.0113(1/7)	0.0233(1/11)	

SOD 0.88~0.21

MSE	Recipe 1	Recipe 2	Recipe 3	Recipe4
0.001~0.003	0.001661(4/12)	0.00217(4/10)	0.00232(8/4)	0.002498(3/10)
0.003~0.004	0.003034(3/12)	0.003048(2/6)	0.003607(3/6)	0.003067(3/8)
0.004~0.005	0.004094(2/10)	0.004019(5/15)	0.004158(4/14)	0.004568(5/10)
0.006~0.008	0.006809(6/12)	0.00745(1/6)	0.00741(1/8)	0.00889(1/4)
0.008~	0.00889(1/4)	0.00889(1/3)		

SOD 0.21~0

MSE	Recipe 1	Recipe 2	Recipe 3	Recipe4
0.002~0.003	0.00281(2/4)	0.00287(2/6)	0.00298(3/10)	
0.003~0.004	0.003329(1/3)	0.0033(2/8)	0.00385(3/12)	0.003298(5/15)
0.004~0.005	0.00401(1/4)	0.0047(1/5)	0.00428(2/10)	0.004868(4/14)
0.005~	0.005622(2/12)	0.00571(1/7)	0.0065(4/12)	

表 4.1 三區域不同頻率 MSE 對照表

4.4 變動負載最佳化分析

利用上述三段分別求出之最佳化參數

SOD 1~0.88， Cycle Time 8 秒， Rest Time 3 秒。

SOD 0.87~0.22， Cycle Time 12 秒， Rest Time 4 秒。

SOD 0.21~0， Cycle Time 4 秒， Rest Time 2 秒。

套用在 MATLAB 的程式中，即可運算出 2C 轉換 1C 及 0.5C 轉換 2C 放電曲線等變動負載曲線，如圖 4.22、4.23。MSE 分別為 0.002245、0.001983

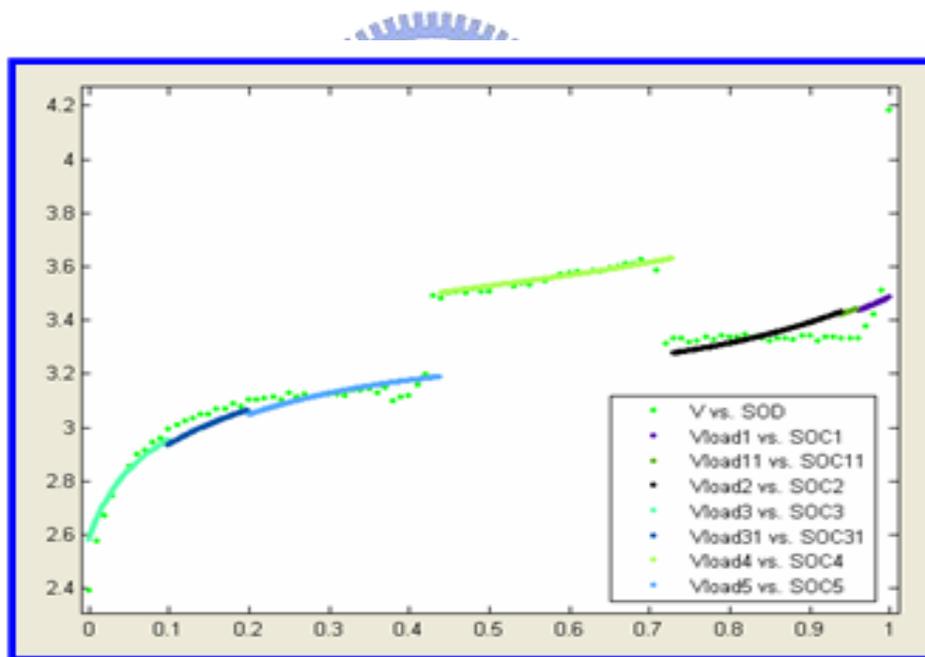


圖 4.22 變動負載 2C 轉換 1C 放電曲線圖

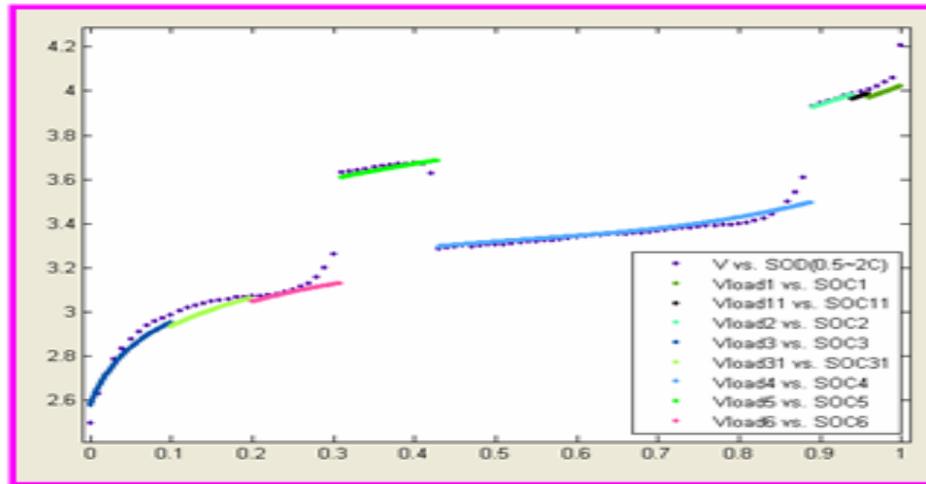
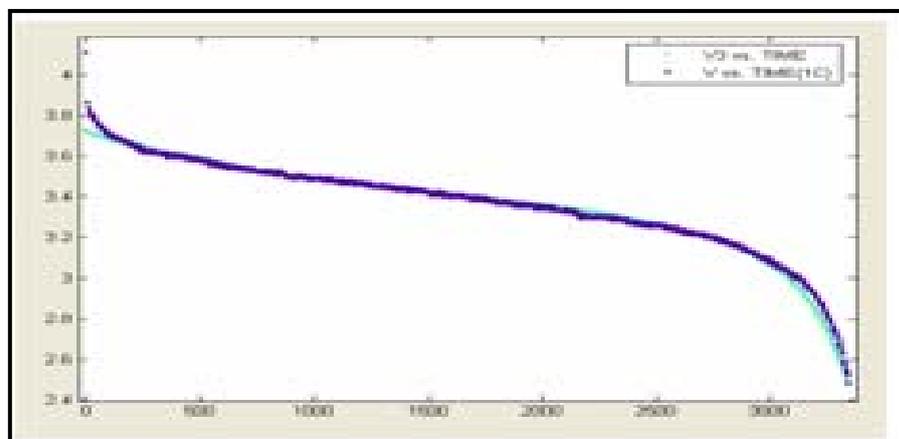


圖 4.23 變動負載 0.5C 轉換 2C 放電曲線圖

由上述實驗可發現 MSE 的誤差較單一放電電流為大，最主要的誤差點為較小容量之電池，當小電流負載切至大電流負載時，實際的電流曲線會比理想值多下降一些在緩慢的回彈，呈非線性變化，這是鋰電池它本身化學反應所造成，而此模擬平台以理想狀態估算，所以在 MSE 的誤差較單一放電電流為大。

最後將橫軸 SOD 依固定電流放電之時間值乘回，轉換為電壓對時間之放電曲線如圖 4.24 為 1C、0.5C、2C、1C/2C、0.5C/2C 放電曲線。



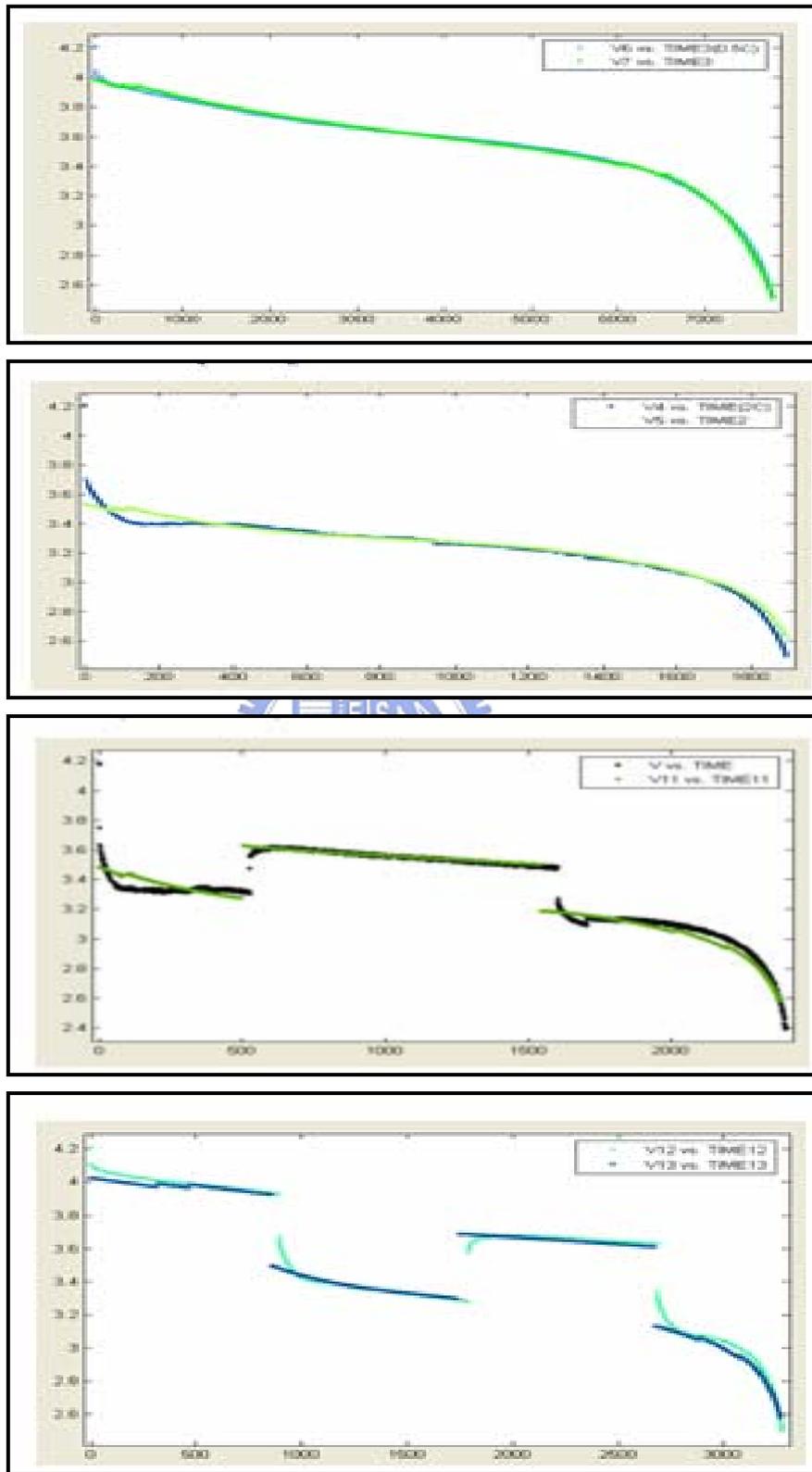


圖 4.24 1C /0.5C /2C /2C 轉 1C /0.5C 轉 2C 電壓對時間之放電曲線

4.5 磷酸鐵鋰(C-LiFePO4)電池驗證

相同實驗手法驗證在磷酸鐵鋰(C-LiFePO4)電池 1100mAh，其 MSE 皆小於 0.03%，如圖 4.25 圖 4.26

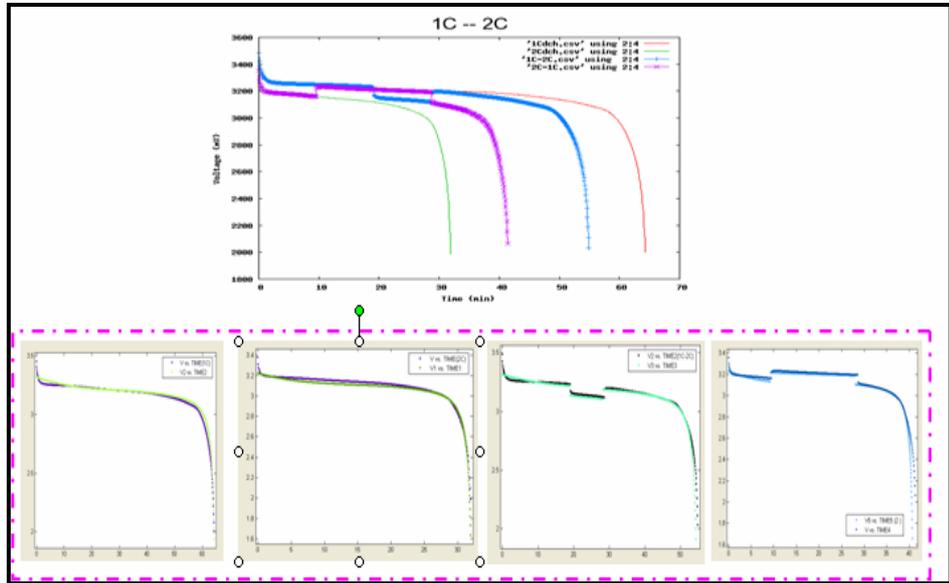


圖 4.25 磷酸鐵鋰(C-LiFePO4)電池變動負載 1C 轉換 2C 放電曲線圖

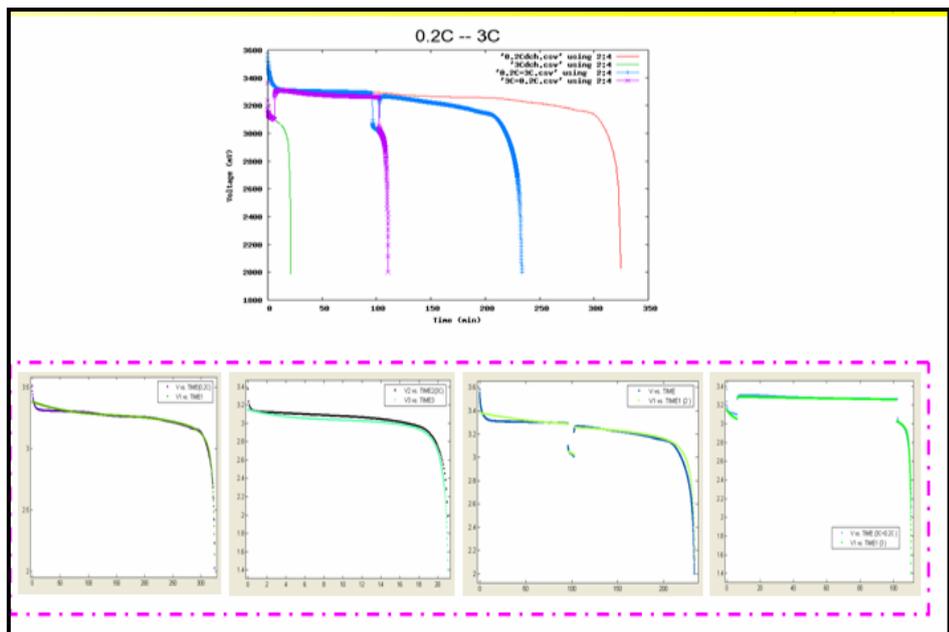


圖 4.26 磷酸鐵鋰(C-LiFePO4)電池變動負載 0.2C 轉換 3C 放電曲線

由以上實驗步驟我們整理出整個工作流程圖如圖 4.27



圖 4.27 實驗工作流程圖

第五章 結論

5.1 主要貢獻

由於可攜式多媒體產品的快速發展，鋰電池的相關應用變得相形重要，目前業界有許多關於模擬實際電池的行為模式研究，都需要複雜的運算程式或了解其電池相關化學特性。本研究著重在找出一個快速又不失其精準度之方式。直接以電學的方式去計算，藉以模擬最佳之放電曲線。



本論文透過充、放電之作業平台模擬負載，擷取不同的 Pulse Rest Cycle 所對應之開路電壓(OCV)及內電阻(Rin)，以 1C (700mA) 為基礎，找出分段最佳化所對應之 Pulse Rest Cycle，進而套用在不同放電模式，求出放電電壓特性曲線。對設計者而言，可快速取得相關放電之資料，不必再用攏長及複雜之方法求取相關資料。

5.2 未來展望

本實驗提出一個準確，直覺的和電池模擬平台。這個模型模擬電池的動態特徵，從非線性的開路電壓去萃取出電池內阻值變化。這個簡化的模型忽略自動放電、使用週期和溫度的作用，所以若考慮到實際運用面，若再加入電池廠所提供自動放電、使用週期和溫度的作用及鋰電池特有之 Recover 效應等相關曲線，在加入其變化係數，在運用面上將更為廣泛。

除了研究鋰二次電池的放電特性外，事實上，對於鋰電池充電過程這個環節也是一門重要課題，因為除了做到要如何能夠最大化使用電池電量外，相對的，要如何能夠適當地將鋰電池充飽到最極至的狀態也是不可忽視的議題。由於目前的實驗平台只能做放電的模擬，因此，如何修改這個平台，使其也能夠做充電這部分的模擬[27]-[30]，也是未來另一個新的研究重點。

參考文獻

1. Shang-Fong Lin and Lan-Rong Dung “Study on Extending Li Battery-Life With Charge-Recovery Effect,” 2006
2. S. Abu-Sharkh and D. Doerffel, “Rapid test and non-linear model characterization of solid-state lithium-ion batteries,” J. Power Sources, vol. 130, pp. 266–274, 2004.
3. Min Chen and Gabriel A. Rincón-Mora, “Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I–V Performance,” IEEE Transactions on energy conversion, vol. 21, no. 2, June 2006.
4. Shih-Jung Lai and Tzuen-Lih Chern “Study on estimation of intelligent residual capacity of li-ion batteries,” 2004
5. J. P. Gabano, Lithium Batteries, Academic Press, London, 1983.
6. 李敏昌，工業材料，110期，74-82頁，85年2月。
7. M. Wakihara, “Recent developments in lithium ion batteries”, J. Materials Science and Engineering R: Reports, vol. 33, Issue 4, pp. 109-134, 1 June 2001.
8. Z. M. Salameh, M. A. Casacca, and W. A. Lynch, “A mathematical model for lead-acid batteries,” IEEE Trans. Energy Convers., vol. 7, no. 1, pp. 93–98, Mar. 1992.
9. M. Valvo, F. E. Wicks, D. Robertson, and S. Rudin, “Development and application of an improved equivalent circuit model of a lead acid battery,” in Proc. Energy Convers. Eng. Conf., vol. 2, Aug. 1996, pp. 1159–1163.
10. M. Ceraolo, “New dynamical models of lead-acid batteries,” IEEE Trans. Power Syst., vol. 15, no. 4, pp. 1184–1190, Nov. 2000.

11. S. Barsali and M. Ceraolo, "Dynamical models of lead-acid batteries: Implementation issues," *IEEE Trans. Energy Convers.*, vol. 17, no. 1, pp. 16–23, Mar. 2002.
12. B. Schweighofer, K. M. Raab, and G. Brasseur, "Modeling of high power automotive batteries by the use of an automated test system," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 52, no. 4, pp. 1087–1091, Aug. 2003.
13. L. Gao, S. Liu, and R. A. Dougal, "Dynamic lithium-ion battery model for system simulation," *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 495–505, Sep. 2002.
14. M. C. Glass, "Battery electrochemical nonlinear/dynamic SPICE model," in *Proc. Energy Convers. Eng. Conf.*, vol. 1, 1996, pp. 292–297.
15. Chulsung Park, Jinfeng Liu, and Pai H. Chou Center for Embedded Computer Systems: a Battery Emulator and Power Profiling Instrument.
16. Pai H. Chou et al., "B#: a Battery Emulator and Power Profiling Instrument," 2003 International Symposium on Low Power Electronics and Design, pp 288-293, Seoul, Korea, Aug. 2003.
17. Chulsung Park, Jinfeng Liu, Pai H. Chou, "B#: A Battery Emulator and Power-Profiling Instrument," *IEEE Design and Test of Computers*, vol. 22, no. 2, pp. 150-159, Mar./Apr. 2005.
18. MAXIM Current-sense amplifiers datasheet:
<http://pdfserv.maxim-ic.com/en/ds/MAX471-MAX472.pdf>
19. Microchip Microcontroller datasheet:
<http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/30292c.pdf>

20. Chroma 6304 技術文件
<http://www.chroma.com.tw/chinese/product/detail.asp?gid=44&id=>
21. 研華技術文件
<http://www.titan.fr/Produits/CarteACQUI/pdf/PCI1710.pdf>
22. Luca Benini, Davide Bruni, Alberto Macii, Enrico Macii, Senior and Massimo Poncino“ Discharge Current Steering for Battery Lifetime Optimization,” IEEE Transactions on computers,vol. 52, no. 8, August 2003
23. Peng Rong, Student Member, IEEE, and Massoud Pedram, Fellow, IEEE“An Analytical Model for Predicting the Remaining Battery Capacity of Lithium-Ion Batteries ,” IEEE Transactions on very large scale integration (VLSI) system , vol .14, no. 5 ,May 2006
24. D. Fouchard, J. B. Taylor, “The MOLICEL) rechargeable lithium system: Multicell aspects”, Journal of Power Sources, vol. 21, no. 3-4, pp. 195-205, 1987.
25. J. P. Gabano, Lithium Batteries, Academic Press, London, 1983.
26. Pai H. Chou et al., "B#: a Battery Emulator and Power Profiling Instrument," 2003 International Symposium on Low Power Electronics and Design, pp 288-293, Seoul, Korea, Aug. 2003.
27. Guan-Chyun Hsieh, Senior Member, IEEE, Liang-Rui Chen, and Kuo-Shun Huang “Fuzzy-Controlled Li-Ion Battery Charge System with Active State-of-Charge Controller ,” IEEE Transactions on industrial electronics, vol. 48, no.3, June 2001
28. Juan Díaz, MemberE, Juan A. Martín-Ramos, Alberto M. Pernía, Member,Fernando Nuño, and Francisco Fernández Linera “Intelligent and Universal Fast Charger for Ni-Cd and Ni-MH Batteries in Portable Applications ,” IEEE Transactions on

industrial electronics, vol. 51, no. 4, August 2004

29. M. Gomzilez, Miguel A. PCrez, J. Diaz, F.J. Ferrero“Ni-Cd and NI-MH Battery Optimized Fast-Charge Method for Portable Telecommunication Applications ,”
30. Panasonic 技術資料
<http://www.panasonic.com/industrial/battery/oem/chem/lithion>
31. T. F. Fuller, M. Doyle, J.S. Newman, “Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell”, Journal of Electrochem. Soc., vol. 141, no. 4, pp. 1-10, Apr. 1994.
32. C. F. Chiasserini and R. R. Rao, "Pulsed battery discharge in communication devices", Proceedings of Mobicom 99, pp. 88-95, Seattle, Aug. 1999



自 傳

姓名:林士人

籍貫:台北市

兵役:84年~86年役畢

學歷:87年~89年畢業於私立龍華科技大學電機工程系

工作經歷

87年:服務於南亞科技公司廠務部，擔任廠務工程師，從事廠務系統
維修及規劃。

89年:服務於穩懋半導體蝕刻薄膜部，擔任設備工程師，從事相關設
備維修及規劃。

92年:服務於廣輝電子研發部，擔任專案副理，從事液晶相關產品導
入量產及新技術開發。