

◎機電工程學系
 蔡銘吉 碩士生
 蕭珽騫 碩士生
 鍾官榮 助理教授

溫度因子對磷酸鋰鐵電池 充放電效能之影響初探



指導教授 鍾官榮

摘要

本文以磷酸鋰鐵(LiFeP04)電池為研究標的，自行研製電池充放電電路及組裝量測系統，使用恆溫恆濕環境試驗櫃進行磷酸鋰鐵電池在-30°C至55°C環境下之充放電實驗，探討溫度因子對磷酸鋰鐵電池的充放電效能影響。結果顯示自行研製之磷酸鋰鐵電池之充放電電路系統能正常運作；充放電實驗在高溫方面，磷酸鋰鐵電池之充放電電量較室溫(25°C)為高，表示電池之充放電效率在高溫環境優於常溫環境。原因是磷酸鋰鐵電池在高溫條件下之充放電時間間距增加且內部阻抗較低，表示溫度越高對於電池內部化學反應更完全，使得電池具有更好的效率。另一方面，磷酸鋰鐵電池在低溫條件下之充放電效率明顯比室溫(25°C)時差，尤其在低於溫度-20°C下其總放電電量衰減78%；在低於溫度-30°C下更是衰減至94%，顯示溫度越低對於磷酸鋰鐵電池的不良影響越大，此舉限制了其作為汽車電池在各種溫度環境下的應用性(尤其是低溫環境)。

關鍵詞：磷酸鋰鐵電池、充放電電路、充放電效能、充放電電量。

Abstract

In this paper, we designed and assembled the battery charge-discharge circuits and measurement equipment for LiFeP04 cells, and study the effects of temperature factors(-30°C~55°C) to the charge-discharge efficiency of battery cells using the programmable temperature and humidity environmental test chamber.

The charge-discharge experiments present that times of charge-discharge at

higher temperatures are longer than that of ambient one and the inner resistant of the cells is lower than that of ambient one resulting the efficiencies of LiFeP04 cell at higher temperatures are better than that of ambient one. On the other hand, times of charge-discharge at lower temperatures are shorter than that of ambient one resulting the efficiencies of LiFeP04 cells at lower temperatures are worse than that of ambient one. Moreover, the efficiency of discharge at -20°C and -30°C decreases 78% and 95% respectively compared to the ambient temperature. Therefore, the negative effect of lower temperature to the efficiency of LiFeP04 cells is obviously so that limits the applications of them in automobile operated at various temperatures, especially at the low temperatures.

Key words: LiFeP04 cells, charge-discharge circuits, efficiency of battery, battery capacity

一. 前言

自十八世紀工業革命以來，機器逐漸取代人力進行大量生產，由於需耗用大量的能源，人類開始對地球上可利用的能源進行大規模開發利用，起初是煤炭的開採，造就了採礦工業的蓬勃發展，直到二十世紀中期，煤炭依舊是世界上最主要的能源燃料之一；另一方面，石油的開採與消耗量增長迅速，尤其近六十年以來，石化和交通工業的發展讓它對世界上各個國家影響力越來越大，在電子半導體與資訊工



業之前，石化與汽車工業一直被稱為火車頭產業，也是邁向先進國家的重要指標。在石油未浮現缺乏危機時，汽車科技發展重心在於速度上的提升、高扭力的爆發。但實際上汽油在驅動車輛時，仍有許多是轉換成無用之熱能，或在車輛產生的空氣阻力以及輪胎對地面的摩擦力中消耗掉，更甚的是排出的廢氣為一氧化碳、二氧化碳等有害氣體，對於空氣造成極大的污染，已成為全球暖化氣候變遷的重要因子之一，不論是為了節約石油能源或者改善空氣品質，人類的動力產業面臨發展之瓶頸與關鍵時刻。

為了解決石油是有限能源的問題，首要之務是從節省石油耗費著手。這可由近年來交通運輸工具的研發重心漸漸轉移至節能方法而知，其中又以電動車的開發為主要熱門研發課題，其投資的心力與重要性與日俱增[1-4]。早期電動車的蓄電系統大都使用鉛酸(Lead-Acid)電池，選擇鉛酸電池的原因是其具有電動勢大、操作溫度廣、構造簡單、技術成熟與價格低廉的特性，使得此種電池在市場上佔有相當重要的地位，廣泛應用於各種不同的領域[5-6]。然而鉛酸電池有兩個重大缺點，一是鉛酸電池體積較大、重量較重，且鉛及強酸電解液有污染環境問題；第二個缺點為鉛酸電池的循環壽命(Life Cycle)約500次，與電動車所要求的主電池循環壽命(上千次)相差甚遠。近年來以鋰離子二次電池為主的產品被開發出來，使得電動車的量產化腳步向前邁進許多，其中以磷酸鋰鐵(LiFePO₄)電池最被看好。磷酸鋰鐵電池有耐高溫、耐低溫、快速充放電的高穩定性及安全性等優勢，它更具有無污染及循環壽命可達2000次以上的優點，成為取代鉛酸電池作為新世代電動車的主電池的熱門選擇[7-9]。

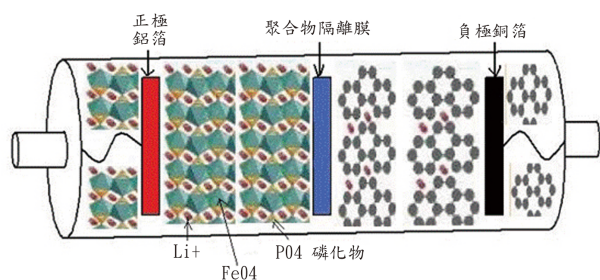


圖1 磷酸鋰鐵電池內部結構圖

圖1顯示磷酸鋰鐵電池的內部結構，其充放電原理主要是鋰離子在電解液中反覆嵌入、流出在電池的負、正極之間。當鋰電池進行充電行為時，嵌在正極中的鋰原子進行氧化反應，形成鋰離子由正極流出經由電解液與負極反應，而電子則經由外部導線傳至負極，其在接收電子之後進行還原反應，使鋰離子嵌入負極；反之鋰電池進行放電行為時，鋰離子則由負極流出，經由電解液嵌入正極。其化學反應式如下：

放電狀態：

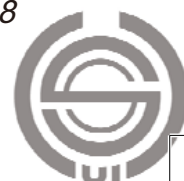


充電狀態：



發展電池技術首重電池本身能量密度的提升，其次講求安全性及低廉價格。雖然近年來許多研究使得人們對電池特性有進一步了解，並開發許多新的電極材料[10-13]，但仍無法全面滿足車輛行駛時對動力要求的所有條件如加減速的急遽變換及續航力等，須從另一方面去開發最佳的電池管理系統，以提高電池的使用效率及延長電池的壽命[14, 15]。而開發者與使用者對於理想電動車的要求首要為耐久性及輕便性，對於每單位體積或重量的電池能量消耗應錙銖必較，所以開發一有效率及穩定的電量控制管理系統是必要的。除了對電池本身的充放電特性需深入瞭解，期找出最佳放電波形及頻率，以達到最佳的使用效率之外，還需監測電池因不斷使用(充放電循環)產生老化現象，建立一包含最佳效能輸出與壽命監控的電池管理系統。

影響電池效能與壽命的因子莫過於溫度與放電電流量，蔡宗榮[16]針對磷酸鋰鐵電池在相同的溫度，不同電流作放電量測量和探討之間的關係。圖2顯示磷酸鋰鐵電池在固定溫度25°C下，當放電電流越小，放出的電量越多；相反地，放電電流越大，所放出的電量越小。電池在實際使用時，電流會隨著負載的變動而有所改變，隨著放電電流變大，放出電量也跟著減少。降低鋰離子電池的效率，且磷酸鋰鐵電池內部結構也會加速破壞，加劇磷酸鋰鐵電池的老化效應。



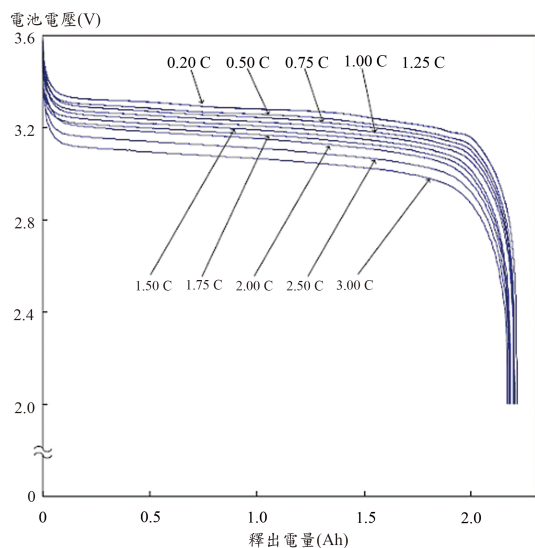


圖2 不同放電電流時放電電壓與放出電量關係 [16]

本研究的目的是為探討在不同的溫度下，透過自行研製的充放電系統 [17]，對電池實施充放電實驗，探討各種溫度對電池充放電電性與電量之影響，以作為以後發展電池電極材料與管理系統的重要參考。

二. 充放電系統研製

本研究採自行研製的充放電系統，以電源供應器 (MATSUSADA PR 200V/37A) 和萬用電錶 (TES 2732) 等硬體設備，搭配 LabVIEW 軟體並藉由 RS-232 介面擷取即時資料進行量測，監控電池在不同溫度下，其充放電時的電壓和電流的變化並防止產生過充破壞現象。

2.1 充放電電路

充放電電路為充放電系統最重要的組成，使用電流鏡 (Current Mirror) 作為磷酸鋰鐵電池充放電的主要負載。圖3顯示充放電電路架構圖，由2組電路對稱架構組成，其中一組電流是恆流源，另一組則是鏡射相同的電流；因為電流鏡對電池因溫度變化所引起的效應仍能穩定供應充放電流，對持續量測電池的循環壽命有正面助益。另一方面，當電路中之功率電晶體並聯越多時 (大電流充放電)，其所產生的電流也越大，但必須考慮到電源供應器所能負載的最大電流，否則會造成電源供應器內部零件損害。

本電路利用兩組運算放大器 (Operational Amplifier, OPA) 比較電壓電路，在低於充電截止電壓和高於放電截止電壓情況下，比較電池當時的電壓，產生一個訊號給 J-K 正反器來判斷，當 J-K 正反器作動時，該段時間是否為充電或放電，是由兩組 OPA 比較電路給予訊號，當放電到達指定電壓位準時，OPA1 產生一個 High 的訊號給 J 而 OPA2 未達到充電指定電壓位準時會產生一個 Low 的訊號給 K，則輸出為 High，再控制電晶體去導通繼電器，作放電的動作；當放電到達指定電壓位準時，OPA1 產生一個 Low 的訊號給 J 而 OPA2 未達到充電指定電壓位準時會產生一個 High 的訊號給 K，則輸出為 Low，再控制電晶體去導通繼電器，作充電的動作；若當未低於放電電壓位準和未高於充電電壓位準時，兩組 OPA 比較電路會給予同時是 Low 的訊號，此時 J-K 正反器輸出會維持原態並不會改變當時輸出的訊號讓電晶體產生誤動作。另一方面，繼電器開關電路由電晶體控制繼電器內部的彈簧線圈，當線圈感應到電動勢時，內部開關及時導通所設定的磷酸鋰鐵電池充放電迴路，進行充放電動作。

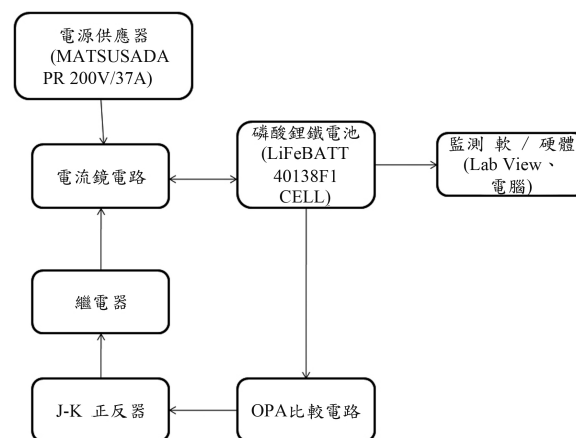


圖3 充放電電路架構圖

2.2 監測軟 / 硬體

圖4顯示一利用 LabVIEW 軟體控制介面，其整合 TES 2732 萬用電錶能及時擷取充放電時之電壓和電流。TES 2732 萬用電錶在各檔位編碼都有所不同，必須透過 LabVIEW 軟體內部運算將每一個檔位所代表二進制碼來轉換成十進制碼才能在視窗上觀看及時量測到的電壓和電流數據。



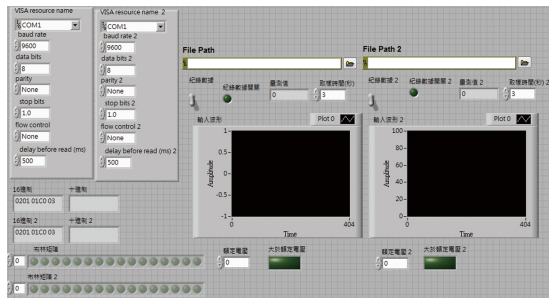


圖4 LabVIEW軟體控制介面

三. 電池充放電實驗

如圖5顯示充放電實驗使用之磷酸鋰鐵電池，其型號為LiFeBATT 40138F1，電池容量為10000mAh，最大的充電電壓為3.6V，最小的放電電壓為2.1V。使用可程式恆溫恆濕環境試驗機（泰琪MHU-L-A TYPE），其工作溫度範圍為-40℃~150℃，利用上述之充放電電路系統進行高低溫磷酸鋰鐵電池充放電特性量測。

將磷酸鋰鐵電池放入環境試驗機內，以常溫25℃為基準，高溫試驗以0.3C電流作充放電試驗，溫度條件有55℃、45℃、35℃、25℃；低溫試驗以1C電流作充放電試驗，溫度條件有25℃、0℃、-10℃、-20℃、-30℃等，每個溫度條件進行50次量測並取其平均值計算。



圖5 磷酸鋰鐵電池(實驗樣品)

四. 結果與討論

圖6顯示以定電流充電，不同高溫(以常溫25℃為基準)時，充電電壓對充電時間的關係。以0.3C充電電流對磷酸鋰鐵電池充電，其充電時間隨著溫度的上升也隨之上升，顯示在較高的溫度下，磷酸鋰鐵電池有更好的充電效率，這是因為高溫充電時間大於25℃的充電時間，

使得磷酸鋰鐵電池在充電期間能充進之電量更多。圖7顯示以定電流放電，不同高溫時，放電電壓對充電時間的關係。與充電時相同，磷酸鋰鐵電池放電時間也隨著溫度愈高變得愈長，其放電量隨著溫度增高而增高，顯示溫度越高對於電池內部化學反應更完全，使得電池具有更好的效率。

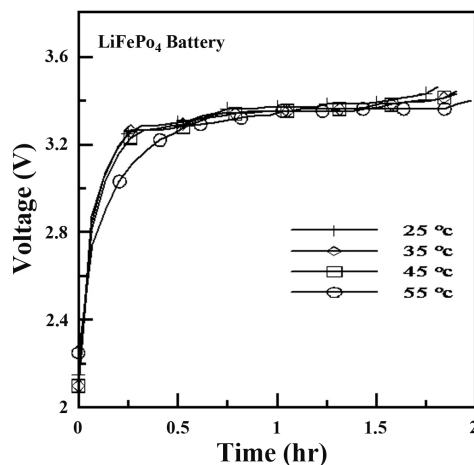


圖6 不同高溫充電電壓對時間的關係

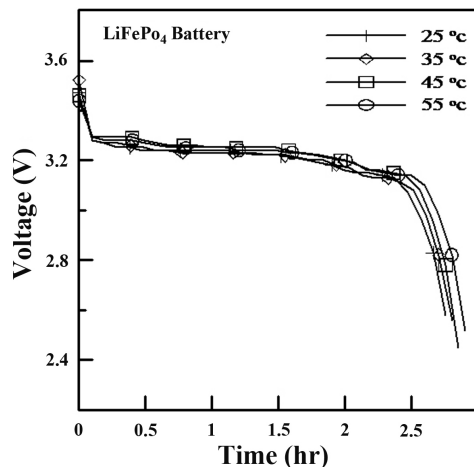
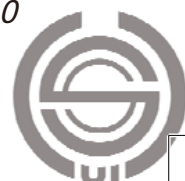


圖7 不同高溫放電電壓對時間的關係 [17]

圖8顯示以1C充電電流對磷酸鋰鐵電池充電，在25℃和低於0℃以下，充電電壓對充電時間的關係。充電時間隨著溫度的降低而迅速下降，其最大的衰減變化是在溫度-20℃和-30℃，由於低溫降低了磷酸鋰鐵電池內部化學反應速度，許多鋰離子無法通過電池隔離膜，導致內部電壓雖有達到充電飽和的標準，但電池本身內部所儲存的電量卻遠低25℃下，顯示並



沒有達到正常充電的水準。圖9顯示以定電流放電，不同低溫時，放電電壓對充電時間的關係。當磷酸鋰鐵電池進行放電時，利用於電流鏡為負載控制放電流為1C，圖中可看出放電時間也隨著溫度的下降而下降，與充電狀態相同，因為低溫對於磷酸鋰鐵電池內部化學反應無法全部逆還原，使磷酸鋰鐵電池在-20°C以下的放電效率明顯低於常溫25°C。以上結果與美國Sandia國家實驗室對不同型式之同類(磷酸鋰鐵)電池所做之實驗結果相同[18]。因此，以常溫25°C為基準，磷酸鋰鐵電池的效率在高溫環境下較好，相反的結果卻顯示在低溫環境下，尤其在-20°C和-30°C時其放電行為明顯不同，放電效率明顯惡化，這對磷酸鋰鐵電池應用於寒帶區域明顯不利。

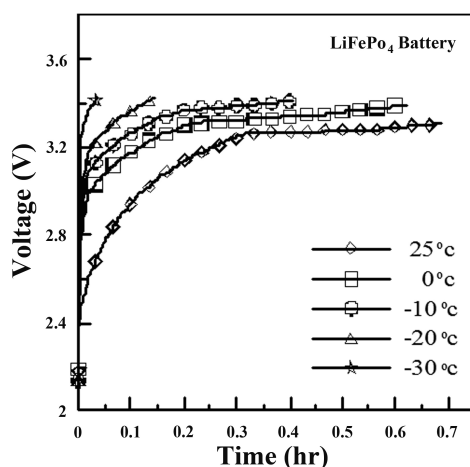


圖8 不同低溫充電電壓對時間的關係

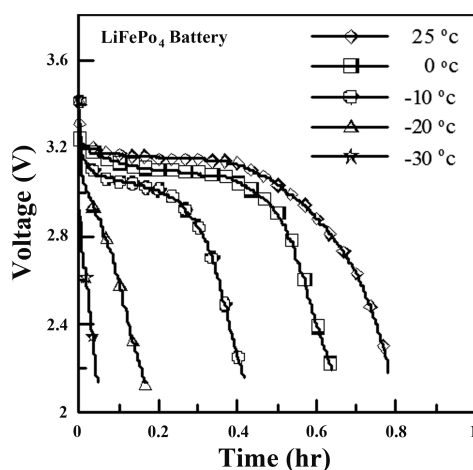


圖9 不同低溫放電電壓對放電的關係

圖10與圖11分別顯示不同高、低溫與放電量的關係，不同溫度對於磷酸鋰鐵電池放電量有極大差異，放電量在低溫條件影響遠大於高溫條件。在高溫條件下，磷酸鋰鐵電池的電容量都比25°C略為增加，在55°C條件下比25°C條件下增加10.5%。在低溫的條件下，因鋰離子在正負極流動性(Mobility)降低，使得傳輸的電量減少，導致放電效率降低，尤其是低於溫度-20°C條件下，如對比室溫(25°C)，其總放電電量衰減78%，在低於溫度-30°C下更是衰減至94%，溫度越低對於磷酸鋰鐵電池的不良影響越大。

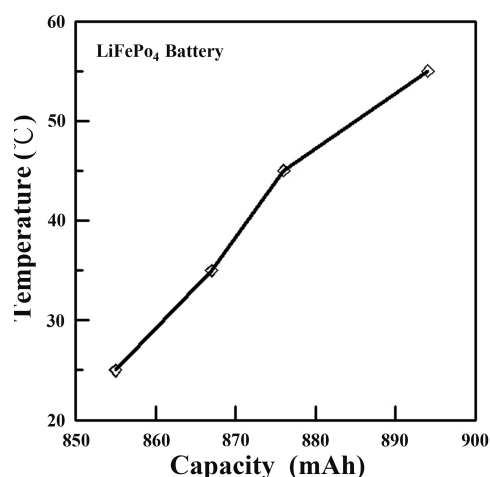


圖10高於常溫溫度對放電電量關係(0.3C)

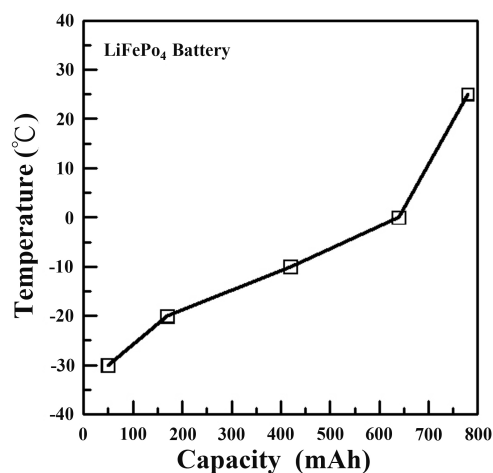


圖11低於常溫溫度對放電電量關係(1C)

五. 結論

本研究利用恆溫恆濕環境試驗櫃，針對磷酸鋰鐵電池在55°C、45°C、35°C、25°C、0



°C、-10°C、-20°C、-30°C之條件下，探討溫度對充放電電性與電量的影響，有下列幾點結論：

1. 磷酸鋰鐵電池高溫下之充放電電量較室溫(25°C)為高，表示磷酸鋰鐵電池充放電效率在高溫環境優於常溫環境。
2. 磷酸鋰鐵電池在高溫條件下之充放電時間間距有增加的趨勢且內部阻抗較低，表示溫度越高對於電池內部化學反應更完全，使得電池具有更好的效率。
3. 磷酸鋰鐵電池在低溫條件下之充放電效率明顯比室溫(25°C)時差，尤其在低於溫度-20°C下其總放電電量衰減78%；在低於溫度-30°C下更是衰減至94%，顯示溫度越低對於磷酸鋰鐵電池的不良影響越大，此舉限制了其作為汽車電池在各種溫度環境下的應用性(尤其是低溫環境)。

參考文獻

- [1] 陳清泉、孫立清，” 電動汽車的現況和發展趨勢”，科技報導，第23卷，第四期，4月2005。
- [2] J. Tarascon, and M. Armand, “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries,” *Nature*, Vol. 414, pp. 359-367, 2001.
- [3] D. Panigrahi, C. Chiasserini, S. Dey, R. Rao, A. Raghunathan, and K. Lahiri, “Battery life estimation of mobile embedded systems,” *Proceedings of the The 14th International Conference on VLSI Design*, pp. 57-63, 2001.
- [4] D. Cox, and R. Perez-Kite, “Battery state of health monitoring, combining conductance technology with other measurement parameters for real-time battery performance analysis,” *Proceedings of the 22th International Telecommunications Energy Conference*, pp. 342-347, 2000.
- [5] D. Berndt, “Valve-regulated lead-acid batteries,” *J. of Power Sources*, Vol. 95, No. 1-2, pp. 2-12, 2001.
- [6] R. Spotnitz, “Advanced EV and HEV batteries,” *Proceedings of IEEE VPPC*, pp. 334-337, 2005.
- [7] F. Tredeau, and Z. Salameh, “Evaluation of lithium iron phosphate batteries for electric vehicles application,” *Proceedings of IEEE VPPC*, pp. 1266-1270, 2009.
- [8] P. Cassani, and S. Williamson, “Feasibility analysis of a novel cell equalizer topology for plug-in hybrid electric vehicle energy-storage systems,” *IEEE Trans. Vehicle Technology*, Vol. 58, No. 8, pp. 3938-3946, 2009.
- [9] K. Kotaich and S. E. Sloop, “Cobalt-free batteries, a new frontier for advanced battery recycling,” in *Proc. IEEE ISSST*, pp.1-1, May 2009.
- [10] Y. Itou, and Y. Ukyo, “Performance of LiNiCoO₂ materials for advanced lithium-ion batteries,” *J. of Power Sources*, Vol. 146, No. 1, pp. 39-44, 2005.
- [11] G. Wang, J. Ahn, J. Yao, S. Bewlay, and H. Liu, “Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries,” *Electrochemistry Communications*, Vol. 6, No. 7, pp. 689-692, 2004.
- [12] M. Thackeray, S. Kang, C. Johnson, J. Vaughey, R. Benedek, and S. Hackney, “Li₂MnO₃-stabilized LiMO₂ (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries,” *J. of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 30, pp. 3112 - 3125, 2007.
- [13] Y. Xu, G. Yin, and P. Zuo, “Geometric and electronic studies of Li₁₅Si₄ for silicon anode,” *Electrochimica Acta*, Vol. 54, No. 2, pp. 341-345, 2008.
- [14] J. McDowall, “Conventional battery technologies-present and future,” *Proceedings of IEEE PESS*, Vol. 3, pp. 1538-1540, 2000.
- [15] C. Seitz, “Industrial battery technologies and markets,” *Proceedings of IEEE AESM*, Vol. 9, No. 5, pp. 10-15, 1994.
- [16] 蔡宗榮，” 磷酸鋰鐵電池高頻放電特性之研究”，碩士論文，國立中山大學電機工程學系，高雄，台灣，2010。
- [17] 蔡銘吉、鍾官榮，” 磷酸鋰鐵電池之充放電系統製作與溫度對電池性能影響之研究”，*Proceedings of International Conference on Safety & Security Management and Engineering Technology*, Vol. 2, 2010.
- [18] T. Hund and D. Ingersoll, “Selected test results from the LiFeBatt iron phosphate Li-ion battery,” *Sandia National Laboratories, Unlimited Release*, Sep. 2008.

