

電池老化進而衍生至電池優化

一、電池老化原因探討

- (1) 深度放電：放電深度越深，會減少電池的壽命，甚至損壞無法使用。

為了電池安全角度考量下，不得不做容量測試

- (2) 大電流放電：使用較大的放電電流，會縮短電池的使用壽命。這可以用電極鉛板的腐蝕和截面積來加以解釋，一般而言，鉛酸電池的自然損壞是由於正電極鉛板的腐蝕，而使電流流動的截面積變小，所以在大電流放電時，需要更大的鉛板面積來提供如此大的電流流動，但當鉛板的截面積已不足夠讓放電電流流過時，便會影響電池的壽命。

為了使用安全角度考量下，不得不做大電流放電測試。

- (3) 大電流充電：使用大電流充電，產生的氣體超過一定量時，會超過電池本身能吸收的速率，使內壓上升，氣體從安全閥排出，導致電解液被大量消耗，而減少電池的壽命。

在定電壓充電模式下，充電電流會隨著電池充飽的程度而降低，當電池池充飽後，充電器自動進入浮充(Float charging)模式，讓電池保持在充飽的狀態。此法在充電初期時，因電池端的電壓較低，造成初始充電電流過大，因而容易使電池的極板損壞及蓄電池本身溫度升高，以致縮短蓄電池的壽命過度充電：若電池已經過度充電時，其各組成要件(極板、隔離板等)都將因電解液之氧化作用而受損。

- (4) 環境溫度之影響：電池的環境溫度會對其壽命造成影響。若以定電壓充電，周遭溫度過高時會加速電池內部材料的惡化，導致電池壽命縮短。太低溫充電會有氫氣產生，使內部壓力增大或電解液減少，導致壽命縮短。

一般而言，富液式電池的工作溫度在 20°C到 40°C為最佳環境。

貧液式電池(含 AGM 或 GEL)的工作溫度在 20°C到 25°C為最佳環境。



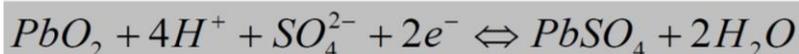
二、電池劣化

鉛酸電池不管進行充放電或浮充時，都會造成正極板水分減少之乾涸，或負極板之硫酸化。

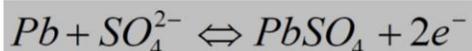
正極板劣化的原因，可分為活性物質的軟化、格子之腐蝕，以及格子與活性物質介面之阻礙(Barrier)等三種。正極活性物質經由充放電，反覆二氧化鉛之溶解與硫酸鉛之析出，而凝聚成較大之空洞，且發展成精緻之膠質狀(Colloidal)組織。此一過程電流以低電阻流通至活性物質之表面，同時從可確保硫酸擴散的通路來看，是一理想的構造，但是若形成此一膠質構造之活性物質微粒結合，逐漸變弱的同時，活性物質變成非活性化而降低放電容量。

鉛酸電池的電化學反應式如下圖：因在整個鉛酸電池的充、放電過程中的化學反應式中，都會消耗到鉛酸電池中電解液的水份，因密閉反應效率並不很充分，過多的氣體，會直接經由排氣栓排出電池外，使電解液中水分逐漸減少。另外，當電池放電時，或電池溫度較外界溫度為高時，亦可能發生水蒸氣滲透電解槽壁面，而逃逸至電池外面。

正極反應：



負極反應：



全反應：



負極板之硫酸化，當鉛酸電池未能加以完全充電，平常又在部份性放電狀態下使用時，最容易產生。特別在下層因高比重，經由電解液之成層化，將發生極板之硫酸化，且在極板下層將生成不易充電之較大硫酸鉛結晶，導致容量下降。



三、電池劣化常用的三種判斷

- (1) 離群電壓：當電池使用在串聯模式時，由於電池本身的特性不一致，導致電池在充放電的循環使用以後會產生更大的不一致性，造成有些電池過度充電而有些電池會充電不足的現象，因而加速電池的損壞。一般 12V 電池的浮充電壓是設定在 $13.5 \pm 0.2V$ ，電壓過低時會造成電池效能衰退，容量降低。電壓過高時會造成極板過電壓急遽升高，造成氣體快速產生，此時若氣體重反應速率小於氣體產生速率，造成氣體循環效率降低，電池內壓力升高，氣體經由排氣閥逸出，因此在浮充電壓必須控制在過電壓氣化點以下，即控制氣體生成速率，以免造成電池結構因內壓過大而裂開或造成水份之散失，因而降低電池之使用壽命。
- (2) 浮充內阻：VRLA 電池一般的失效模式是極板格子體腐蝕，極板活性物質劣化和電解液乾涸。不尋常的失效模式是導電路徑劣化和電解液過度乾涸。這些情況都會影響電池和增加電池的內阻。如果電池內阻比新的時候增加了 30%，該電池便應該再作試驗以確定其原因，必要時可對該電池或系統進行容量試驗以保證其可靠性。
- (3) 電池容量：電池系統每兩年必須進行一次負載下的電池容量試驗，最理想的是和原始安裝時驗收的結果接近。一但發現電池達到額定容量之 85 % 時必須進行每年的容量測試。

四、電池壽命

鉛酸電池在使用上，如何確保電池可以正常的工作，是一個很重要的議題，一般而言，電池在正常的使用下不至於突然損壞而不能工作，因此在判斷電池是否損壞時，是以電池的容量為基準，對電池進行完整的充放電實驗，當電池容量在本身額定容量的 60% 以下時，則此顆電池表示已嚴重老化，也可說是此電池已達壽命終期。

電池在實際使用時，通常會將電池串並聯連接，其目的是為了提升電池組的容量，因此在對電池的壽命作判斷時，是以一串電池組作為量測的單位，也由於是以一串電池組作為一個單位，所以在設定實驗條件時常將電池組的各個電池視為相同，但在實際使用上卻會有

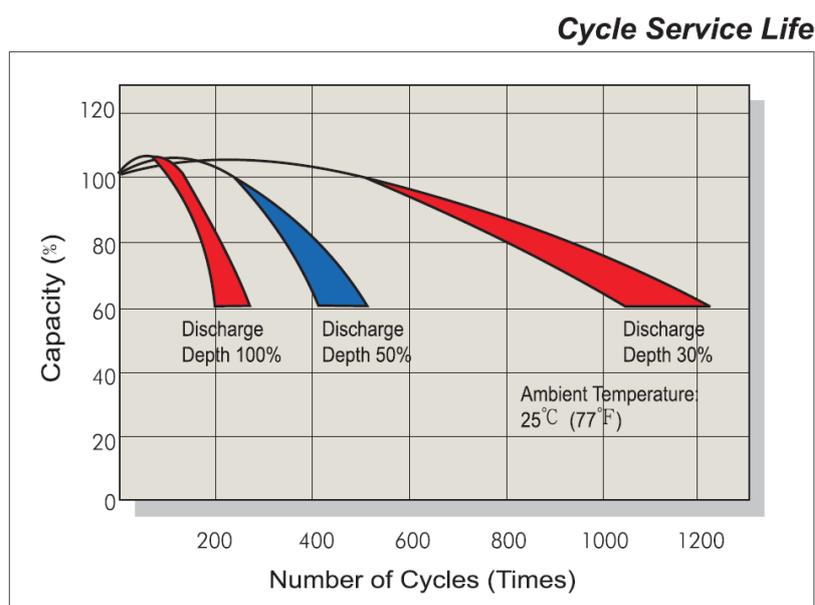
相當程度的差異，導致有些電池老化的速度相當快，因而減少整串電池組的可用容量，所以在電池損壞而不堪使用之前必須將其更換，以確保電池系統的正常運作。

五、電池的壽命定義主要有兩種

- (1) 循環壽命 (Cycle Life)：循環意指將電池當作主要電源使用，所以充電放電的次數較為頻繁，例如電動車輛；此時壽命的標準就是訂定一個條件下，反覆充放電時，容量下降至針對初期值之某一值(例如 80%或 60%)，可在此一期間所能反覆充放電的循環次數。

影響鉛酸電池的循環壽命最大因素就是放電深度(DOD, Depth of Discharge)，當所使用的放電深度越深時，電池所能循環使用的次數便越少，其關係如下圖所示，針對此鉛酸電池 CSB(HRL12390W)，當放電深度為 50%時，循環使用次數約為 400 到 500 次，當放電深度為 100%時，循環使用次數便降至約為 200 到 300 次。

即然放電深度越深時，電池所能循環使用的次數便越少，壽命也相對減少，但為了電池安全角度又不得不做容量測試，原廠又說電池內阻比新的時候增加了 30%時，可能是電池內部的極板格子體腐蝕，極板活性物質劣化和電解液乾涸所造成。所以是否可以大膽假設，每一次的全容量放電時會造成內阻上昇約 1~1.5%。

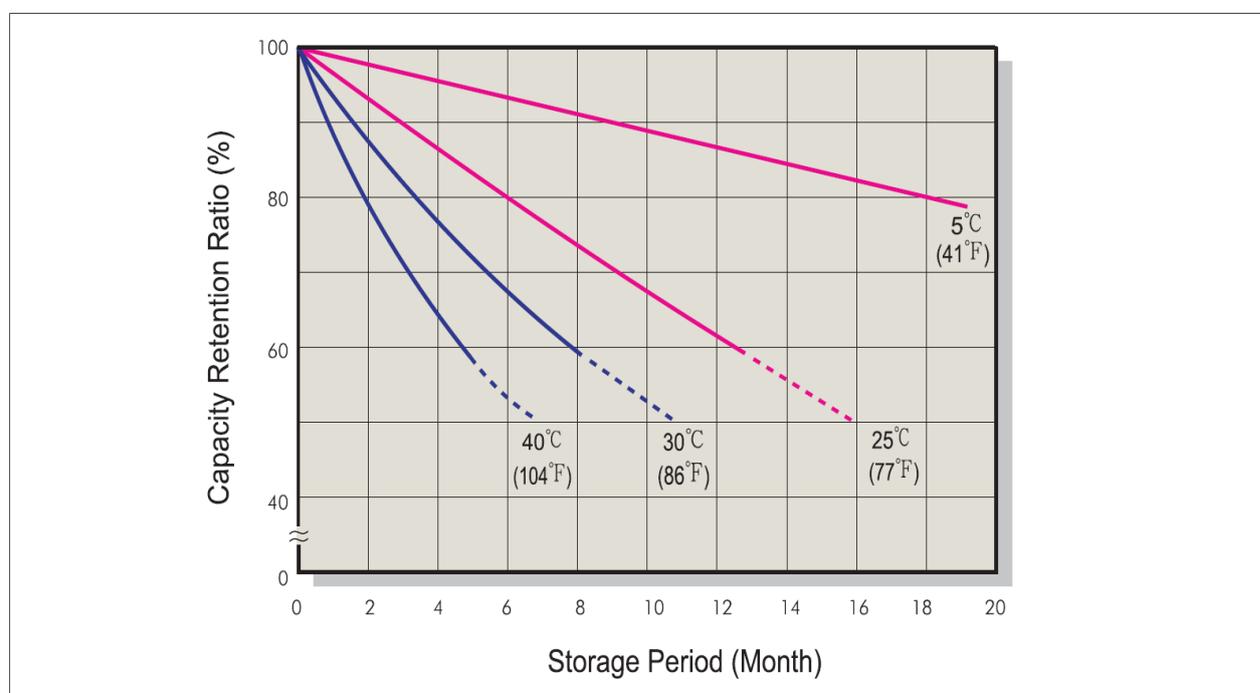


(2) 浮充壽命(Float Life)：浮充是指將電池當作備用電源，平常並不使用，必要時才使用的狀態，如不斷電系統(UPS)及停電自動照明燈等，此時電池的壽命就是以時間來計算。

影響浮充壽命主要因素為充電電流，因為當電池應用在浮充狀態下時，通常持續地在充電，以確保電池維持在充飽狀態，但在持續充電時，充電的電流會影響電極極板的腐蝕速度，所以一般在可以補充電池自我放電的情況下，盡可能地減小充電的電流，因此一般浮充均使用定電壓(CV)充電法，將浮充電壓設定於充電量略大於自我放電量，以自行調節充電電流的大小，可相對的增加電池的壽命。

另一個影響浮充壽命的因素就是溫度，溫度越高會加速電極板的腐蝕速度，導致電池越快損壞，針對此鉛酸電池 CSB(HRL12390W)電池浮充壽命與溫度的關係如下圖所示，電池操作於環境溫度 25°C 時，使用 12~13 個月後電池容量下降至 60%，環境溫度 30°C 時，使用 8 個月後電池容量下降至 60%，只有在 5°C 時，使用 18 個月後電池容量才能維持在 80%。

Capacity Retention Characteristic

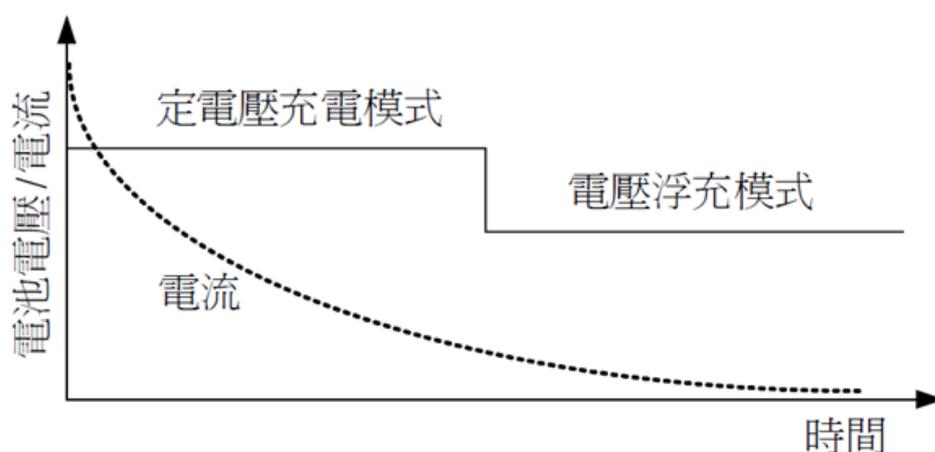


六、常用的電池充電方式

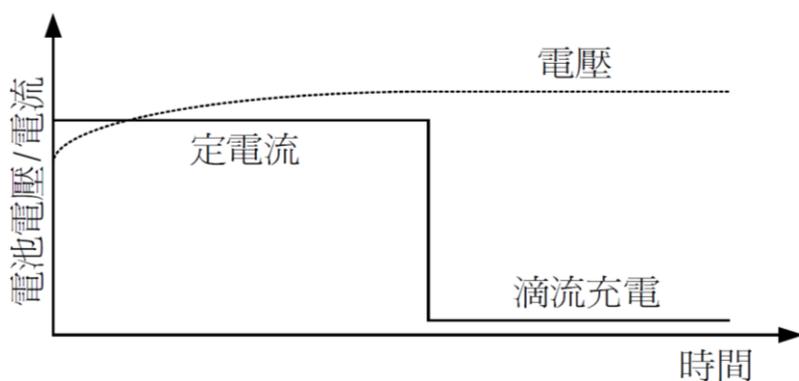
電池的充電方式會影響到電池的性能和壽命，當使用過大的充電電流時，電池的化學反應不及，使得電池內阻增加，造成電池溫度的急遽上升，使用不當則會傷及內部的材料；反之，若充電電流太小，則需較長的充電時間，使用上十分不方便。因此，欲發揮電池的較大效能，且不需要太長的時間對電池充電，則電池的充電方法就顯得十分重要。

電池的充電方法有定電壓(CV)充電法、定電流(CC)充電法、混合定電流/定電壓(CC/CV)充電法以及脈衝充電法(CP)等。一般市面上較常使用之充電方法大多為定電壓充電法與定電流充電法兩主種，主要原因在於充電器之電路結構簡單，設計亦較容易，但此兩種方法亦存在兩個主要的問題，定電壓充電法在充電初期電流較大，除了會造成蓄電池的溫度升高外，電池極板也容易損壞，而定電流充電法則是充電時過長。脈衝充電法由於充電過程中可提供充電休息時間，使電池電解液獲得緩合的時間，故可採用較大電流進行充電，以縮短蓄電池的充電時間，以下將分別介紹上述所提的充電法則。

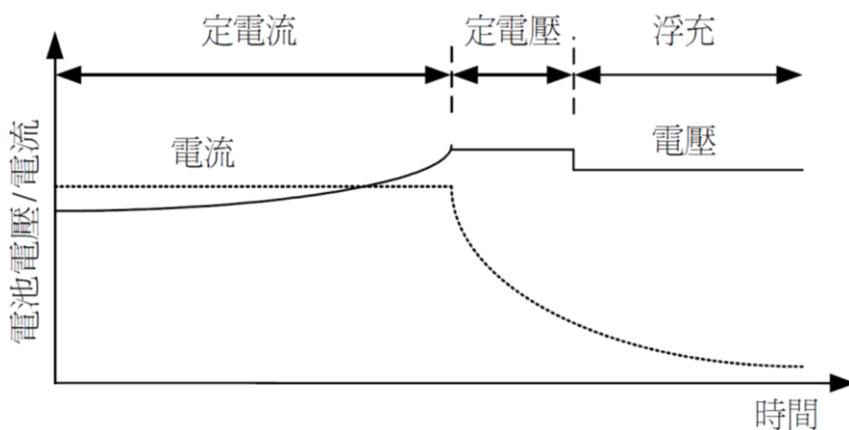
- (1) 定電壓充電法：如下圖所示，定電壓充電法的原理是利用定電壓源對電池進行充電，其優點為電路架構簡單及控制電路設計容易。在定電壓充電模式下，充電電流會隨著電池充飽的程度而降低，當電池池充飽後，充電器自動進入浮充(Float charging)模式，讓電池保持在充飽的狀態。此法在充電初期時，因電池端的電壓較低，造成初始充電電流過大，因而容易使電池的極板損壞及蓄電池本身溫度升高，以致縮短蓄電池的壽命。欲改善此缺點，可採用多段電壓充電法，亦即充電初期先以較低之充電電壓進行充電，待電池端的電壓上升後，在將充電電壓提昇。



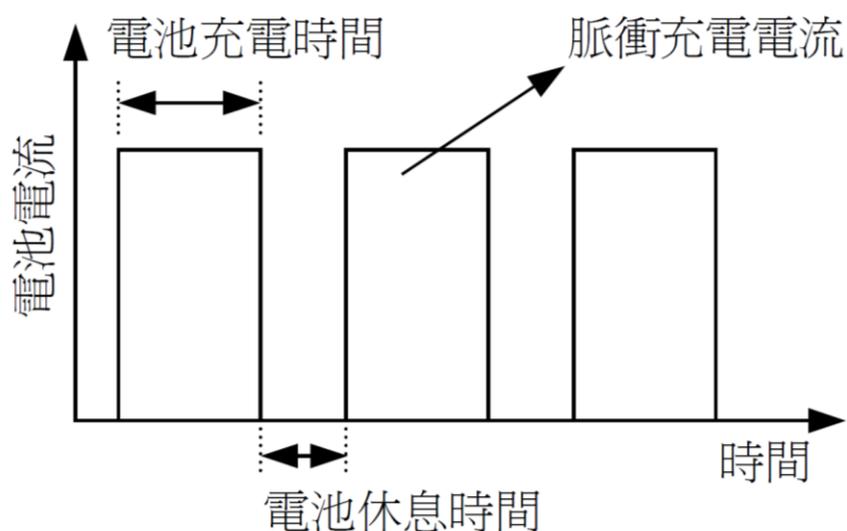
(2) 定電流充電法：如下圖所示，定電流充電法是以一固定電流對電池充電，此法與定電壓充電法相同的是，當電池充飽後，充電器須轉換為滴流充電模式以避免電池過充而損害。相較於定電壓充電法，此法可以在短時間內將電池充飽，但是必須注意電池的充電程度，因為充電器會一直提供定電流給電池進行充電，所以當電池充飽後，若不立即停止充電或切換至滴流充電模式，則會造成電池過度充電，使電池的極板損壞，減少電池的壽命。



(3) 混合定電流/定電壓充電法：由上述得知，定電壓與定電流充電法各有其優缺點，為了改善此兩種方法的缺點，於是定電流/定電壓充電法被提出來，此充電方法可以明顯的減少充電時間，也因具有定電壓充電法織自我調節電流的功能，不會造成電池過充的情形。如下圖所示，充電初期採用定電流模式，由於電池在電量較少時對電流的接受較高，此時可將大部份釋放的能量快速的補回，當此模式一直進行到電池電壓到達設定電壓時，充電器會轉換為定電壓模式繼續充電，此時稱為均充模式，待電池充飽後，充電器會自動轉換為浮充模式，讓電池維持在充飽電的狀態。



- (4) 脈衝充電法：脈衝充電法是以週期性脈衝電流對電池充電，如下圖所示，此法因為有一段停止充電的時間，使得電池內之電解液可以利用這段時間獲得較均勻的擴散，因此充電的能量能充分的由化學能轉換成電能，故此充電效率較前述之方法為高。



由於密閉式的鉛酸電池僅添加剛好足夠的電解液，因此任何形式的電解液損失均會造成電池容量的下降，所以在充電過程中不宜用過高的電流對電池充電，以避過高的電流使電解液的汽化速度超過氣體的吸收速度。所以在實驗設計時，對於充電電流與頻率都需要加以規範，以確保電池能適度充飽又不至於傷害到電池。

七、未何電池需要優化

當電池使用在串聯模式時，由於電池本身的特性不一致，導致電池在充放電的循環使用以後會產生更大的不一致性，造成有些電池過度充電而有些電池會充電不足的現象，因而加速電池的損壞。

一般所謂電池的不一致性是指電池的化學反應、充放電的能力以及極板劣化的程度不同而言，這些差異會導致每個電池的差異更大。例如一串電池組當中有一個電池的容量比其他電池的容量還小，當此電池組放電至設定的終止電壓時，此電池的電壓會明顯的低於其他電池電壓，一旦這種情況發生後，隨著使用次數增加，此電池的情況會越來越差，最後甚至會放出負電壓。因此，當電池容量不平衡發生後，對電池的損害是永久的，而此容量的不平衡，可能都來自於製造過程的些微差異。

除了電池製造過程的差異，最常導致電池容量不平衡的原因是電池的充電不足。適當的充電可以保持電池一定的容量，但是由於電池充電的反應並不相同，而此種反應是由各個電池的充電效率與老化程度所影響，所以施以適當的充電可以把差異減小，使電池可以達到充飽電的狀態，但伴隨的一個風險就是電池的損壞（一串電池的總電壓是由各個電池相加的來，再均充的情況下把電壓提高到上限時，因每顆電池容量的不平衡或老化程度不一，很難達到均衡充電，此時就會有電池產生過壓造成損壞）。

欲改善充電的不平衡，通常會採取優化與還原硫酸鉛，此技術的目的在於將一串電池組中的各個電池之充電電壓均等化，其方法是對各個電池施以優化與還原硫酸鉛後，使充飽電的電池均保持在相同的電壓值，減少電池間的容量差異，進而達到延長電池壽命的目的。