

國立臺灣大學工學院工業工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Industrial Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



鋰硫電池生命週期內之可靠度分析

Reliability Analysis of

Lithium-Sulfur Batteries in Their Life Cycles

周伯彥

Bo-Yen Chou


指導教授：吳文方 博士

Advisor: Wen-Fang Wu, Ph.D.

中華民國 104 年 6 月

June 2015

中文摘要



本論文旨在建立一個考慮不確定性、以可靠度為基礎的數學模型來描述數種鋰硫電池的退化現象，文中，首先提出一具有四種狀態的馬可夫過程模型，以描述擁有不同正極（如石墨、金屬氧化物及金屬）鋰硫電池電容量隨充放電次數下降的趨勢，讓我們能以馬可夫矩陣模擬並瞭解鋰硫電池電容量的衰退機制以及充放電時的變異情況。而後，本論文依據該模型分析電池的壽命分佈、可靠度、變異數及保固情形等，以量化可靠度觀點，求得電池在任意時間的失效機率。本論文透過數值分析發現，所建構的馬可夫模型確可廣泛描述各種鋰硫電池的可靠度。本論文除以上分析外，也以馬可夫模型佐證他人研究所言「金屬物質於正極與硫化物作用可強化鋰硫電池壽命」，尤其以鎳基板做為正極，確實能夠成功限制電子內部多硫化物的產生，延長鋰離子於活躍狀態時間，進而延長鋰硫電池壽命。

關鍵詞：鋰硫電池、健康狀態、退化、殘餘壽命、馬可夫過程、可靠度分析

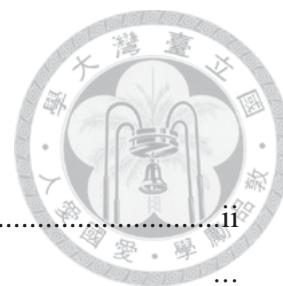
ABSTRACT



The purpose of this research is to utilize reliability engineering theory to investigate the effects of uncertain factors on the degradation of lithium-sulfur batteries. A Markov process model is constructed to describe the capacity and capacity degradation of the battery and evaluate the distribution of its remaining life. A four-state model is found to be able to describe the fading curves of most lithium-sulfur battery systems having different cathode materials. It gives detailed insights into the fading mechanisms of lithium sulfur cells. The model is then used for the analysis of life distribution and reliability of the battery based on test or observed data. A warranty analysis of the battery is also presented. It is found that the proposed Markov model is able to describe the reliability of various kinds of lithium-sulfur battery. It is also verified through the model that metal oxide has a positive effect for lithium-sulfur batteries with regard to their lives.

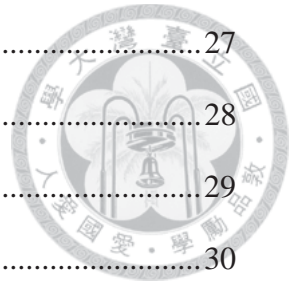
Keywords: Lithium-Sulfur Battery, State of Health, Degradation, Remaining Life, Markov Process, Reliability Analysis,

目錄

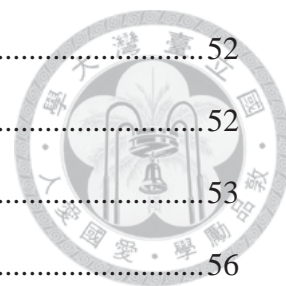


中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
表目錄	ix
第一章、緒論	1
1.1 背景	1
1.2 研究方法	2
1.3 研究目的	3
1.3 論文架構	3
第二章、鋰電池相關理論概述與文獻回顧	5
2.1 電池專有名詞解釋	5
2.2 鋰電池發展概況與比較	9
2-3 鋰電池工作原理與特性	12
2.4 鋰硫電池	14
2-5 文獻回顧	16
2-6 小結	18
第三章、可靠度與馬可夫過程概論	19
3.1 可靠度相關理論	19
3.2 可靠度簡介	20
3.3 可靠度數理概論	21
3.4 系統可靠度	25
3.5 馬可夫過程簡介	25

3.6 馬可夫模型之特殊性質	27
第四章、馬可夫過程模型建構	28
4.1 馬可夫模型建構	29
4.2 轉移矩陣與應用	30
4.3 電容量平均之不確定性	31
第五章 各類別鋰硫電池特性探討	32
5.1 馬可夫模型參數模擬	32
5.2 電池電容量下降曲線與變異數分析	33
5.2.1 傳統鋰硫電池(LS)充放電之衰退曲線	33
5.2.2 石墨骨架-鋰硫電池(Co)充放電之衰退曲線	35
5.2.3 二氧化鈦-鋰硫電池(TiO ₂)充放電之衰退曲線	37
5.2.4 鎳基板-鋰硫電池(Ni)充放電之衰退曲線	39
第六章 各類別鋰硫電池可靠度分析	41
6.1 概念介紹與可靠度定義	41
6.2 定義電池健康狀況低於 80% 為失效下可靠度分析	43
6.2.1 鋰硫電池(LS)可靠度分析	44
6.2.2 鋰硫電池(CO)可靠度分析	45
6.2.3 鋰硫電池(TiO ₂)可靠度分析	46
6.2.4 鋰硫電池(Ni)可靠度分析	47
6.3 其它常見失效標準可靠度分析	48
6.4 各類別鋰硫電池之失效分析	49
6.4.1 鋰硫電池(LS)於不同 q 時可靠度曲線	49
6.4.2 鋰硫電池(CO)於不同 q 時可靠度曲線	50
6.4.3 鋰硫電池(TiO ₂)於不同 q 時可靠度曲線	50
6.4.4 鋰硫電池(Ni)於不同 q 時可靠度曲線	51



第七章 保固週期	52
7.1 電池健康至失效充放電次數	52
7.2 固定週期下，電池電容量保固區間	53
第八章 貢獻與結論	56
8.1 本論文主要貢獻	56
8.2 結論	57
參考文獻	58
附錄	62



圖目錄

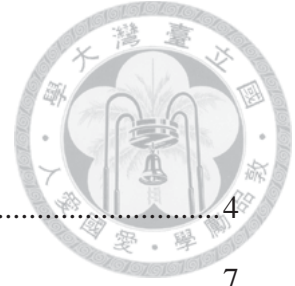
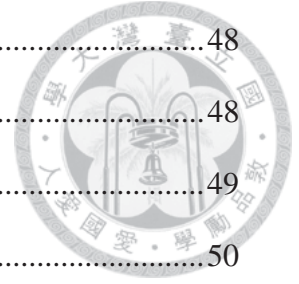


圖 1 論文架構圖	4
圖 2 電容量隨著循環次數遞減關係圖[5]	7
圖 3 某循環壽命與放電深度關係之案例[10]	8
圖 4 型號 18650 圓柱型鋰離子電池芯[14]	11
圖 5 鋰電池構造與充放電機制	12
圖 6 鋰硫電池充放電示意圖	15
圖 7 馬可夫過程模型示意圖	29
圖 8 各類別鋰硫電容量下降曲線比較	33
圖 9 鋰硫電池(LS)電容量模擬下降曲線與實驗下降曲線	34
圖 10 鋰硫電池(LS)變異數與通放電次數關係	35
圖 11 鋰硫電池(CO)電容量模擬下降曲線	36
圖 12 鋰硫電池(CO)變異數與通放電次數關係	36
圖 13 鋰硫電池(TiO ₂)電容量模擬下降曲線與實驗下降曲線	38
圖 14 鋰硫電池(TiO ₂)變異數與通放電次數關係	38
圖 15 鋰硫電池(Ni)電容量模擬下降曲線	40
圖 16 鋰硫電池(Ni)變異數與通放電次數關係	40
圖 17 充放電次數 n 固定下可靠度	42
圖 18 鋰硫電池(Ni)鋰硫電池系統可靠度示意圖	42
圖 19 q=80%為失效下可靠度曲線	43
圖 20 鋰硫電池(LS)11<n<42 曲線模擬	44
圖 21 鋰硫電池(CO)17<n<251 曲線模擬	45
圖 22 鋰硫電池(TiO ₂)38<n<181 曲線模擬	46
圖 23 鋰硫電池(Ni)65<n<301 曲線模擬	47

圖 24 $q=70\%$ 為失效下可靠度分析.....	48
圖 25 $q=60\%$ 為失效下可靠度分析.....	48
圖 26 鋰硫電池(LS)於不同 q 時可靠度曲線.....	49
圖 27 鋰硫電池(CO)於不同 q 時可靠度曲線.....	50
圖 28 鋰硫電池(TiO_2)於不同 q 時可靠度曲線.....	50
圖 29 鋰硫電池(Ni)鋰硫電池於不同 q 時可靠度曲線.....	51
圖 30 充放電次數 n 固定下，電池電容量雙尾信賴區間.....	53
圖 31 充放電次數 n 固定下，電池電容量單尾信賴區間概念圖.....	54



表目錄

表 1 各種電池性能比較[11, 12].....	10
表 2 各類別鋰硫電池參數比較.....	32
表 3 鋰硫電池 LS 馬可夫過程參數.....	34
表 4 鋰硫電池 CO 馬可夫過程參數.....	36
表 5 鋰硫電池TiO ₂ 馬可夫過程參數.....	38
表 6 鋰硫電池 Ni 馬可夫過程參數.....	39
表 7 電池健康至失效充放電次數.....	52
表 8 各類別電池電容量雙尾信賴區間.....	53
表 9 各類別電池電容量左尾信賴區間.....	54



第一章、緒論

本章首先說明本論文所欲探討的鋰硫電池在新能源領域具有的意義，而後針對研究方法做出說明，最後提出論文的架構與流程。




1.1 背景

隨着全球經濟快速發展、對能源需求的不斷增長以及環境污染的日益嚴重，環保議題及能源問題受到現今社會高度關注，世界各國的研發單位及各大車廠均積極發展並尋求高效率、節能、乾淨的能源技術，並特別針對油電混合動力車及純電動車輛進行相關研發。相較於油電混合動力車輛，純電動車在行駛過程中完全不會排放廢氣，被視為最佳的環保能源車。因此，無論是機車、小客車或是大型巴士，均可看到純電動化的設計。電池是影響電動車性能最主要的因素之一，發展電動車首先要面對的關鍵問題就是電池的儲電能力。為了推動電動車馬達，電池本身必須具有提供長時間輸出大電流的能力，當電池殘餘電量減少，電壓就會降低，電動車的馬力也會減少。因此電池儲存電量的多寡，影響電動車的續航力甚大[1]。

發展具有高能量密度、長循環壽命、高安全性、綠色環保和低成本的二次電池在新能源領域具有重大意義，與鉛酸電池、鎳鎘電池等傳統二次電池相比，鋰離子電池具有放電電壓高、能量密度高、循環壽命長、綠色環保等顯著優點，因而迅速佔據了便攜式電子設備、電動工具、小型電動車等領域的大部分市場。目前，鋰離子電池的應用領域已擴展至電動汽車、智能電網、3G 通信、航空航天、國防等多個領域，成為了 21 世紀最具應用前景的儲能器件之一。

電池退化而至失效會導致產品性能衰退、運作能力喪失、甚至人身安全的危害，因此，在電池相關研究中，確切瞭解電池容量衰退趨勢相當重要。為能有效的分析



並評估電池系統之可靠度，將可靠度之評估予以量化就變得很重要。對於製造商及潛在使用者都是相當重要的議題。由使用者觀點而言，可靠度指標必須是絕對的、可測定的，且是有用的數值，在此我們可以提供使用者正確可靠的資訊，讓他們能準確預測電池健康狀態(State of Health, SOH)與剩餘壽命(Remaining Useful Life, RUL)。作為可靠度評估及比較時的依據；對於製造商以及研發工程人員而言，系統量化可靠度分析可以幫助找出電池循環壽命高的原因，並且加以改善，便能有效地提高電池的可靠度。

在鋰（離子）二次電池體系中，正極材料一直是制約電池發展的瓶頸，傳統的過渡金屬氧化物和磷酸鹽等正極材料如 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiFePO_4 等，由於儲鋰容量的限制已經難以滿足快速發展的市場需求，因此，尋找和開發新型高比能量、安全、廉價的正極材料是目前研究的熱點。以單質硫為正極的鋰—硫二次電池即為目前最受矚目的替代方法[1,2]，其中硫正極具有高的理論比容量(1675 mAh/g)和能量密度 (2600 Wh/kg)，且單質硫具有價格低廉、資源豐富、環境友好等優點，已成為下一代高能密度鋰二次電池的研究和開發的重點[3]。目前產、學、業各界已有許多鋰硫電池的相關研究，討論如何採用不同正極物質來增加鋰硫電池的壽命，然而許多研究目前仍然局限於技術與材料之開發，皆以實驗數據做出個別正極類型之分析與說明。少有以機率方式去表達電池容量隨充放電次數之間的不確定性，並且未有統一的機率模型可以同時討論各類鋰硫電池的特性、壽命與可靠度。

1.2 研究方法

鋰離子電池經充放電循環使用後電容量衰退一向是一個大問題，目前產學業各界已提出許多描述鋰離子電池電容量衰退的模型，然而目前僅有極少數模型能對不同類別鋰硫電池進行量化分析之比較，包含電容量衰退、電池健康狀態、電池剩餘

壽命、電池期望使用次數 [4]。因此，本論文提出一個馬可夫 [5]模型(Markov process)用以描述各類別鋰硫電池電容量衰退情形，此模型廣泛的被運用在結構生物學，其實也可用來優化裝置及電動車的能源管理、解決能源供應的優化問題、描述電池在裝置及電動車中以及執行能源管理優化時遇到的衰退過程等。本文將藉由馬可夫模型，以不同類別鋰硫電池結構與放電系統為基礎，描述電池在經歷每一次充放電循環後，在不同可能狀態中轉移的情形，以反映每次充放電循環後之電容量。此模型將使我們能夠分析鋰硫電池的衰退曲線，並探究其原因[6,7]。

1.3 研究目的

本文將以馬可夫模型描述鋰硫電池衰退情形，在統一的馬可夫模型架構下，比較不同類別鋰硫電池使用具不同化學性質正極物質下的電容量衰退、電池健康狀態、電池剩餘壽命、電池期望使用次數之差異性。此模型中的參數將連結到已知的物理化學衰退過程，以及正極物質的特性，主要目的為提供一個具備鋰硫電池屬性、數值量化的分析工具，以機率方式去表達電池容量隨充放電次數之間的不確定性，並且用統一的機率模型同時討論各類鋰硫電池的特性、壽命與可靠度。評估各種不同的正極材料抉擇，並藉以推導出不同類別鋰硫電池之壽命分佈、可靠度以及保固區間等。

1.4 論文架構

本研究共分為八章，第一章為緒論，介紹本研究的背景、動機、研究目的與研究架構；第二章為鋰電池相關理論概述與文獻回顧，主要介紹鋰電池的發展與各項優勢，工作特性與衰退肇因，衰退模型之文獻回顧；第三章為可靠度與馬可夫過程概述，介紹本研究中所使用到的馬可夫過程以及可靠度工程之概念與數學模型；第四章馬可夫過程模型建構，藉由馬可夫過程建構鋰硫電池衰退模型建

構，並以實驗數據推導模型中所需要之參數；第五章為各類別鋰硫電池特性探討，以馬可夫模型模擬各類別鋰硫電池衰退特性並探討充放電次數與變異數的關係；第六章各類別鋰硫電池可靠度分析，以目前最常被使用的三種失效臨界值進行鋰硫電池可靠度分析，找出充放電次數與電容量衰退的函數關係；第七章保固週期討論，分別站在消費者與製造商角度討論鋰硫電池之保固週期。第八章為結論與建議，總結本研究之研究結果與提出相關建議供決策者參考，進一步說明研究限制與未來研究方向。

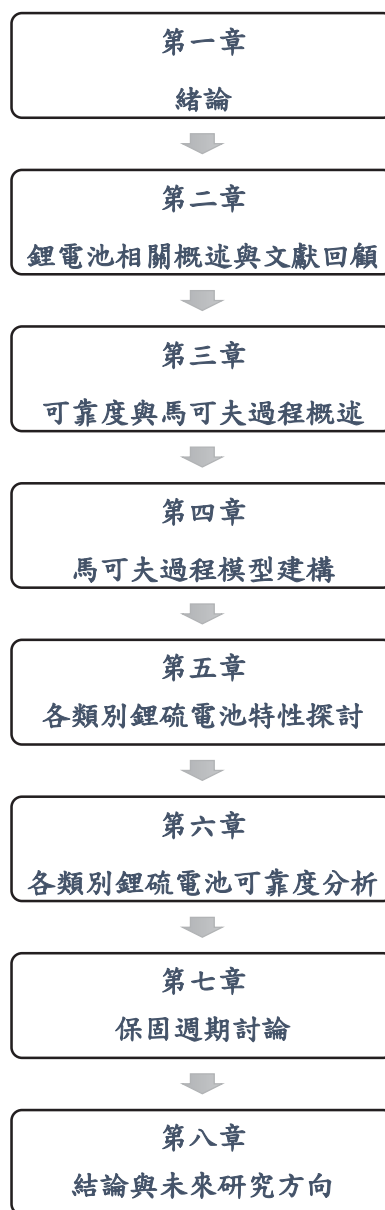


圖 1 論文架構圖

第二章、鋰電池相關理論概述與文獻回顧



首先針對鋰電池相關名詞做解釋以避免後續工作上的混淆，接著針對各類別電池芯的種類以及特性進行評比，說明為何鋰電池會被認為是未來 3C 產品以及電動載具能量儲存裝置的主流。接著，以及相關理論概述，並對於鋰電池之工作原理與充放電特性進一步探討，釐清造成鋰電池壽命衰退之肇因。最後針對目前專家學者所提出的鋰電池衰退模型進行文獻探討，找出模型建構上現有的困難與限制及其優缺點，以做後續章節馬可夫模型建構與可靠度研究之基礎。

2.1 電池專有名詞解釋

電池的領域中包含許多專有名詞，通常使用者對其真正的含意，大多一知半解，為了更深入了解電池這塊複雜且深奧的領域，先從了解電池相關的名詞，才能夠有正確的觀念來做後續工作的分析與探討。因此以下將從電池組成、應用及電氣特性的專有名詞，詳細敘述：

1. 一次電池(Primary battery)：當電池電力用盡時，無法透過充電的方式再補充已轉化掉的化學能。市售的鹼性電池，錳乾電池，水銀電池等，皆屬此類。
2. 二次電池(Rechargeable battery)：二次電池之放電過程一樣是經過化學能轉換成電能，但可藉由充電的方式，將電能重新注入電池，重新轉化成化學能，而再次使用，如鉛酸、鎳鎘、鎳氫、鋰離子電池等。
3. 能量密度(Energy density)：表示方法有兩種，一為體積能量密度(Wh/L)，另一種為重量能量密度(Wh/Kg)，常用於表示各種化學材料單位體積或單位重量所能提供多少能量的參考。
4. 額定容量(Nominal Capacity)：額定容量，也稱為標稱容量。一般電池的蓄電量，會以mAh(毫安培小時)或Ah(安培小時)來表示，當電池充飽電後，放電至截止電壓(Cut Off Voltage)時所能放出之電量，即為此電池的額定容量[8]。一次電池之額定容

量，常與使用的負載有很大的關係，所以通常不加以標示。

5. 電池電量狀態(State of Charge)：指電池目前內部所儲存電量與電池可用電量之百分比值。對於不同大小規格的電池(例如2 Ah、10 Ah)，當兩者的充電狀態一樣時，所能釋放出的電量卻不相同。對於SOC最普遍接受的典型定義為[8]：

$$SOC = 1 - \frac{\int i \cdot dt}{C_0} \quad (2.1)$$

其中， i 為瞬時放電電流； t 為時間； C_0 為電池之額定容量。

6. 電池健康狀態(State of Health, SOH)：電池健康狀態指的是與全新電池相比較下，其特定之性能狀態的量測準則[3]。相較於SOC有較為明確的定義，SOH之定義較為主觀，可以根據不同的電池性能而自行定義，一般可以考慮單獨或組合各種電池參數如電池容量、直流內阻、交流阻抗、自放電率、充電能力甚或功率密度來定義。以電池容量為例，SOH可以表示為：

$$SOH = \frac{C_n}{C_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

其中， C_n 為在第 n 時刻SOC為100%時的電池容量； C_0 為電池之額定容量。隨著電池的使用過程，其性能或狀態將隨著不可逆的物理及化學變化逐漸惡化而使得電池無法繼續使用。舉例來說，一般筆記型電腦之鋰電池在常溫 25°C 下，會逐年降低20%的電容量[8]。通常若電池容量低於初始容量的80%，意即SOH低於80%，則電池管理系統 (Battery Management System, BMS)，會提醒使用者應該及時更換電池[9]。

7. 放電速率/C比率(C ratio)：用來表示電池充放電時的電流大小之比率單位，例如，以1小時將電池放電完畢，稱為1C放電，反之，容量為2000 mA \cdot H的鋰電池，0.5C則代表以1000mA進行充電或放電。

8. 額定電壓(Nominal Voltage)：為電池正常工作時的電壓，其原理為電池正負極材料，因化學反應所造成之電位差高低。不同的正負極材料所產生的電壓不同，鋰離子電池一般約為3.6V。

9. 內阻(Internal Resistance)：電池為許多化學材料組成，都有一定的阻抗，電池的內阻高低往往影響充放電的特性。

10. 放電截止電壓(Cut off discharge voltage)：為電池在放電時，到達的終點電壓，若低於截止電壓仍繼續放電，則電壓會持續下降，會造成電池損壞。一般鋰電池設定在2.6V~3.0V。

11. 開路電壓(Open Circuit Voltage,OCV)：電池在無負載的情況下，正負極之間的電位差。

12. 循環壽命(Cycle Life): 二次電池在反覆充放電的使用下，電池健康狀態會逐漸下降，通常以該電池的容量作標準，一般可將電池健康狀態降至80%或至60%時定義為電池的失效，此時之充放電次數，稱為循環壽命。一般來說，電池的容量與循環次數的關係可由圖 2所示，為一非線性趨勢。由圖可看出，在早期循環過程中電池的容量遞減速度較快，如區域A，接下來容量遞減速度趨緩，如區域B，到了近百次循環次數遞減已慢慢平穩，如區域C，而到了最終階段，如區域D，容量遞減趨勢將再度急遽下降。然而一般情況下，常定義當電池容量下降到額定容量的80%，意即當SOH為80%時，視為電池的失效，通常此階段發生於區域C，因此電池廠商較少公布區域D下的相關資料。

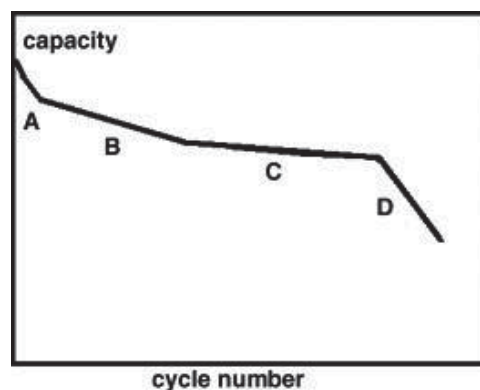


圖 2 電容量隨著循環次數遞減關係圖[5]

13. 記憶效應(Memory effect): 電池在沒有放完電的情況下施以充電，則電池容量可

能無法回到原有的水準，但若將電池強制深度放電後再充電，容量可能就能回復，通常此種現象常發生於鎳鎘電池上，而鋰電池則無記憶效應。

14. 定電流(Constant current, CC)：以固定的電流對電池充電或放電。

15. 定電壓(Constant current, CV)：以固定的電壓對電池充電，充電電流會隨著電壓值接近而下降，對於鋰電池充電通常使用CC-CV充電模式，前段採用CC，而當電池電壓到達4.2V後，再轉用CV充電。

16. 放電深度(Depth of discharge, DOD)：放電深度意即對額定容量的放電量比率(%)，當電池到達終止電壓時，就表示到達了100%的放電深度。從使用經驗與測試與中發現，長期深度放電會加速電池容量的衰退速率。放電深度對應循環壽命的關係由圖3 循環壽命與放電深度關係所示，可看出近似於一個指數遞減趨勢，當放電深度為10%時循環壽命高達5000次，而當放電深度為90%循環壽命以低於500次，相差甚鉅。

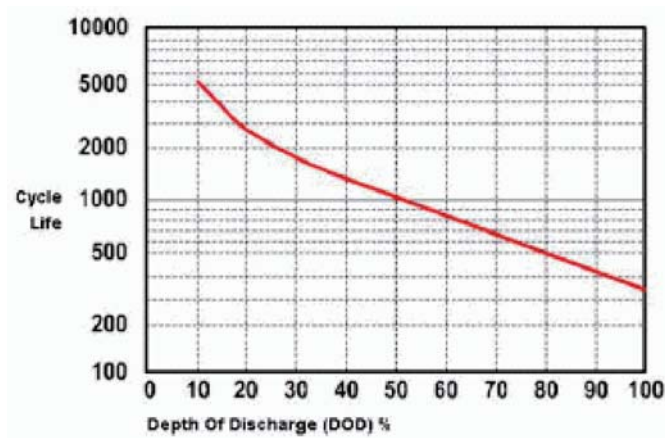



圖3 循環壽命與放電深度關係[10]

過放電(Over discharge)：當電池放電低於截止電壓值，則繼續放電則可能造成電池漏液或劣化，加速電池壽命之衰退。

2.2 鋰電池發展概況與比較



自從電能被人類發現並開始大量使用以來，如何將電力做有效率的使用、儲存與管理一直是一項相當重要的課題。從 19 世紀伏特發明電池之後，便陸續開始有各種不同種類的電池被發明與使用，由於不同種電池內部的電極材料、電解液與構造都不盡相同，因此雖然其基本目的皆為儲存電能，但各種化學反應與電氣特性卻大相逕庭。目前已被廣泛使用的二次電池包含鉛酸電池、鎳鎘電池、鎳氫電池與鋰電池等等，其中鉛酸電池為發展最早、生產最為成熟且已達到量產階段，因此製造成本也較低，但其能量密度與功率密度都偏低，相對造成體積變大、重量偏高和循環壽命等性能表現不佳等缺點，同時也存在環保的問題。鎳鎘電池其能量密度與循環壽命均較鉛酸電池高且可達到大電流放電與耐過充電/過放電，但具有充電記憶效應，而鎘的毒性非常強，會對環境造成污染，目前許多國家都已禁用。鎳氫電池本身不含對人體有害的金屬如鉛、鎘等，其能量密度與功率密度均高於鉛酸電池且放電深度與使用壽命佳，但由於單電池的電壓偏低，相較之下需要較多的電池串連才可達到所需的系統電壓，且仍具有記憶效應的缺點[11]。本研究僅針對各種以廣泛被使用之二次電池(Rechargeable battery)之性能與優缺點做比較，如表 1 所示。

表 1 各種電池性能比較[11, 12]

電池種類	鉛酸電池	鎳鎘電池	鎳氫電池	傳統鋰電池	鋰硫電池
能量密度 (Wh/kg)	30	60	80	135	400
電容量 (mAh/g)	300	150	800	1200	1675
平均工作 電壓(V)	2 V	1.2 V	1.2 V	3.7 V	2.3V
操作 溫度區間	-20~60°C	-40~60°C	-20~60°C	-20~60°C	-20~60°C
循環壽命	400	500	500	>500	500
優點	可深度充 放電、技術 成熟、價格 低廉	可快速充 電、價格低 廉	高功率放 電、能量密 度稍高	可快速充電、 高功率放電、 能量密度高、 壽命長	可快速充 電、高功率 放電、能量 密度高、壽 命長、低成 本
缺點	不可快速 充電、能量 密度低、壽 命較短	能量密度 低、具記憶 效應且有 環保問題	具些許記憶 效應、高溫 環境下性能 差	價格較高	充電時硫 造成大幅 度體積膨 脹
主要用途	緊急照明、 不斷電系 統、通訊設 備	電動工具 機、緊急照 明、通訊設 備	手機、筆記 型電腦、數 位相機等 3C 產品	手機、筆記型 電腦、數位相 機等 3C 產 品、電動車	尚未大量 製造

鋰電池早期的發展主要使用鋰金屬作為電極材料，由於鋰金屬活性高與其本身特性，使其在充、放電的效率與能量密度上有著優異的表現。以移動載具而言，目前市面上大部分汽車依舊使用安全度較高的鉛酸或鎳氫電池。但伴隨著環保意識抬頭與綠能產業的興起，且市場需求朝向輕量化、小型化的發展之下，有越來越多的電池廠商與車廠合作，投入大功率鋰電池系統的研發。然而，整體而言，鋰電池自問世以來，其研究與開發工作便不斷地進行。長期來看，鋰電池已逐漸取代鉛酸、鎳氫電池；隨着全球經濟快速發展對能源需求的不斷增長以及環境污染的日益嚴重，發展具有高能量密度、長循環壽命、高安全性、綠色環保和低成本的二次電池在新能源領域具有重大意義。與鉛酸電池、鎳鎘電池等傳統二次電池相比，鋰離子電池具有放電電壓高、能量密度高、循環壽命長、綠色環保等顯著優點，因而迅速佔據了便攜式電子設備、電動工具、小型電動車等領域的大部分市場。目前，鋰離子電池的應用領域已擴展至電動汽車、智能電網、3G 通信、航空航天、國防等多個領域，成為了 21 世紀最具應用前景的儲能器件之一。

在鋰（離子）二次電池體系中，正極材料一直是制約電池發展的瓶頸[13]，傳統的過渡金屬氧化物和磷酸鹽等正極材料如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiFePO_4 等，由於其理論儲鋰容量的限制已難以滿足快速發展的市場需求。因此，尋找和開發新型高比能量、安全、廉價的正極材料是目前研究的熱點。以單質硫為正極的鋰-硫二次電池[1]，其中硫正極具有高的理論比容量(1675mAh/g)和能量密度 (2600Wh/kg)，且單質硫具有價格低廉、資源豐富、環境友好等優點，已成為下一代高能密度鋰二次電池的研究和開發的重點。



圖 4 型號 18650 圓柱型鋰離子電池芯[14]



2.3 鋰電池工作原理與特性

電池是一種由化學能轉換成電能的儲存裝置。鋰離子電池由三個部分組成：正極、負極和電解質，廣義的可充電鋰電池是指由一個石墨為正極，一個採用鈷、錳或磷酸鐵的正極，以及一種用於運送鋰離子的電解液所構成。放電時鋰離子進入正極材料的過程叫「嵌入」，充電時離開的過程叫「嵌出」；充電時鋰離子進入負極材料的過程叫「插入」，放電時離開的過程叫「脫插」。圖 6 是一個鋰電池充放電示意圖。

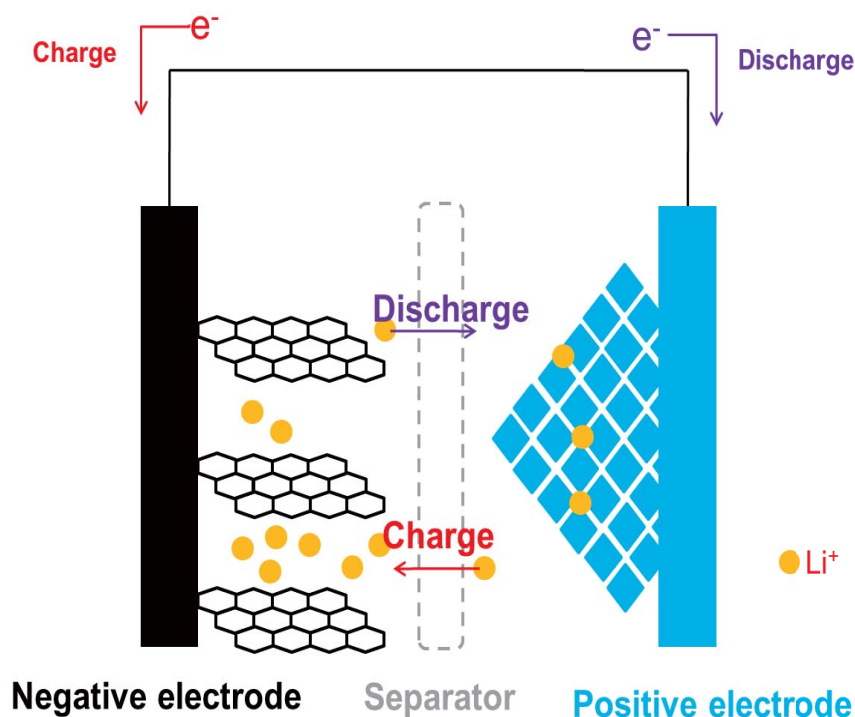
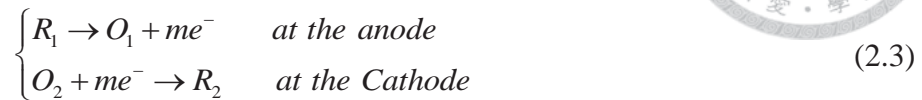


圖 5 鋰電池構造與充放電機制

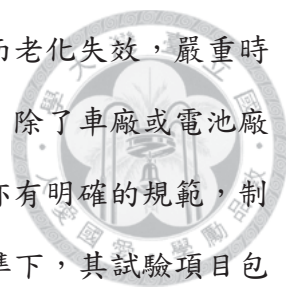
在放電過程中，陽極處(Positive electrode)發生氧化反應，在反應中還原劑 (R1) 將提供電子，將電子釋放到連接電路至正極(Negative electrode)的氧化劑 (R2) 發生還原反應，可用下列化學反應式表示：



從鋰電池充放電機制的過程分析，當正極金屬離子與電解質產生副反應而溶解於電解質中，於循環或擱置過程中與負極產生還原反應而形成固體電解質鈍化膜 (solid electrolyte interface, SEI)，此為一個不可逆反應。而隨著充放電次數增加，SEI 膜會逐漸累積厚度，因而使電池內阻逐漸上升且減少了活性鋰離子數量，造成電池壽命的衰退[15]。

從使用條件上與外在環境影響上分析，影響電池壽命的主要因素為：

1. 溫度：當於高溫時會使得鋰離子電池內的電化學反應速率提升進而使得內電阻阻抗降低。但是當溫度提高時，也影響了副化學反應的反應速率提升，造成電池容量的衰退[6, 10]，同時電化學反應也化於碳電極表面發生，反應過程中會產生氣體，在高溫高壓下這些氣體會撐開電極並且造成破壞，因此對於鋰離子電池的退化有極大的影響。低溫下電池的功率，容量將明顯下降，造成材料晶格受損，金屬離子易於還原之不可逆之衰退[16]。
2. 充放電速率：在高放電速率下會使鋰離子於基材的導電度降低，同時也會提升電池阻抗放，而電速率影響電池壽命的主要因素為鋰沉積。在高充放電速率時，會導致鋰離子於電極表面沉積，可能進而造成電池短路[17]。
3. 充放電深度：當鋰離子電池不斷的進行充電與放電程序由於會牽涉到固體電極表面的剝離與再沉積，然而越深度的放電將加速此情形，導致電池儲存電能能力的退化[13]。而過充電也導致電池內部溫度和壓力顯著增加，引起機械性的故障與元件之間的短路，並造成電流通路上的阻礙。如果過度充電下不終止，將可導致電池爆炸，釋放出危險的化學品和氣體，而引起火災[15]。



由上述鋰電池特性，電池易受到各種環境因子及使用方式而老化失效，嚴重時甚至會有影響安全之虞，所以為了保障消費者權益，一般而言，除了車廠或電池廠商皆會對其產品執行相關測試驗證來保證品質外，國際標準中亦有明確的規範，制定相關測試方法，以確保產品品質[18]。在 SAE J1798 國際標準下，其試驗項目包含靜容量試驗(定電流法)、靜容量試驗(定功率法)、電量保存試驗、充電承受能力試驗、峰值功率能力試驗、動態容量試驗等等。以靜容量試驗(定電流法)為例，此測試目的為在不同放電率和溫度下，建立適合車輛 0 應用使用時的能量容量。可應用在熱管理系統大小的需求和能量性能的篩選測試，以及用來驗證製造商所陳述的性能，因此這些測試需執行 100%放電直到電壓截止，而非僅額定容量。其測試方法為以 C/3 放電速率在環境溫度 25°C 下量測電池至截止電壓之容量，連續測試至容量誤差在 2% 以內為準，重複測試 C/2 與 C/1 下放電的容量，及在 45°C，0°C 及 -20°C 不同溫度下放電的容量。

2.4 鋰硫電池

過去數十年來，鋰離子電池的能量密度不斷提高，廣泛應用於智能手機等領域。但鋰離子電池需要笨重的正極（一般由氧化鈷等材料制成）來“收納”鋰離子，限制了電池能量密度的進一步提高。這意味著，對諸如長距離電動汽車等需要更大能量密度的應用來說，鋰離子電池有點力不從心。因此，科學家們將目光投向了鋰離子電池更纖瘦的材質——鋰硫電池身上，後者的正極主要由硫(石油工業廉價的副產品)制成。硫的“體重”僅為鈷的一半，因此，同樣體積的硫收納的鋰離子數為氧化鈷的兩倍，這就使得鋰硫電池的能量密度為鋰離子電池的數倍 [19] 。

人們認為鋰硫電池符合成本效益，是個重要科技，可應用於未來可攜式的電子產品、電能汽車，也可作為值得我們信賴的再生能源之備用儲能系統。由於理論上電化學的高容量， C_{\max} 為 1675 mAh/g 鋰硫電池原則上代表了一個有效率的儲能系統。更重要的是，原料充足及低成本成了鋰硫電池重要的優勢。因此，鋰硫電池成了密集研究的主題，每周都有數篇期刊產出。然而，隨著循環過後明顯的容量減少，

使之無法成為廣泛運用在科技上的電池。

經過循環後容量下降是各種電池為人通病的缺點，尤其是鋰離子電池，已成為廣泛研究的主題，以闡明容量在使用中消逝的各種原因。因此，已推出了許多針對鋰離子電池消逝的容量所做的模型[5e14]。在 Arora 及其他學者的評論中，清楚地描述了許多造成容量下降的原因。鋰離子容量下降的模型聚焦在許多參數上，例如溫度、固體電解質（solid electrolyte interface (SEI)）層的增加、活性物質下降、以及容劑的減少[12]。有關容量減少的類似機制也可能出現在鋰硫電池上。然而，針對鋰硫電池經過幾次沖放循環後消逝的容量，目前還沒有任何的模型能對此量化分析。顯然，鋰硫電池容量的模型備受期盼，因為能夠讓我們量化比較不同的材料及不同化學運作不同。

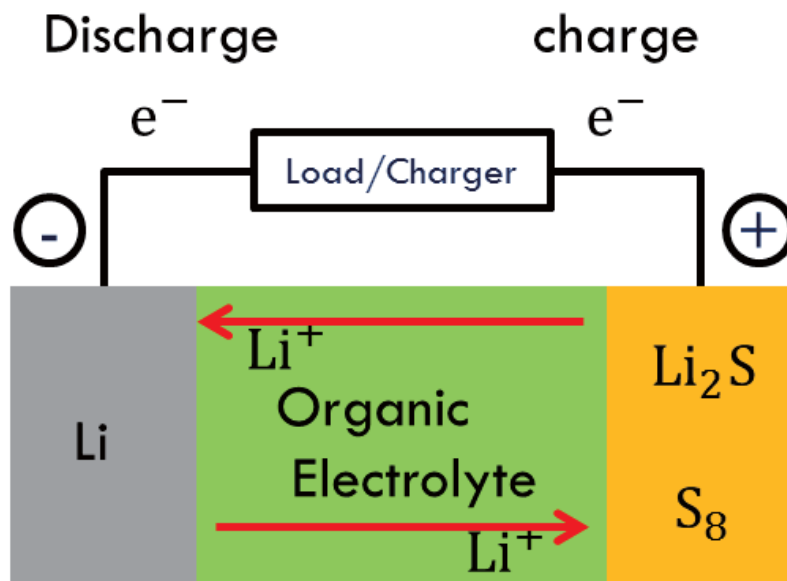


圖 6 鋰硫電池充放電示意圖

2-5 文獻回顧

目前各專家學者在電池的衰退模型分析主要可分為機理模型與外特性模型兩大類[20,21,22]，其主要區別在於，前者著重於對電池內部副反應機制上的研究，包含以 SEI 膜阻探討、離子濃度降低為觀測對象，而後者以實驗規律出發，著重在電池循環過程中表現出來的容量衰退與內阻的形成。

在機理模型的部分，其優點為原理清晰，以物理特性探討的過程可以全面了解電池的衰退機制。文獻[23]根據正負極衰退機制，從循環過程中的鋰離子損失、電池內部材料腐蝕等原理為基礎，建立了電池 SEI 膜阻增加模型、循環衰退後的端電壓模型，然而由於鋰離子電池詳細的衰退機制相當複雜，較難準確掌握模型的參數，常常影響模型估計精確度且運算量龐大，因此一般不用於電池管理系統中。反之，外特性模型的運算上較為簡單，且對於電池容量衰退以及內阻增加等外在特性等觀測對象之預測上較為方便，目前已有較多文獻提及，其中以 Arrhenius 模型為基礎的探討較為常見，如下文所述。

Toshiba 的手冊中提出了其鈷酸鋰電池的儲存壽命模型，電池容量損失率為[5]：

$$Q_{loss} = 1.544 \times 10^7 \exp\left(\frac{-40498}{8.3143T}\right)t \quad (2.4)$$

其中， T 為絕對溫度； t 表示儲存時間，單位為月。式(2.2)中可看出活化能大小約為 40498(J/mol)，表示出電池在衰退過程中的一項化學反應指標。

Ira Bloom 等學者[24]進行了在不同環境溫度下電池衰退率的實驗與分析，驗證了以溫度為加速應力的電池衰退模型，討論了電池性能保持率隨著循環時間與環境溫度的關係：

$$C_{loss} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)t^z \quad (2.5)$$

其中， C_{loss} 為面積比阻抗(area specific impedance,ASI)或者是能量，單位為 Ω 和 Watt； A 為擬合常數； E_a 為活化能，單位為焦耳； R 為氣體常數， t 為使用壽命，單

位為小時； Z 為時間的次方項，在一般的情況下可取為 $1/2$ 。 A 、 E_a/R 、 Z 皆可通過實驗數據擬合而得。

John Wang 等學者[25]基於 Ira Bloom 等人的研究，提出了以 Ah-throughput 為變數的雙因素模型，將放電深度乘以額定電容再乘入原有的時間項，得到了以溫度和放電量為加速應力的電池壽命模型，並達到在 20% 以內的預測誤差，容量損失率為：

$$Q_{loss} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot (A_h)^z \quad (2.6)$$

其中， A_h 為在每個放電循環下電池所放出的電量大小，其餘參數皆與式(2.4)相同。

Toshio Matsushima 等學者[25]研究了大型鋰電池的性能衰退，同樣發現容量的衰退與時間呈 $1/2$ 之次方關係：

$$Q_{loss} = K_f \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

其中， K_f 為係數，服從 Arrhenius 定律。

以 Arrhenius 模型為基礎，Huolin Li 等學者[26]根據鈷酸鋰電池之壽命循環實驗，提出了以下 Arrhenius 擴展模型：

$$Q_{loss} = (ae^{\alpha/T} + bI^\beta + c)n_c^{(le^{\lambda/T} + ml^\eta + f)} \quad (2.8)$$

其中， n_c 為充放電循環次數； I 為放電電流大小，單位為安培； a 、 b 、 c 、 l 、 m 、 f 、 α 、 β 、 λ 、 η 均為參數，可通過實驗數據擬合而得。

2-6 小結

在進行文獻搜尋後，可以發現目前已經有許多研究者針對電池衰退機制進行相當多研究，並提出各式各樣的模型進行分析。但是目前衰退模型大都需要輔佐大量的實驗，並建立許多實驗數據，因此在大量繁瑣的計算輔以複雜的演算法各篇文獻當中專注於各自研究的部分，無法做出通盤的比較。故本研究希望可以針對這些問題進行探討，建立一套不需要繁瑣工作，便可以清楚地描述出各類別鋰電池循環壽命以及各式參數，以方便進行比較。對於廠商與使用者來說，這些可能都會在進行實際應用時大幅時間、成本以及理解上的複雜度。



第三章、可靠度與馬可夫過程概論

在本章第一節將詳細介紹本研究所使用的可靠度相關應用理論，包含了可靠度的基本定義、隨機變數、系統可靠度等理論。第二節則是探討馬可夫過程相關性質，包含其基本架構、理論推導，以及吸收狀態等特殊性質。

3.1 可靠度相關理論

可靠性的定義：根據國家標準 GB-6583 的規定，產品的可靠性是指：產品在規定的條件下、在規定的時間內完成規定的功能的能力。

一般所說的“可靠性”指的是“可信賴的”或“可信任的”。一臺儀器設備，當人們要求它工作時，它就能工作，則說它是可靠的；而當人們要求它工作時，它有時工作，有時不工作，則稱它是不可靠的。對產品而言，可靠性越高就越好。可靠性高的產品，可以長時間正常工作（這正是所有消費者需要得到的）；從專業角度來說，就是產品的可靠性越高，產品可以無故障工作的時間就越長。簡單的說，狹義的“可靠性”是產品在使用期間沒有發生故障的性質。例如一次性注射器，在使用的時間內沒有發生故障，就認為是可靠的；再如某些一旦發生故障就不能再次使用的產品，日光燈管就是這類型的產品，一般損壞了只能更換新的。

從廣義上所定義的“可靠性”是指使用者對產品的滿意程度或對企業的信賴程度。而這種滿意程度或信賴程度是從主觀上來判定的。為了對產品可靠性做出具體和定量的判斷，可將產品可靠性可以定義為在規定的條件下和規定的時間內，元器件（產品）、設備或者系統穩定完成功能的程度或性質。例如，汽車在使用過程中，當某個零件發生了故障，經過修理後仍然能夠繼續駕駛。

產品實際使用的可靠性叫做工作可靠性。工作可靠性又可分為固有可靠性和使用可靠性。固有可靠性是產品設計製造者必須確立的可靠性，即按照可靠性規劃，從原材料和零部件的選用，經過設計、製造、試驗，直到產品出產的各個階段所確立

的可靠性。使用可靠性是指已生產的產品，經過包裝、運輸、儲存、安裝、使用、維修等因素影響的可靠性。

可靠度評估是近幾十年來興起的一門工程技術，其源起於 1940 年第二次世界大戰期間德國進行火箭失誤及安全性的研究。不久後，美軍針對高故障率的戰機電子設備，展開了有系統地可靠度研究，並發現了故障主因來自於真空管，並針對真空管的失效原因，如電氣、機械等特性妥善改進，同時亦考量整個裝備系統整合的問題。最終事實證明，經過了改善，真空管的故障率明顯減少。這是工程史上一項重要的成就，過去人們期望用各種方式維護或改善產品品質，但往往落入被動改善的窠臼，使得產品無法發揮原有預期之性能。其原因來自於設計者忽略了人為操作、環境因子，產品老化等外在因素的影響，即便知道，亦缺乏統計理論驗證這些因素與故障之間的關係。當科學家及工程師們領悟到可靠度理論竟足以對現代工業產生莫大影響，爭相研究下，可靠度工程遂成為一門新興的學問，此後可靠度研究領域延伸至電子產品、機械構件、操作軟體、經濟學，甚至包含上述之大型複雜系統，足以了解可靠度之重要性。

3.2 可靠度簡介

可靠度乃使用者對產品信賴的量化能力，根據其需求不同，量化指標可能為機率、使用時間、使用次數等等。完整的可靠度定義，應該含四項條件[27]

1. 失效的描述：失效即產品未能發揮預定機能之狀態。可分為故障、不穩定或功衰退。
2. 期望的壽命：界定可靠度必須先確定產品期望的時間，若使用時間超過產品的用壽命期 (Useful life period)，則可靠度的要求便無意義可言。
3. 環境的影響：任何產品在使用過程中都不斷受到內外環境影響，常見的有電壓電流、溫度、應力、濕度、酸鹼性等等，因此設計產品時，根據使用條件降低環境影響因素，亦或是強化產品在特定環境下之耐受性，都有助於有效提高可靠度。
4. 機率的分布：可靠度架構是以機率統計為其核心概念，因此將抽象模糊的可靠

度以清晰的機率值表示，可以明確作為工程設計上的參考。



3.3 可靠度數學模型概論

計時型產品常用可靠度函數來表示之[28]，其數學型式如下

$$R(t) = \Pr\{T \geq t\} \quad (3.1)$$

其代表意義為「在時間 t 內，系統或元件能夠正常工作的機率」，其中 T 為隨機變數，表示系統或元件正常工作的總時間，換言之，可以視為系統或元件之壽命。可靠度函數具備以下三種特性：

1. $R(0) = 1$ ，在 $t = 0$ 時，其可靠度為 1
2. $\lim_{x \rightarrow \infty} R(t) = 0$ ，在時間趨近於無窮大時，其可靠度為 0
3. $1 \geq R(t) \geq 0$ ，其可靠度值介於 0 到 1 之間。

因實驗數據可能為連續型或離散型資料，難以界定所有事件之機率值，故採用 Kolmogorov 機率公設來規範機率函數，其中 $(P, \mathfrak{F}, \Omega)$ 為一機率空間 (Probability Space)，並滿足下列條件

$$P(A) \geq 0, A \in \mathfrak{F} \quad (3.2)$$

$$P(\Omega) = 1 \quad (3.3)$$

$$\forall A_i \in \mathfrak{F}; \text{ and } A_i \cap A_j = \phi, \forall i \neq j \Rightarrow P\left(\bigcup_{i=1}^n A_i\right) = \sum_{i=1}^n P(A_i) \quad (3.4)$$

一般樣本空間 Ω 十分複雜，故常將 Ω 投影到集合 x 簡化之。定義 X 為 Ω 上的隨機變數。若函數 $X: \Omega \rightarrow R$ 滿足下列條件

$$\forall X \in R, \{\omega \mid X(\omega) \leq x\} \in \mathfrak{F} \quad (3.5)$$

若 $X(\Omega)$ 為一可數集合 (Countable Set)，則稱 X 為離散 (Discrete) 隨機變數。令 x ，則稱 $p(x)$ 為 X 之機率質量函數 (Probability Mass Function, PMF)；並滿足以下條件

$$p(x) = P(\{\omega \mid X(\omega) = x\}) \quad (3.6)$$

$$p(x) \geq 0, \forall x = 0, 1, 2, \dots \quad (3.7)$$

$$\sum_{x=0}^{\infty} p(x) = 1 \quad (3.8)$$

此外，離散隨機變數 X 之期望值 (μ) 與變異數 (σ^2) 定義如下

$$\mu = E(X) = \sum_{i=1}^n x_i \cdot p(x_i) \quad (3.9)$$

$$\sigma^2 = Var(X) = \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \cdot p(x_i) \quad (3.10)$$

$X(\Omega)$ 為一不可數集合 (Uncountable Set)，則稱 X 為連續 (Continuous) 隨機變數。令，則稱 $F(x)$ 為 X 之累積分配函數 (Cumulative Distribution Function, CDF)。再對 $F(x)$ 微分，即可得

$$F(x) = P\{X \leq x\} \quad (3.11)$$

$$f(x) = \frac{d}{dx}\{F(x)\} \quad (3.12)$$

則 $f(x)$ 稱為 X 之機率密度函數 (Probability Density Function, PDF)，且 PDF 滿足以下條件：

$$f(x) \geq 0, \quad -\infty < x < \infty \quad (3.13)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad (3.14)$$

此外，連續隨機變數 X 之期望值與變異數分別定義如下

$$\mu = E(X) = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot f(x) dx \quad (3.15)$$

$$\sigma^2 = Var(X) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^2 \cdot f(x) dx \quad (3.16)$$



在此特別介紹幾種連續性分配中重要的分配：



1. 常態分配 (Normal Distribution)：又稱作高斯分配 (Gaussian Distribution)，許多統計推論常假定母體為常態分配，其機率密度函數與累積分布函數為，若

$$PDF = f(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right)e^{-\left[\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]}, \quad (-\infty < x < \infty) \quad (3.17)$$

$$CDF = F(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\right)\int_{-\infty}^x e^{-\left[\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]} dt = \Phi\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right) \quad (3.18)$$

$\mu=0$ 且 $\sigma^2=1$ ，則稱作標準常態分配。

2. 指數分配 (Exponential Distribution)：指數分配常用於固定失效率的產品壽命分布，也就是產品失效主要是隨機意外因素，而與老化無關，其機率密度函數與累積分布函數為

$$PDF = f(t) = \lambda e^{-\lambda t} \quad (0 \leq t < \infty) \quad (3.19)$$

$$CDF = F(t) = \int_0^t \lambda e^{-\lambda u} du = 1 - e^{-\lambda t} \quad (3.20)$$

3. 韋伯分配 (Weibull Distribution)：韋伯分配常應用於電子、機械等工程相關失效時間的模式。有一、二、三種參數，包含了形狀參數 (Shape Parameter)、尺度參數 (Scale Parameter)、門檻參數 (Threshold Parameter)，其中形狀參數是最重要的參數，它決定了密度曲線的基本形狀，選用適當的形狀參數甚至可以近似於指數分布、常態分佈等其他密度曲線；尺度參數決定了函數圖形的大小，在不影響形狀的情況下放大或縮小，同時也決定了特徵壽命 (Characteristic Life)；門檻參數是指分布和 0 之間的相差位移，所有數據都必須大於門檻值，對於密度曲線函數而言，門檻參數可控制其水平位置。隨著三種參數的任意變換，韋伯分布可適用於多種的故

障模式，其機率密度函數為與累積分布函數為



$$PDF = f(x) = \frac{\beta}{\alpha} \left(\frac{x-\theta}{\alpha}\right)^{\beta-1} e^{-\left(\frac{x-\theta}{\alpha}\right)^\beta}, (x > 0) \quad (3.21)$$

$$CDF = F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x-\theta}{\alpha}\right)^\beta} \quad (3.22)$$

其中 α 為形狀參數； β 為尺度參數； θ 為門檻參數

4. 對數分配 (Logarithmic Distribution)：對數分配在工程上常使用對數常態分配 (Lognormal Distribution) 以及對數-位置-尺度分配 (Log-Location-Scale Distribution) 兩種。若隨機變數 X 取對數後服從一常態分配，則稱此分配為對數常態分配，其機率密度函數與累積分布函數為

$$PDF = f(x) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x}\right) e^{-\left[\frac{(\ln x - u)^2}{2\sigma^2}\right]} \quad (3.23)$$

$$CDF = F(x) = \Phi\left[\frac{(\ln x - u)}{\sigma}\right] \quad (3.24)$$

$\log T = u + \sigma\varepsilon$ 至於對數-位置-尺度分配是由 Lawless 在 2003 所提出的，其定義如下，若假設產品壽命 T 之機率分配滿足

$$(3.25)$$

則稱此分配為對數-位置-尺度分配，同時該分配滿足以下定理若 $PDF = f(x)$ 且 $Y = g(X)$ ，其中 g 為單調函數 (Monotone function)，則

$$PDF = g(y) = f(g^{-1}(y)) \left| \frac{d}{dy} g^{-1}(y) \right| \quad (3.26)$$

依此定理，可得下列結果：

- i. 若 $y = \left(\frac{T}{\alpha}\right)^\beta$ 為雙參數 Gamma 分配，則 T 為三參數 Gamma 分配
- ii. 若 $\frac{\ln T - u}{\sigma}$ 為標準常態分配，則 T 為對數常態分配



3.4 系統可靠度

產品系統是由內部各零組件依據特定方式組合而成，各部件相互配合運作以完成預期功能之綜合體，其可靠度取決於零組件以及組合方式之可靠度。建構系統可靠度時一般遵循以下基本假設

1. 系統與各部件之狀態僅有正常或失效兩類。
2. 各部件之正常或失效狀態是彼此獨立的。

3.5 馬可夫過程簡介

馬可夫過程的概念是由俄國數學家 Andrey Markov 自 1906 年提出，在 1936 年經由俄國數學家 Kolmogorov 推廣後，廣泛運用在許多領域上。其意義是在狀態空間中，從某一狀態轉移到另一狀態的一個數學系統。它是一個隨機過程，且不具有記憶性質，也就是說，下一個狀態僅依賴於當前狀態，而與之前過程無關，此一僅有相鄰區間會互相影響之性質便稱作馬可夫性質 (Markov Property)，其關係可用下列公式表達[29]

$$\Pr\{X_{n+1} = j | X_n = i, X_{n-1} = i_{n-1}, \dots, X_1 = i_1, X_0 = i_0\} = P_{ij} \quad (3.32)$$

其中 X_0, X_1, \dots, X_{n+1} 代表狀態隨機變數， i_0, i_1, \dots, i_{n+1} 代表各階段的狀態，而 P_{ij} 即代表當前狀態為 i ，接下來狀態變成 j 的轉移機率，因此 P_{ij} 又稱作轉移矩陣 (Transition Matrix)，將 P_{ij} 寫成矩陣型式可得

$$\tilde{P}_{ij} = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \cdots & P_{1k} \\ P_{21} & P_{22} & \cdots & P_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{k1} & P_{k2} & \cdots & P_{kk} \end{bmatrix} \quad (3.33)$$

k 是所有狀態的可能數。另外，矩陣中每一列都可視為一列向量 \mathbf{u} ，每一列列向量均為機率向量，並具有下列性質

$$\begin{cases} u_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, k \\ \sum u_i = 1 \end{cases} \quad (3.34)$$



根據式 (3.26) ，可利用 Chapman-Kolmogorov equation 得到關係式：

$$\tilde{p}^{m+n} = \tilde{p}^m \cdot \tilde{p}^n \quad (3.35)$$

\tilde{p}^m 為經過 m 步狀態之轉移矩陣， \tilde{p}^n 為再經過 n 步狀態之轉移矩陣，由此公式可知，

各狀態之轉移機率具有乘冪累積之性質。 根據此性質，可推導出

$$\mathbf{X}_i \mathbf{P}_{ij}^n = \mathbf{X}_j \quad (3.36)$$

其中 \mathbf{X}_i 為一列向量，稱為初始狀態向量 (Initial State Vector) ，向量中每一元素代表各狀態發生之機率值；而 \mathbf{X}_j 為一行向量，其意義為經過 n 次轉移 \mathbf{P}_{ij} 後所得之各狀態機率值。

3.6 馬可夫模型之特殊性質

令 \tilde{p} 為正規馬可夫過程之轉換矩陣，則當 n 夠大時，矩陣 \tilde{p}^n 將趨近於一個固定矩陣

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{p}^n = \mathbf{T} \quad (3.37)$$

此時矩陣 \mathbf{T} 之每一列均相等，且等於一個機率向量 \mathbf{t} ，此一機率向量，稱作馬可夫過程的穩定分配 (Stationary Distribution)。此外，在馬可夫過程中，當事件一旦進入某種狀態後，便會停駐在該狀態內，且不再變動，則稱此一狀態為吸收狀態 (Absorbing State)。若馬可夫過程具有以下兩種特性：

1. 至少存在一種吸收狀態。
2. 事件在任何非吸收狀態，經過有限期之後，都會達到吸收狀態。

則該馬可夫過程又稱作吸收馬可夫過程 (Absorbing Markov Process)。而在馬可夫初始狀態向量中，若機率太低或其他因素欲省略某些狀態，則可以用其他狀態吸收之。



第四章、馬可夫過程模型建構



電池原理與馬可夫過程均在前章作了詳盡的介紹，欲建構電池動態放電模型尚需透過馬可夫過程建立模型做進一步的比較分析，同時也必須對馬可夫過程中各個狀態與機率做出明確定義。在鋰硫電池中，每次的充放電單獨離子皆隸屬於狀態空間之中，並且於充放電過程中符合狀態之間轉換之隨機過程，因此本論文模型是基於馬可夫過程[28] (Markov process) 所延伸建構而成，馬可夫過程根據鋰硫電池結構，描述電池在經歷每一次充放電循環後，電容量變化。這項理論廣泛的運用在結構生物學的模式，可用來優化裝置及電動車的能源管理，或是用以解決能源供應中的優化問題，先前也用來描述電池在裝置及電動車中，執行能源管理優化時遇到的衰退過程。這些模型典型地先假定了特定的化學系統，而衰退的模型就是基於此假設[29,30]。

本章分為三個部分，第一部分，為針對鋰硫電池之文獻定義出馬可夫模形狀態，再者定義各個狀態之間的轉移機率；第二部分，藉由模型建構狀態以及轉移機率以建構馬可夫過程一階轉移矩陣，並定義各狀態之初始機率，計算出每一次充放電後剩餘之電容量。第三部分，由於馬可夫過程含有不確定性，推算出每一次充放電後的不確定性變化。

4.1 馬可夫模型建構

本論文所探討之馬可夫過程模型可參照圖 8，包含四種狀態屬於三個屬性。首先，將兩種活躍狀態定義成較為穩定的 Active1(S_{a1})狀態以及較不穩定的 Active2(S_{a2})狀態，在此狀態下鋰離子易發生充放電外之化學變化造成沉澱，兩種活躍狀態都將對電池電容量產生貢獻；其次定義不活躍狀態 Inactive(S_i)，在此狀態下經由充放電循環過程會逐漸激活轉變成較為穩定的 Active1(S_{a1})；最後定義死亡狀態 Dead(S_d)，此狀態為吸收狀態來表示鋰離子已無法轉變回活躍狀態。定義 X 為狀態之變數，且 $x(n)$ 表示在第 n 次充放電後鋰離子所在之狀態，於四種狀態中的轉移機率則分別表示為

$$\begin{aligned}
 P(x(n+1)=d \mid x(n)=a1) &= P_{a1 \rightarrow d} \\
 P(x(n+1)=a1 \mid x(n)=a1) &= P_{a1 \rightarrow a1} = 1 - P_{a1 \rightarrow d} \\
 P(x(n+1)=d \mid x(n)=a2) &= P_{a2 \rightarrow d} \\
 P(x(n+1)=a1 \mid x(n)=a1) &= P_{a1 \rightarrow a1} = 1 - P_{a1 \rightarrow d} \\
 P(x(n+1)=a1 \mid x(n)=i) &= P_{i \rightarrow a1} \\
 P(x(n+1)=i \mid x(n)=i) &= P_{i \rightarrow i} = 1 - P_{i \rightarrow a1} \\
 P(x(n+1)=d \mid x(n)=d) &= 1
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

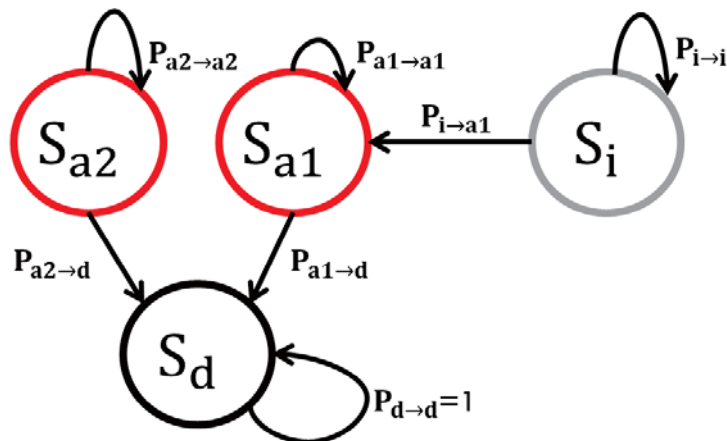


圖 7 馬可夫過程模型示意圖



4.2 轉移矩陣與應用

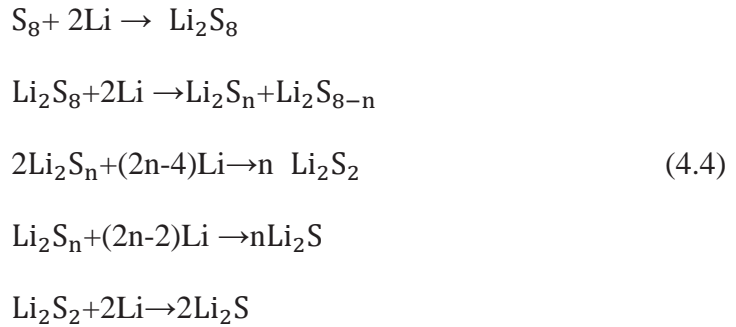
依據 4.1 所述之模型以及轉移機率我們可以得以下矩陣

$$\mathbf{P} = \begin{matrix} S_{a1} \\ S_{a2} \\ S_i \\ S_d \end{matrix} \begin{bmatrix} P_{a1 \rightarrow a1} & 0 & 0 & P_{a1 \rightarrow d} \\ 0 & P_{a2 \rightarrow a2} & 0 & P_{a2 \rightarrow d} \\ P_{i \rightarrow a1} & 0 & P_{i \rightarrow i} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

並且定義在 S_{a1}, S_{a2}, S_i, S_d 的初始機率分別為 $f_{a1}(0), f_{a2}(0), f_i(0), f_d(0)$ 則經過 n 次充放電循環後於各個狀態之機率將為 $f_{a1}(n), f_{a2}(n), f_i(n), f_d(n)$ ，如下表示

$$\begin{bmatrix} f_{a1}(n) \\ f_{a2}(n) \\ f_i(n) \\ f_d(n) \end{bmatrix} = P^n \begin{bmatrix} f_{a1}(0) \\ f_{a2}(0) \\ f_i(0) \\ f_d(0) \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

定義每個鋰離子是否可以成功轉換為電容設為變數 C ， $c_k(n)$ 為第 k 個鋰離子經過 n



次的充放電循環後依然為活躍狀態的期望值 ($0 < C_k < 1$)，其中 $1 \leq k \leq \max$ ， \max 為鋰硫電池內可含有鋰離子數之最大值。經過 n 次充放電後是否為活躍可以將此定義為該鋰離子是否有參與式之反應。意即停留在狀態 S_{a1} 與 S_{a2} 的機率，即 $f_{a1}(n) + f_{a2}(n)$ ，則 $f_{a1}(n) + f_{a2}(n)$ 可表示為 以下三類別機率之加總

1. 起始時在 S_{a1} ，經過 n 次循環後仍在 S_{a1} 之機率，即為 $f_{a1}(0) P_{a1 \rightarrow a1}^n$
2. 起始時在 S_{a2} ，經過 n 次循環後仍在 S_{a2} 之機率，即為 $f_{a2}(0) P_{a2 \rightarrow a2}^n$

3. 起始時在 S_i ，經過 n 次循環後到達 S_{a1} 且留在 S_{a1} 之機率，即為

$$f_i(0)P_{i \rightarrow a1}^n = \frac{f_{a1}(0)P_{a1 \rightarrow d}}{P_{s \rightarrow a1} - P_{a1 \rightarrow d}} ((P_{a1 \rightarrow a1})^n - (P_{i \rightarrow i})^n) \quad (4.5)$$

故可得出式

$$\begin{aligned} C_k(n) &= f_{a1}(n) + f_{a2}(n) = f_{a1}(0)P_{a1 \rightarrow a1}^n + f_{a2}(0)P_{a2 \rightarrow a2}^n + f_i(0)P_{i \rightarrow a1}^n \\ &= f_{a1}(0)P_{a1 \rightarrow a1}^n + f_{a2}(0)P_{a2 \rightarrow a2}^n + \frac{f_{a1}(0)P_{a1 \rightarrow d}}{P_{s \rightarrow a1} - P_{a1 \rightarrow d}} ((1 - P_{a1 \rightarrow d})^n - (1 - P_{i \rightarrow a1})^n) \end{aligned} \quad (4.6)$$

並定義 $C_{System}(n)$ 為經過 n 次充放電後目前的電池總電容量則，且假設 C_1, C_2, \dots, C_{max} 為獨立且來自於相同之母體，則

$$\begin{aligned} C_{System}(n) &= C_1(n) + C_2(n) + C_3(n) + \dots + C_{max}(n) \\ &= \max(f_{na1} + f_{na2}) \\ &= \max[f_{0a1}(P_{a1 \rightarrow a1})^n + f_{0a2}(P_{a2 \rightarrow a2})^n + \frac{f_{0a1}P_{a1 \rightarrow d}}{P_{s \rightarrow a1} - P_{a1 \rightarrow d}} ((1 - P_{a1 \rightarrow d})^n - (1 - P_{i \rightarrow ai})^n)] \end{aligned} \quad (4.7)$$

4.3 電容量平均之不確定性

由於馬可夫過程具有不確定性，欲推算出每一次充放電後的不確定性變化，需要知道每次充放電後的 $E[C_{System}(n)]$ 以及 $Var[C_{System}(n)]$ 。定義 $x=a1$ 以及 $x=a2$ 為成功轉換為電容，且 $x=i$ 以及 $x=d$ 為失敗轉換為電容，則變數 x 符合白努力分配，應用中央極限定理概念，當循環次數 n 固定時，假設變數 $C_1, C_2, C_3, \dots, C_{max}$ 均為互相獨立，則 $C_{System}(n) = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_{max}$ 且因 $max \gg 30$ ，因此變數 $C_{System}(n)$ 會趨近於常態分佈。

$$E[C_{System}(n)] = \max [f_{na1} + f_{na2}] \quad (4.8)$$

$$Var[C_{System}(n)] = \max [f_{na1} + f_{na2}] [1 - (f_{na1} + f_{na2})] \quad (4.9)$$



第五章、各類別鋰硫電池特性探討

此章節將描述各種不同的正極物質，在本論文所建立之統一架構下，以馬可夫模型來描述的衰退性質。此模型中的參數可以連結到已知的物理化學衰退過程，以及物質的性質，故此章目的在於提供一個可以提供各類別電池特性的量化工具，評估各種不同的設計抉擇。

5.1 馬可夫模型參數模擬

在此馬可夫模型之中，共有六個主要變數包含： $f_{a1}(0)$, $f_{a2}(0)$, $f_d(0)$, $P_{a1 \rightarrow d}$, $P_{a2 \rightarrow d}$, $P_{i \rightarrow a1}$ ，其餘變數皆可藉由此六變數推倒而得。參照各篇文獻[32,33,34]實驗數據，設定溫度為 25°C 且電流量頻率為 0.5C 之下，取得其充放電次數 $n=1$ 至 $n=300$ 預測數據或是實驗數據，藉由統計軟體 SPSS 參數模擬則可以得出以下之模擬數據，藉此來描述各個鋰硫電池在此馬可夫模型之中。此模擬方法所得之參數與 Sebastian Risse 於 2015 年提出的研究[31]十分相似，因此本論文所使用之參數 $f_{a1}(0)$, $f_{a2}(0)$, $f_d(0)$, $P_{a1 \rightarrow d}$, $P_{a2 \rightarrow d}$, $P_{i \rightarrow a1}$ 參閱文獻之數據強化模擬的精準度，各類別鋰硫電池之參數如表 2。

表 2 各類別鋰硫電池參數比較

Battery Category	$f_{a1}(0)$	$f_{a2}(0)$	$f_i(0)$	$f_d(0)$	$P_{a1 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{a2 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{i \rightarrow a1}[10^{-3}]$
一般(LS)	0.42	0.20	0	0.38	2.61	35.6	0
石墨骨架(Co)	0.57	0.11	0	0.32	1.01	60.0	0
氧化鈦(TiO ₂)	0.48	0	0.02	0.50	2.70	0	553
鎳基板(Ni)	0.33	0.49	0.18	0	1.18	733	312

註 1： $f_{a1}(0)$ 下的四組數字分別表示四種類別電池於穩定的活躍狀態 S_{a1} 初始機率。

同理 $f_{a2}(0), f_i(0), f_d(0)$ 則表示各自狀態下四種類別電池支初始機率。

註 2： $P_{a1 \rightarrow d}[10^{-3}]$ 下的四組數字分別表示四種類別電池由穩定的活躍狀態 S_{a1} 轉移至死亡狀態 S_d 的轉移機率。同理 $P_{a2 \rightarrow d}[10^{-3}], P_{i \rightarrow a1}[10^{-3}]$ 亦表示不同狀態間的轉移機率。



5.2 電池電容量下降曲線與變異數分析

經由 C# 撰寫程式(程式碼可參照附錄 1)，以矩陣相乘方式計算出馬可夫轉移機率，則可以得到 $P_{a1 \rightarrow a1}^n, P_{a2 \rightarrow a2}^n, P_{i \rightarrow a1}^n$ 等轉移機率，經由式 4.7 可以計算出 $C_{System}(n)$ ，即為鋰硫電池在不同充放電次數 n 下所剩餘之電容量，圖 8 為四種鋰硫電池經由馬可夫過程計算後電容量的下降曲線。在 5.2 中我們會闡述不同類別鋰硫電池電容量下降曲線以及與參數所代表之意涵。

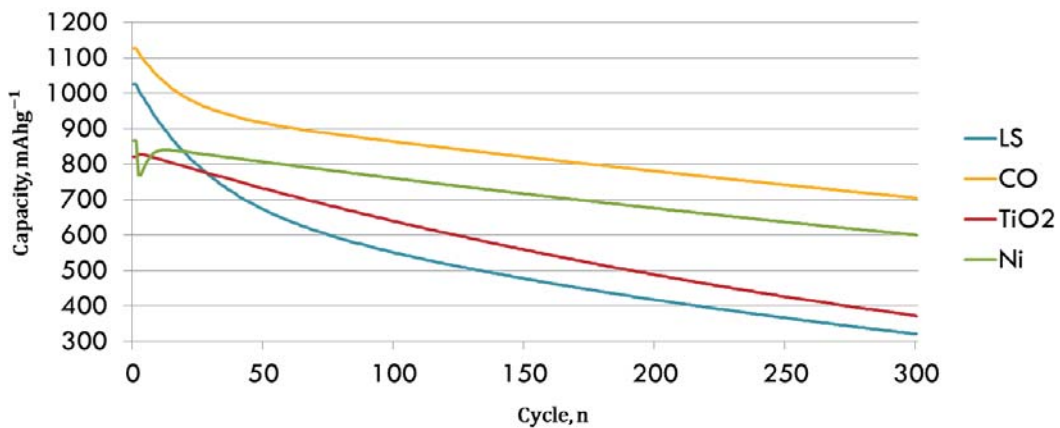


圖 8 各類別鋰硫電容量下降曲線比較

5.2.1 鋰硫電池(LS)充放電之衰退曲線

基於表 3 之參數，圖 9 左圖為經由程式模擬所得到的電容量下降曲線，圖 9 右圖為原始文獻實驗所得知電容量下降數據[32]，藉由圖 9 比較可得知模擬出參數所製電容量下降曲線與原始實驗數據所得電容量下降曲線相似度非常高；圖 12 為充放電次數 n 與電池變異對應的曲線。

探討其衰退曲線的下陷情形，鋰硫電池(LS)其衰退速度明顯較其它類別電池更

加快速，原因為，鋰硫電池(LS)正極為 100% 硫，而硫的離子導電性和電子導電性都很低，導致電極中硫的電化學性能不佳及利用率低，在循環過程中鋰硫電池(LS)中硫電極的體積形變高達 22% 可能使硫電極內部產生微裂紋這種微裂紋的存在及絕緣相 Li_2S 在裂紋處的生成破壞了電極的整體性，最終加劇鋰硫電池的容量衰退因此不論是 $P_{a1 \rightarrow d}$ 或是 $P_{a2 \rightarrow d}$ 在四種電池之中都偏高。

表 3 鋰硫電池(LS)馬可夫過程參數

Battery Category	$f_{a1}(0)$	$f_{a2}(0)$	$f_i(0)$	$f_d(0)$	$P_{a1 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{a2 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{i \rightarrow a1}[10^{-3}]$
LS	0.42	0.20	0	0.38	2.61	35.6	0

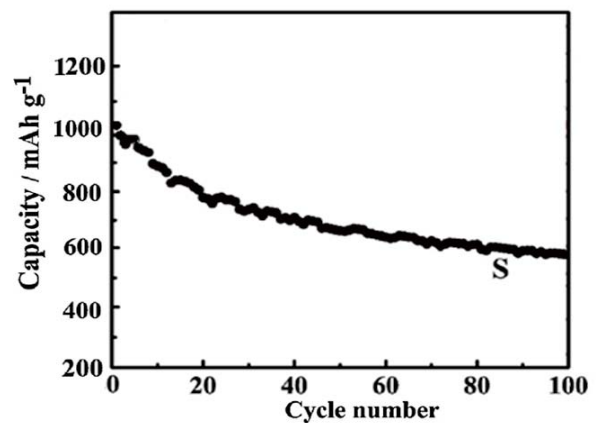
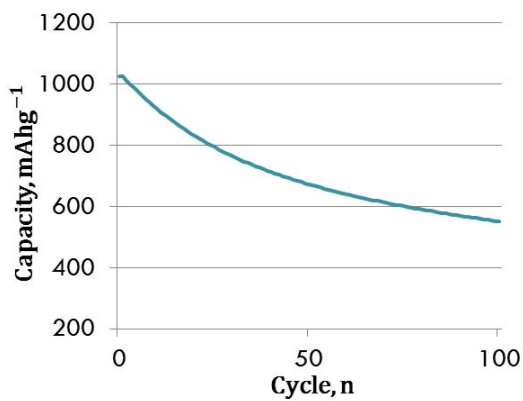


圖 9 鋰硫電池(LS)電容量模擬下降曲線與實驗下降曲線

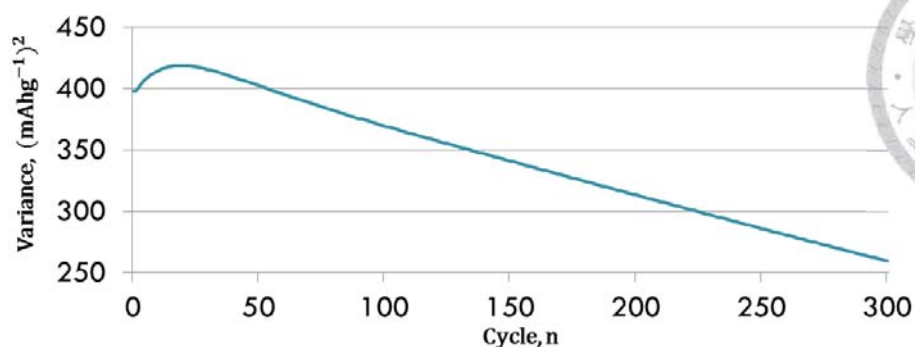


圖 10 鋰硫電池(LS)變異數與通放電次數關係

5.2.2 石墨骨架-鋰硫電池(Co)充放電之衰退曲線

基於表 4 之參數，圖 11 為經由程式模擬所得到充放電次數 n 與容量對應的下降曲線；圖 12 為充放電次數 n 與電池變異對應的曲線。由圖 10 可得知藉由在正極增加石墨骨架讓硫有效固定成功降低不穩定 S_{a2} 狀態初始機率，意即 $f_{a2}(0)$ 大幅的下降。

Sun[32]研究石墨骨架對於鋰硫電池中含硫的正極充放電之影響。在實驗中，硫能成功負載是透過二硫化氫在中孔石墨骨架的催化氧化反應，以及熔融浸漬法。此實驗的改進部分有兩點，首先是充滿氮的石墨骨架，再來是催化氧化反應，也就是能讓硫原子與石墨骨架緊密接合的一層層硫沉積，這讓硫能夠有效率的固定。充滿氮的石墨以及催化氧化反應，這兩個概念讓充放效率有顯著的提升。代表長時間循環性的 $f_{a1}(0)$ ，其量有所增加，而不穩定活躍狀態的 $f_{a2}(0)$ 卻減少， $f_{a2}(0)$ 快速地由活性狀態轉換成閒死狀態。另外，條件的轉換機率 $P_{a1 \rightarrow d}$ ，使穩地活性狀態的時間增長。並沒有觀察到狀態 $f_i(0)$ 產生。

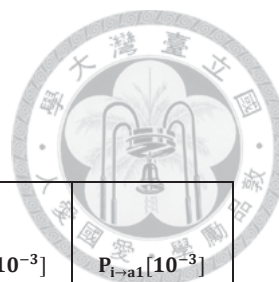


表 4 鋰硫電池(CO)馬可夫過程參數

Battery Category	$f_{a1}(0)$	$f_{a2}(0)$	$f_i(0)$	$f_d(0)$	$P_{a1 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{a2 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{i \rightarrow a1}[10^{-3}]$
CO	0.57	0.11	0	0.32	1.01	60.0	0

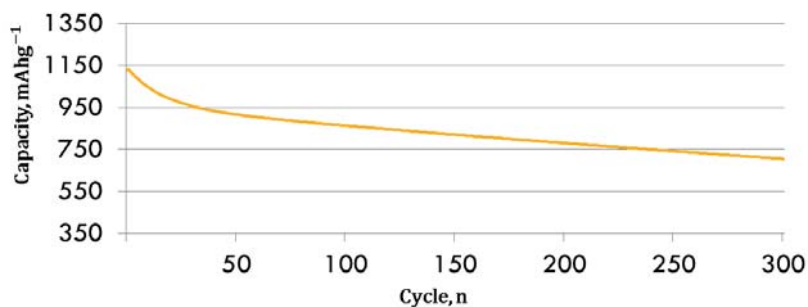


圖 11 鋰硫電池(CO)電容量模擬下降曲線

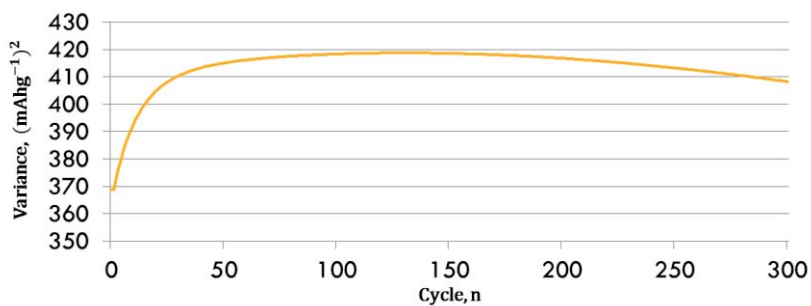


圖 12 鋰硫電池(CO)變異數與通放電次數關係

5.2.3 二氧化鈦-鋰硫電池(TiO_2)充放電之衰退曲線

基於表 5 之參數，圖 13 左圖為經由程式模擬所得到的電容量下降曲線，圖 13 右圖為原始文獻實驗所得知電容量下降數據[33]；圖 14 為充放電次數 n 與電池變異。對應的曲線藉由圖 9 比較可得知模擬出參數所製電容量下降曲線與原始實驗數據所得電容量下降曲線相似度非常高。由圖 13 可得知藉由在正極增加二氧化鈦殼以蛋黃-蛋殼的方式讓硫有效固定成功降低不穩定 S_{a2} 狀態初始機率，意即 $f_{a2}(0)$ 大幅的下降。

Ding[33]採用封裝的硫狀態與二氧化鈦。在研究中將硫浸漬在有孔的二氧化鈦結構中，並與一般的石墨工作電極比較。二氧化鈦的使用，讓我們觀察到活性狀態延遲釋出，導致電容量 $C_{\text{System}}(n)$ 在 $0 < n < 11$ 次循環中增加，以及較高循環次數隨之減少。如先前解釋的，曲線的形狀和狀態 f_i 出現有關。參數意味不穩定活性狀態 f_{a2} 的減弱，也意味穩定活性狀態 f_{a1} 的增加，是由不活躍狀態 f_i 的出現伴隨產生，同時，條件轉換機率 $P_{a1 \rightarrow d}$ 減少。這清楚的表示鋰電池長期的穩定性有所進步。Ding 也表示， Li_xTiO_2 連續的原位生成幫助電荷載子 e^-/Li^+ 的導電。這個機制能夠解釋前幾次循環中容量曲線的上升，也因此代表先前非活性狀態的活化。

二氧化鈦殼的使用，讓穩定活性狀態 f_{a1} 因二氧化鈦。雖然蛋黃-蛋殼方法中 f_{a1} 的值比核殼類以蛋殼方式包覆液態硫而上升，但也因部分空間受二氧化鈦佔據，能與鋰離子反應之硫離子數量因而降低導致 f_d 上升，再者。當結晶形硫轉變成硫化鋰來到約百分之八十的程度時，容量大幅的擴張，針對此現象，所應用的是蛋黃-蛋殼方法。若忽視了膨脹的過程，二氧化鈦的殼可能會因為含硫的核心顆粒而裂開。

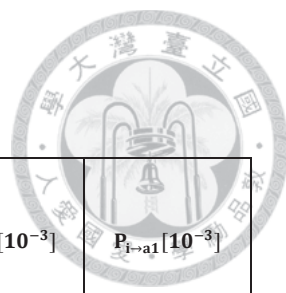


表 5 鋰硫電池(TiO₂)馬可夫過程參數

Battery Category	$f_{a1}(0)$	$f_{a2}(0)$	$f_i(0)$	$f_d(0)$	$P_{a1 \rightarrow d} [10^{-3}]$	$P_{a2 \rightarrow d} [10^{-3}]$	$P_{i \rightarrow a1} [10^{-3}]$
TiO ₂	0.48	0	0.02	0.50	2.70	0	553

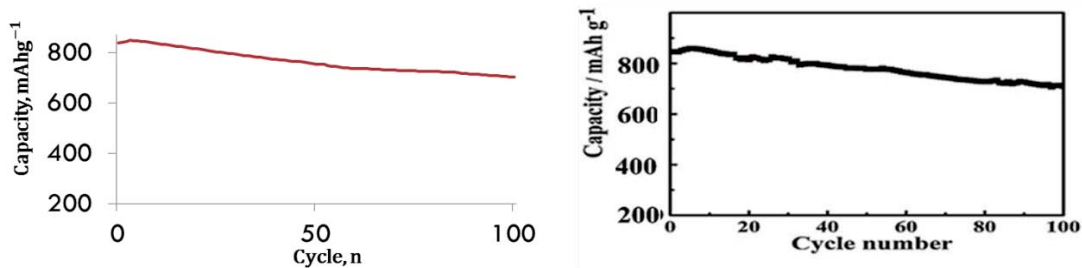


圖 13 鋰硫電(TiO₂)電容量模擬下降曲線與實驗下降曲線

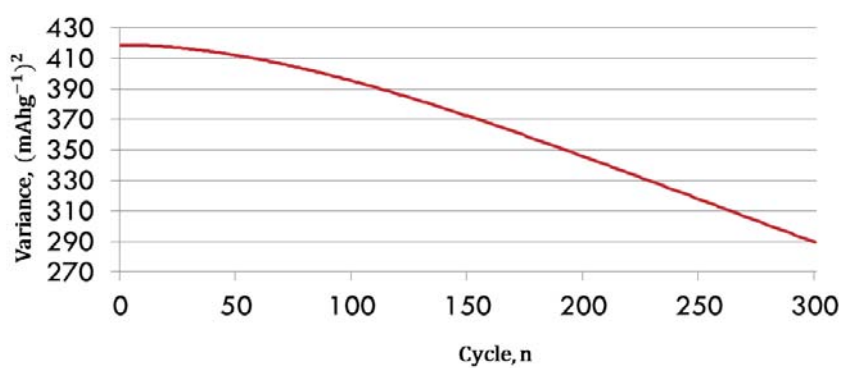


圖 14 鋰硫電池(TiO₂)變異數與通放電次數關係



5.2.4 鎳基板-鋰硫電池(Ni)充放電之衰退曲線

基於表 6 之參數，圖 15 為經由程式模擬所得到充放電次數 n 與容量對應的下降曲線，圖 16 為充放電次數 n 與電池變異對應的曲線。由圖 10 可得知藉由在正極增加採用有孔的泡沫鎳基板雖然並未降低不穩定 S_{a2} 狀態初始機率，但成功降低 S_d 死亡狀態初始機率，並提高 S_i 非活躍狀態的初始機率，因此圖 10 中，於 $n < 25$ 時可以明顯的看出 $C_{System}(n)$ 電容量回升。

Chung and Manthiram[34]採用有孔的泡沫鎳基板，孔徑大概在 100 mm 左右，以達到雙官能 3D 硫鎳泡沫正極。這些特別的正極物質對有著金屬表面的硫擁有很強的化學吸收性，因此能夠成功限制電子內部的多硫化物。另外，泡沫鎳也做為很棒的內部電子傳遞網絡。

60%濃度硫含量的正極，顯現一般石墨正極典型的容量衰退，會先快速下降（不穩定活性狀態 s_{a2} ），接著緩慢衰退（穩定活性狀態 s_{a1} ），由泡沫鎳所製的正極，兩個曲線都有睡眠狀態出現。穩定活性狀態與睡眠狀態的總和（ $fliv1+fs$ ）從 0.38 增加至 0.44 以上，最後至 0.51，正極分別是一般正極、金屬／硫（60 百分濃度）正極，金屬／硫（70 百分濃度）正極。 $k_{liv1} \rightarrow d$ 參數的值改變得更為顯著，代表長期的穩定性。

表 6 鋰硫電池(Ni)馬可夫過程參數

Battery Category	$f_{a1}(0)$	$f_{a2}(0)$	$f_i(0)$	$f_d(0)$	$P_{a1 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{a2 \rightarrow d}[10^{-3}]$	$P_{i \rightarrow a1}[10^{-3}]$
Ni	0.33	0.49	0.18	0	1.18	733	312

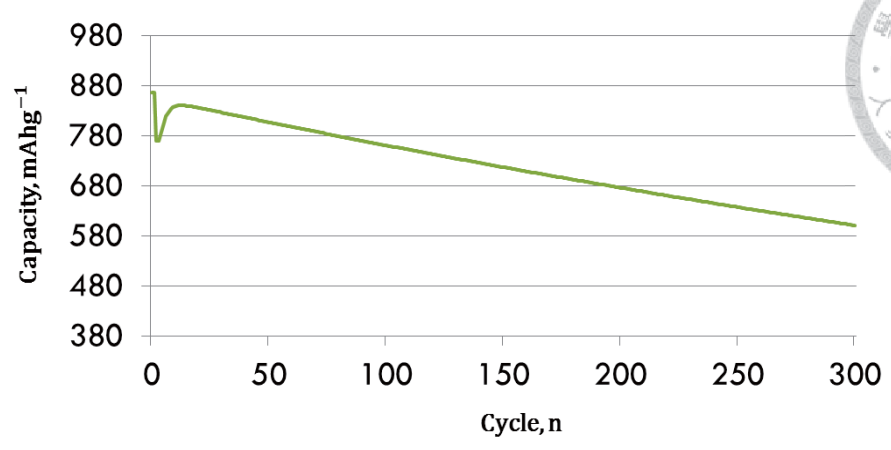


圖 15 鋰硫電池(Ni)電容量模擬下降曲線

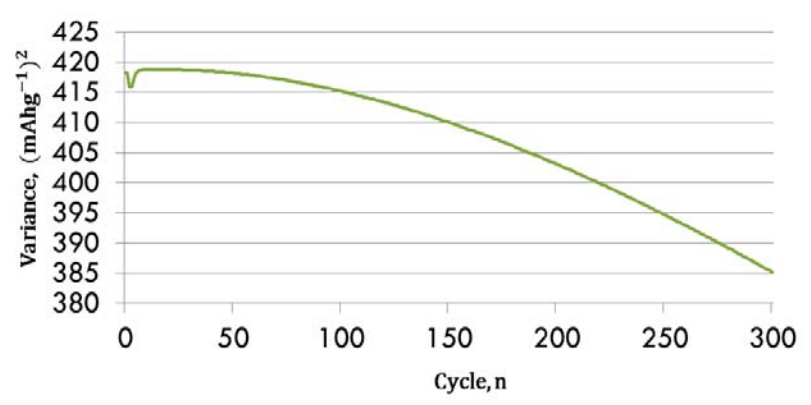


圖 16 鋰硫電池(Ni)變異數與通放電次數關係



第六章、各類別鋰硫電池可靠度分析

本章節藉由第五章馬可夫模型所得到的鋰硫電池電容量、變異數與充放電次數(n)之間的關係，延伸探討當充放電次數(n)固定與定義失效程度下，各類別電池的可靠度變化，來評估各種不同的材質抉擇與不同失效程度定義間關係是如何影響電池可靠度。6.1 節介紹如何在此研究之中，如何定義可靠度，以及其計算方式；6.2 節至 6.4 節探討在固定不同失效臨界值下各類別鋰硫電池可靠度變化；6.5 節探討在相同鋰硫電池中，不同失效臨界值下可靠度變化。

6.1 概念介紹與可靠度定義

State Of Health(SOH) 電池健康狀態指的是與全新電池相比較下，其特定之性能狀態的量測準則，在充放電次數(n)固定下根據式 2.2 可得

$$SOH(n) = \frac{C_{system}(n)}{C_{max}} \times 100\% \quad (6.1)$$

其中 $C_{system}(n)$ 服從常態分佈， C_{max} 為固定常數，常態變數與常數之乘除為形狀變化，則因為 $SOH(n) = C_{system}(n) \times \frac{100\%}{C_{max}}$ ，故 $SOH(n)$ 亦服從常態分佈。定義 Q 為電池失效臨界值之隨機變數，則在 n 固定下系統可靠度可以由以下式子表示

$$\begin{aligned} R_{system}(n) &= Pr[Q < SOH(n)] \\ &= \int_0^\infty \left[\int_0^{SOH(n)} f_Q(q) dq \right] f_{SOH(n)}[SOH(n)] dSOH(n) \\ &= \int_0^{SOH(n)} f_q[SOH(n)] f_{SOH(n)}[SOH(n)] dSOH(n) \end{aligned} \quad (6.2)$$

在本論文中，考慮製造商會將 Q 定義為一固定數值，常數 q ，方便制定保固策略，再者因 $SOH(n)$ 服從常態分配，故

$$R_{system}(n) = Pr[q < SOH(n)] = Pr\left[\frac{q - \mu(n)}{\sigma(n)} < Z \right] \quad (6.3)$$

其中， $\mu(n)$ 為 $SOH(n)$ 之期望值且 $\sigma(n)$ 為 $SOH(n)$ 標準差， $R_{system}(n)$ 可由圖 17 表示。

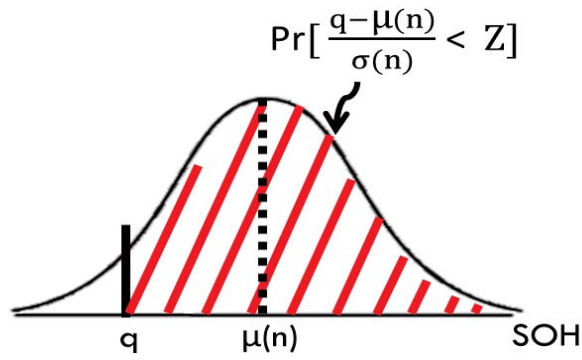


圖 17 充放電次數(n)固定下可靠度

依式 6.3 可將各類別鋰硫電池計算出 $n=1$ 至 $n=300$ 之可靠度，並製作出可靠度曲線，圖 17 (a)以 Ni 鋰硫電池為例，製作出 $n=1$ 至 $n=300$ 之 R_{system} 下降曲線，設 $q=80\%$ ，當循環次數 $n=150$ 時， $R_{system}(150)$ 可由圖 17 (b)之常態分配計算得出 $P[SOH_{system}(150) > 0.8] = 0.885$

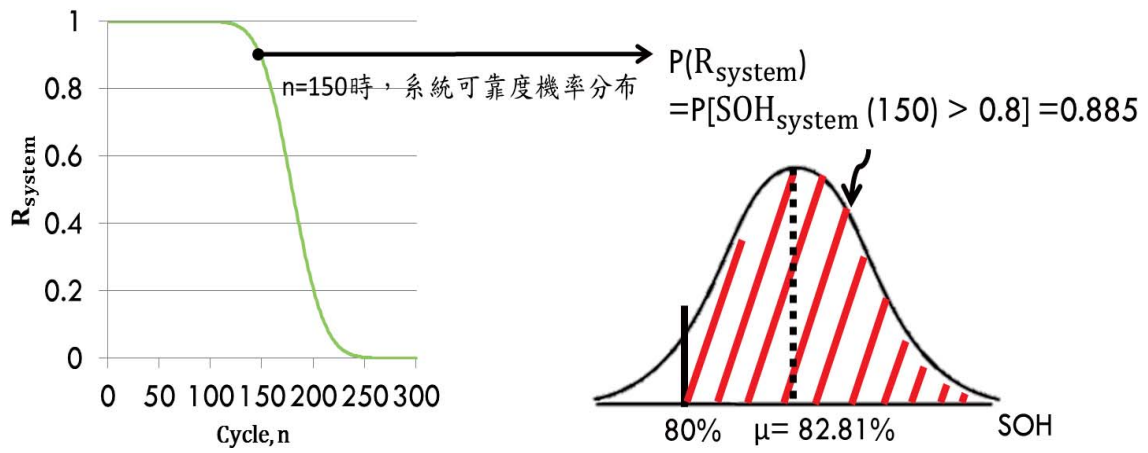


圖 18 鋰硫電池(Ni)系統可靠度示意圖

6.2 定義電池健康狀況低於 80% 為失效下可靠度分析

本節設定電池健康狀況 SOH 低於 80% 時為失效，設 q 為失效臨界值，當充放電次數(n)固定時， $q=80\%$ 時則可畫出系統可靠度 $R_{\text{system}}(n) = \Pr[80\% < \text{SOH}(n)]$ 對應的點，並且計算 $n=1$ 至 $n=300$ 時的系統可靠度 $R_{\text{system}}(n)$ ，則可繪製相對的可靠度曲線，圖 19 為四種類別電池所製 $q=80\%$ 時各類別鋰硫電池 R_{system} 下降曲線。隨後 6.2.1 小節至 6.2.4 小節分別介紹各類別鋰硫電池 R_{system} 下降曲線，並且以 SigmaPlot 12.0 分配模擬配對出各曲線最合適之可靠度 R_{system} 函數，方便製造商與使用者更快速與精確的找出對應可靠度。

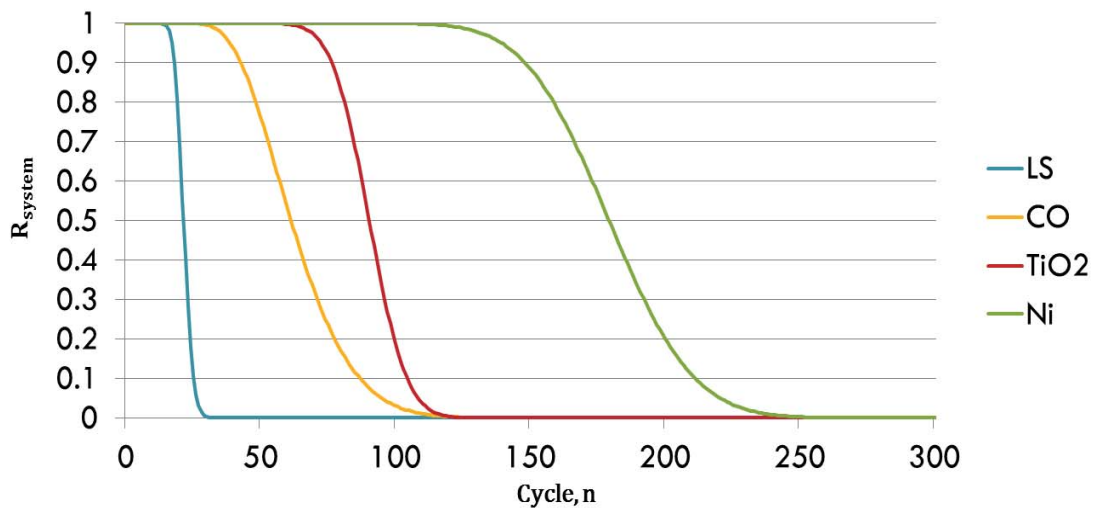


圖 19 $q=80\%$ 為失效下可靠度曲線



6.2.1 鋰硫電池(LS)可靠度分析

在以 $q=80\%$ 最為失效程度時，由計算結果與圖 19 皆可得知當鋰硫電池(LS) $n=0$ 至 $n=11$ 時可靠度皆趨近於 1 (四捨五入至小數點下第四位)，並且當 n 大於等於 42 後其可靠度將趨近於 0，因此以模擬軟體 SigmaPlot 針對 $11 < n < 42$ 部分曲線做出最佳函數模擬。所模擬出 LS 鋰硫電池之系統可靠 $R_{LS, system}(n)$ 模擬出之方程式其 $R \doteq 1$, $R^2 \doteq 1$ (四捨五入至小數點下第四位)

$$R_{LS, system}(n) \begin{cases} \doteq 1, 0 \leq n \leq 11 \\ = \frac{0.9218 - 0.1177n + 0.006n^2 - 0.0001n^3 + (1.8482 \times 10^{-6})n^4}{1 - 0.1417n + 0.0091n^2 - 0.0004n^3 + (9.0333 \times 10^{-6})n^4}, 11 < n < 42 \\ \doteq 0, n \geq 42 \end{cases} \quad (6.4)$$

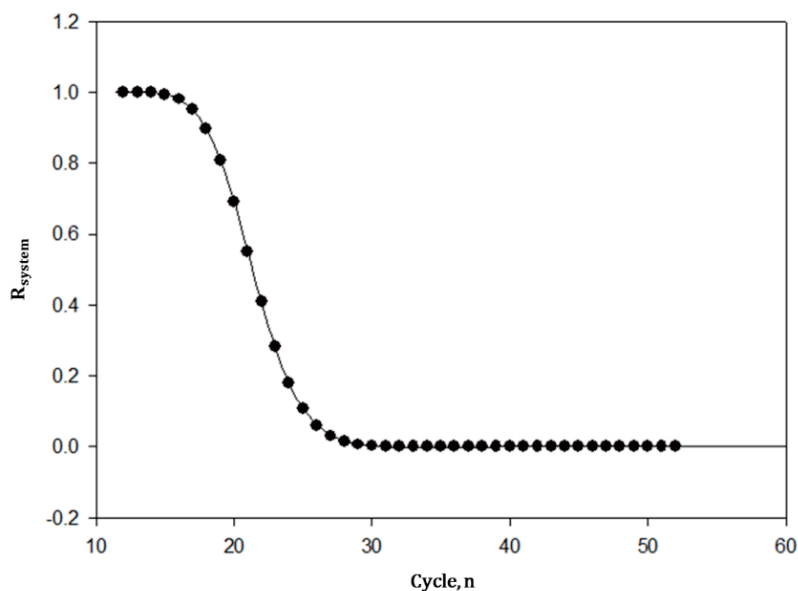


圖 20 鋰硫電池(LS) $11 < n < 42$ 曲線模擬



6.2.2 鋰硫電池(CO)可靠度分析

在以 $q=80\%$ 最為失效程度時，由計算結果與圖 19 皆可得知當鋰硫電池(CO) $n=0$ 至 $n=17$ 時可靠度皆趨近於 1 (四捨五入至小數點下第四位)，並且當 n 大於等於 251 後其可靠度將趨近於 0，因此以模擬軟體 SigmaPlot 針對 $17 < n < 251$ 部分曲線做出最佳函數模擬。在以 $q=80\%$ 最為失效程度時，所模擬出 CO 鋰硫電池之系統可靠度 $R_{CO, system}(n)$ 模擬出之方程式其 $R \doteq 1$, $R^2 \doteq 1$ (四捨五入至小數點下第四位)。

$$R_{CO, system}(n) \begin{cases} \doteq 1, 0 \leq n \leq 17 \\ = \frac{0.8927 - 0.0201n + 0.0002n^2 - (6.0514 \times 10^{-7})n^3}{1 - 0.0297n + 0.00094 - (2.7727 \times 10^{-6})n^3 + (1.3651 \times 10^{-8})n^4}, 17 < n < 251 \\ \doteq 0, n \geq 251 \end{cases} \quad (6.5)$$

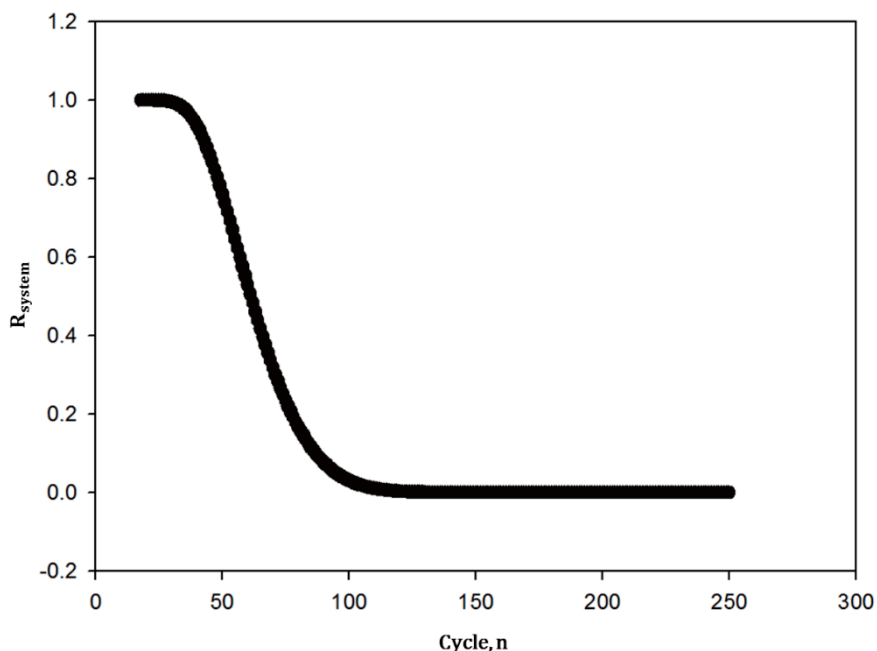


圖 21 鋰硫電池(CO) $17 < n < 251$ 曲線模擬



6.2.3 鋰硫電池(TiO₂)可靠度分析

在以 $q=80\%$ 最為失效程度時，由計算結果與圖 19 皆可得知當鋰硫電池(CO) $n=0$ 至 $n=38$ 時可靠度皆趨近於 1 (四捨五入至小數點下第四位)，並且當 n 大於等於 181 後其可靠度將趨近於 0，因此以模擬軟體 SigmaPlot 針對 $38 < n < 181$ 部分曲線做出最佳函數模擬。在 $q=80\%$ 最為失效程度時，所模擬出TiO₂鋰硫電池之系統可靠 $R_{TiO_2, system}(n)$ 模擬出之方程式其 $R \doteq 0.9999$, $R^2 \doteq 0.9997$ (四捨五入至小數點下第四位)。

$$R_{TiO_2, system}(n) \begin{cases} \doteq 1, 0 \leq n \leq 38 \\ = \frac{0.3074 - 0.0061n + (4.0372 \times 10^{-5})n^2 - (8.9066 \times 10^{-8})n^3}{1 - 0.0463n + 0.0009n^2 - (8.4039 \times 10^{-6})n^3 + (2.9998 \times 10^{-8})n^4}, 38 < n < 181 \\ \doteq 0, n \geq 181 \end{cases} \quad (6.6)$$

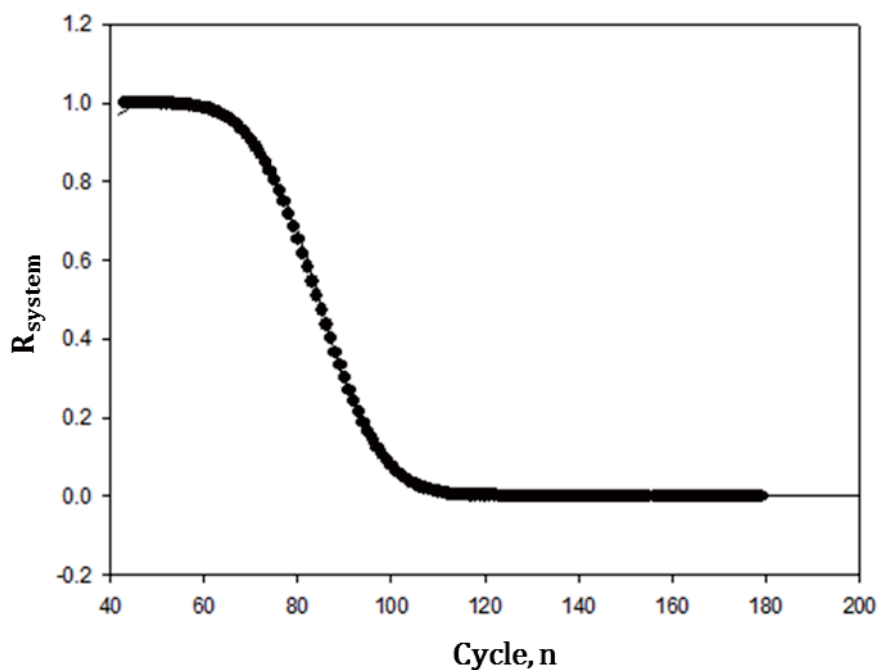


圖 22 鋰硫電池(TiO₂) 38<n<181 曲線模擬



6.2.4 鋰硫電池(Ni)可靠度分析

在以 $q=80\%$ 最為失效程度時，由計算結果與圖 19 皆可得知當鋰硫電池(CO) $n=0$ 至 $n=65$ 時可靠度皆趨近於 1 (四捨五入至小數點下第四位)，並且當 n 大於等於 301 後其可靠度將趨近於 0，因此以模擬軟體 SigmaPlot 針對 $65 < n < 301$ 部分曲線做出最佳函數模擬。在以 $q=80\%$ 最為失效程度時，所模擬出鋰硫電池(Ni)之系統可靠度 $R_{Ni, system}(n)$ 模擬出之方程式其 $R \doteq 1$, $R^2 \doteq 0.9999$ (四捨五入至小數點下第四位)。

$$R_{Ni, system}(n) \begin{cases} \doteq 1, 0 \leq n \leq 65 \\ = \frac{1.0099 - 0.016n + (9.4561 \times 10^{-5})n^2 - (2.4594 \times 10^{-7})n^3 + (2.3823 \times 10^{-10})n^4}{1 - 0.0158n + (9.5321 \times 10^{-5})n^2 - (3.0559 \times 10^{-7})n^3 + (7.5170 \times 10^{-10})n^4}, 65 < n < 301 \\ \doteq 0, n \geq 301 \end{cases} \quad (6.7)$$

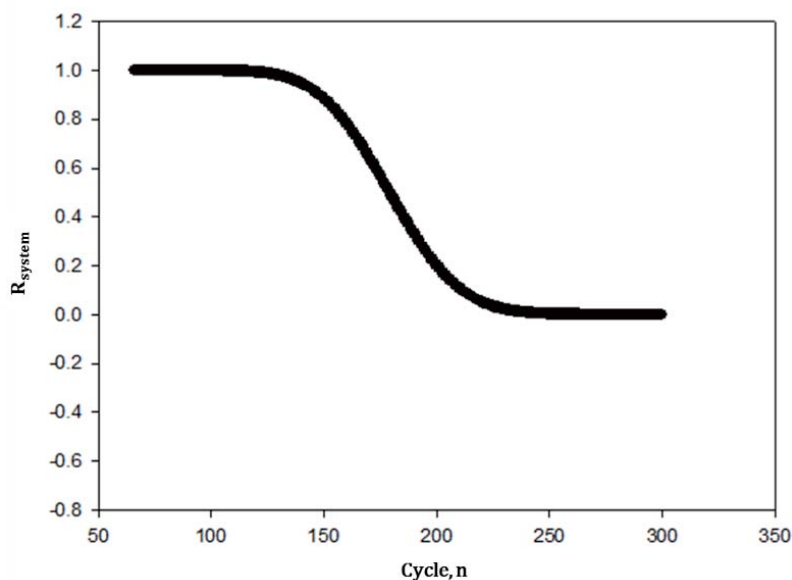


圖 23 鋰硫電池(Ni) $65 < n < 301$ 曲線模擬

6.3 其它常見失效標準可靠度分析

其它常見失效標準為設定電池健康狀況 SOH 低於 70%時為失效以及設定電池健康狀況 SOH 低於 60%時為失效。設 q 為失效臨界值，當充放電次數(n)固定時，則可畫出系統可靠度 $R_{\text{system}}(n) = \Pr[q < \text{SOH}(n)]$ 對應的點，並且計算 $n=1$ 至 $n=300$ 時的系統可靠度 $R_{\text{system}}(n)$ ，則可繪製相對的可靠度曲線。圖 24 為四種類別電池所製 $q=70\%$ 時各類別鋰硫電池 R_{system} 下降曲線；圖 25 為四種類別電池所製 $q=60\%$ 時各類別鋰硫電池 R_{system} 下降曲線。可以明顯看到當設定的 q 值下降時各種類鋰硫電池失效曲線都明顯向右移，亦即失效的時間延長。

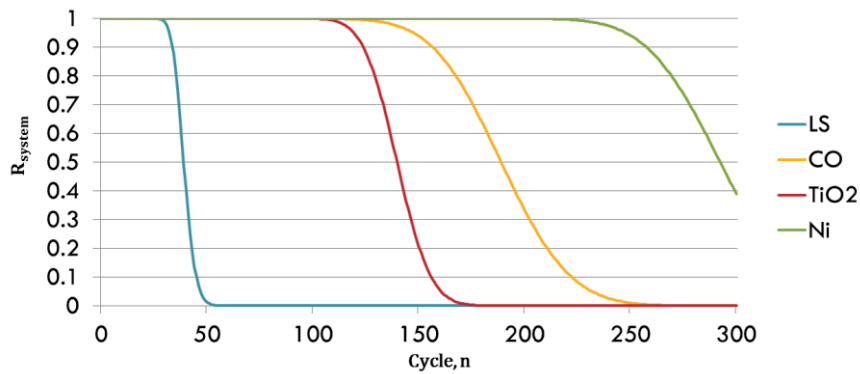


圖 24 $q=70\%$ 為失效下可靠度分析

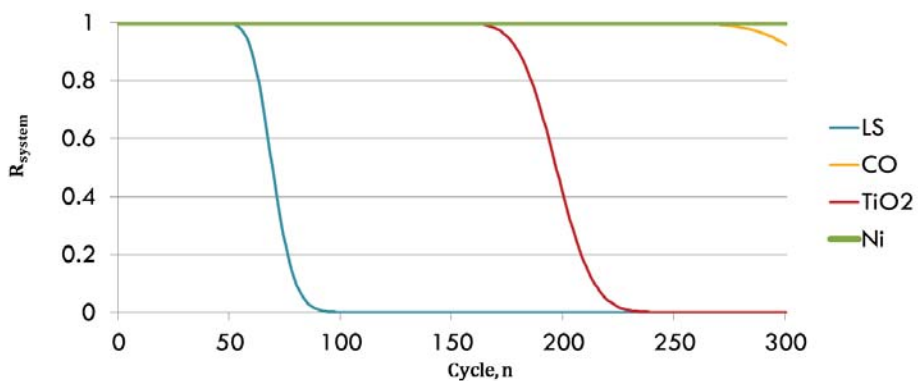


圖 25 $q=60\%$ 為失效下可靠度分析



6.4 各類別鋰硫電池之失效分析

當製造商選擇了欲製造的鋰硫電池類，則須設定其失效標準，此時比較各類別鋰硫電池自身的失效臨界值(q)與充放電次數(n)即為一重要課題。本節分別設定失效為 $q=80%$, $q=70%$, $q=60%$ 時，以四種類別鋰硫電池自身相比，描繪出各自可靠度曲線在不同失效標準設定下之變化。

6.4.1 鋰硫電池(LS)於不同 q 時可靠度曲線

分別設定失效為 $q=80%$, $q=70%$, $q=60%$ 時，LS 鋰硫電池可靠度曲線。LS 鋰硫電池為本論文四種電池當中不論 q 值，可靠度表現皆為最差的，此結果與其充放電之衰退曲線結果十分相符，LS 鋰硫電池充放電之衰退曲線下降比起其他電池更加陡峭，因此於可靠度分析時亦有較差的結果。

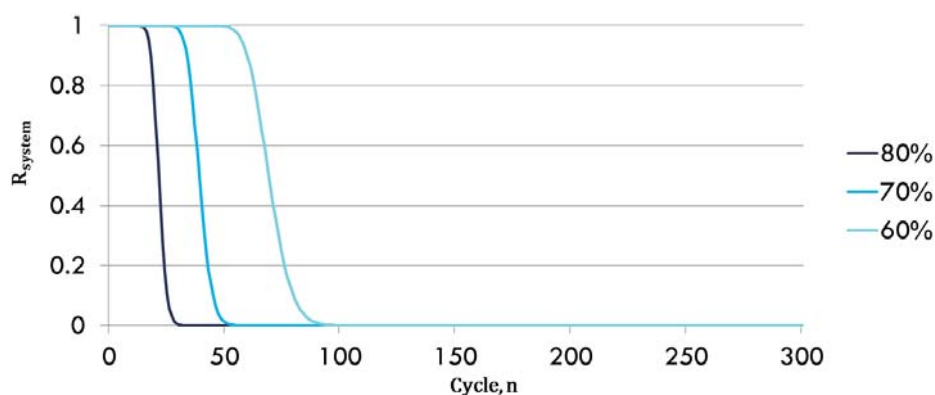


圖 26 鋰硫電池(LS)於不同 q 時可靠度曲線



6.4.2 鋰硫電池(CO)於不同 q 時可靠度曲線

分別設定失效為 $q=80\%$, $q=70\%$, $q=60\%$ 時, CO 鋰硫電池可靠度曲線。由於不穩定活躍狀態 $f_{a2}(0)$ 起始值較高, 在 $n < 30$ 時下降幅度明顯 $q=80\%$ 表現較差, 隨著 $f_{a2}(n)$ 下降, 影響充放電曲線的 $P_{a1 \rightarrow d}$ 值為四種類別鋰硫電池當中最低, 充放電之衰退曲線較為趨緩, 故於 $q=70\%$ 與 $q=60\%$ 時都有較佳的表現。

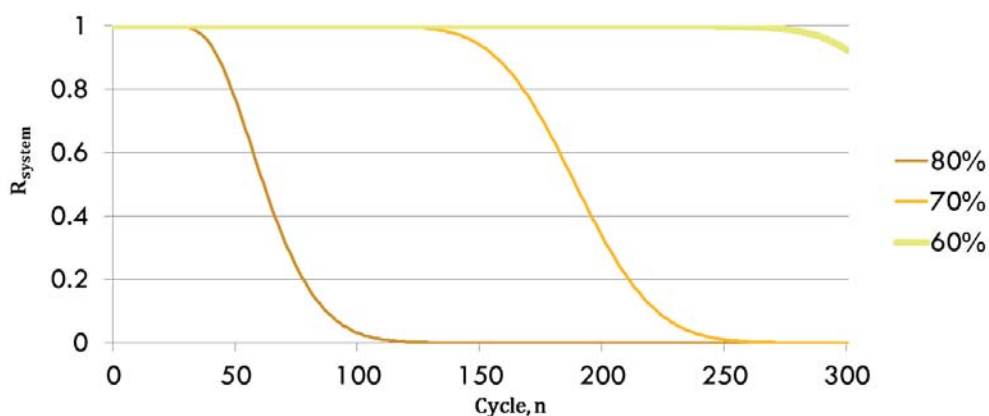


圖 27 鋰硫電池(CO)於不同 q 時可靠度曲線

6.4.3 鋰硫電池(TiO₂)於不同 q 時可靠度曲線

分別設定失效為 $q=80\%$, $q=70\%$, $q=60\%$ 時, TiO₂ 鋰硫電池可靠度曲線。 $f_{a2}(0)=0$ 因此在充放電 n 上升的過程當中電容量下降幅度較沒有明顯的突然改變, 故不同 q 時可靠度曲線相似, 類似水平位移。

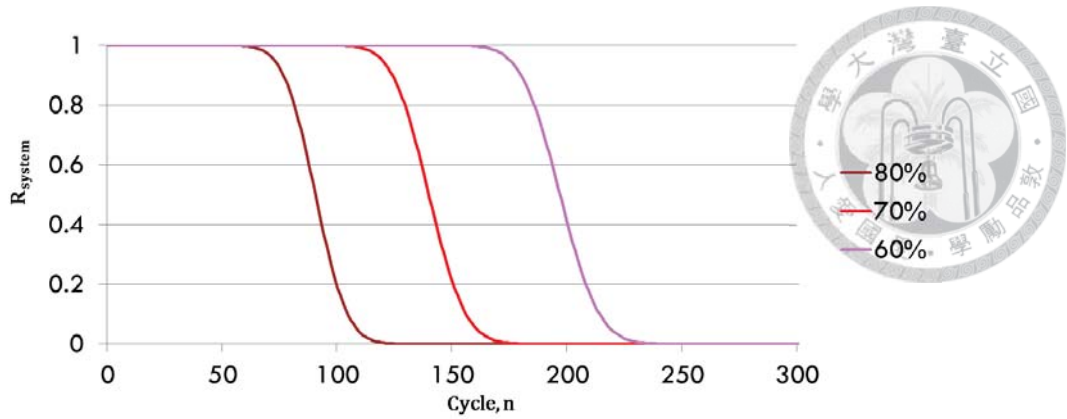


圖 28 鋰硫電池(TiO₂)於不同 q 時可靠度曲線

6.4.4 鋰硫電池(Ni)於不同 q 時可靠度曲線

分別設定失效為 $q=80\%$, $q=70\%$, $q=60\%$ 時, Ni 鋰硫電池可靠度曲線。Ni 鋰硫電池為本論文四種電池當中不論 q 值, 可靠度表現皆為最好的, 此結果與其充放電之衰退曲線結果十分相符, Ni 鋰硫電池充放電之衰退曲線下降比起其他電池更加平緩, 因此於可靠度分析時亦有較佳的結果。

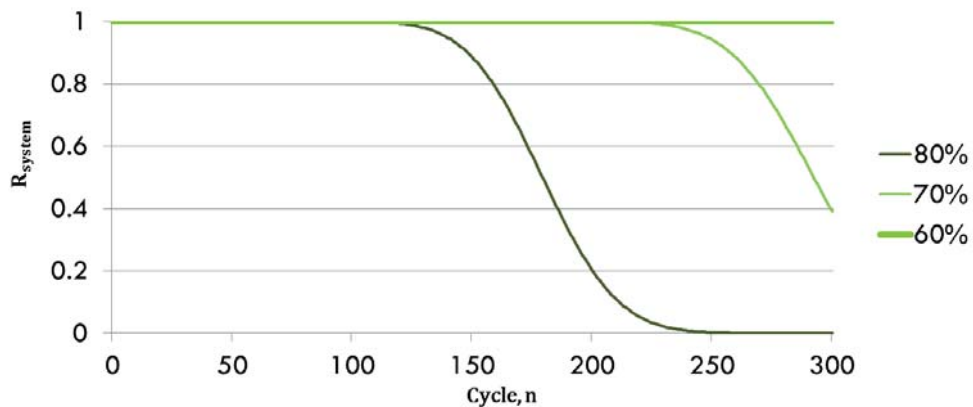


圖 29 鋰硫電池(Ni)於不同 q 時可靠度曲線



第七章 保固週期

消費者關注的除了關注期望充放電次數(n)與可靠度之間關係外，亦需要瞭解保固的範圍來保障消費者的需求及權益；以製造商角度，隨著市場競爭愈來愈激烈，產品保固逐漸扮演著重要的角色，此不可忽視的行銷手段，因為附有較佳保固契約的產品對需求有刺激的作用，藉由保固週期的正確設定促進製造商的銷售和聲譽，特別是好的保固維修政策可提升高品質產品的形象，並因此成為市場競爭的有力武器。然而保固同時也會使廠商必須負擔額外的保固成本，所以廠商在產品上市與促銷時必須將其納入整合策略的考量，其中包含產品保固、產品訂價和生產策略等，彼此息息相關。因此，廠商若想提升利潤就不能以單一策略作考量而需做整合的思考。故本章節因此本章節於 7.1 探討各類別鋰硫電池在不同的失效臨界值(q)下的期望充放電次數(n)；7.2 節則以信賴區間呈現充放電次數(n)固定下所期望的電池健康狀態(SOH)範圍。

7.1 電池健康至失效充放電次數

以常見的鋰電池失效臨界值 $q=SOH=80\%$, $q=SOH=70\%$, $q=SOH=60\%$ ，計算出各類別鋰硫電池所需之期望失效充放電次數，提供使用者保障，在使用時可以瞭解目前電池目前之使用狀況以及期望充放電次數，表 7 列出各類別鋰硫電池與常見之失效臨界值(q)對應下的期望充放電次數。

表 7 電池健康至失效充放電次數

$q \setminus$ Battery	LS	CO	TiO ₂	Ni
80%	21	61	90	178
70%	31	189	139	291
60%	69	大於 300	196	300

7.2 固定週期下，電池電容量保固區間

除了瞭解到預期使用次數外，消費者亦會關心充放電次數(n)下之信賴區間確實地掌握各類別鋰硫電池可能的電容量區間範圍，因此於 7.2.1 有助於讓消費者瞭解以信心水準 99% 下電容量雙尾信賴區間；充放電次數 n 固定下，以信心水準 99% ，顯著水準 $\alpha=0.01$ 可以得到表 8，各類別鋰硫電池與充放電次數對應之電容量雙尾信賴區間

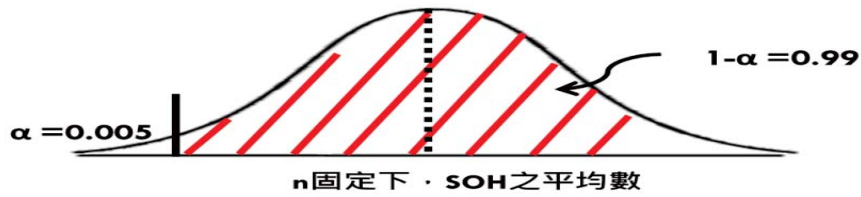


圖 30 充放電次數 n 固定下，電池電容量雙尾信賴區間

表 8 各類別電池電容量雙尾信賴區間

循環次數\電池	LS	CO	TiO ₂	Ni
10	84%~94%	88%~97%	93%~100%	90%~100%
20	75%~86%	83%~92%	90%~100%	90%~100%
30	69%~79%	80%~89%	87%~100%	89%~100%
40	64%~74%	78%~87%	85%~97%	88%~100%
50	60%~70%	76%~85%	82%~95%	87%~99%
60	57%~67%	75%~84%	80%~93%	86%~98%
70	54%~64%	74%~83%	78%~90%	84%~97%
80	52%~62%	73%~82%	75%~88%	83%~95%
90	50%~60%	72%~82%	73%~86%	82%~94%

註 1：表格中數值範圍表示在橫軸特定的鋰硫電池種類下，對應縱軸充放電次數(n)所得到的 99% 電池健康狀態(SOH)信賴區間。

於製造商立場，為了要給與消費者保固期間，因此會在固定充放電次數 n 之下訂出最低電容量值，如此來保障消費者權益，讓製造商瞭解以信心水準 99% 下電容量單尾信賴區間，如表 9 所示，以保證在特定使用次數下之最低電容量。計算出各類別電池在不同的充放電次數(n)下，99% 信心水準，顯著水準 $\alpha = 0.01$ ，左尾之單尾信賴區間。

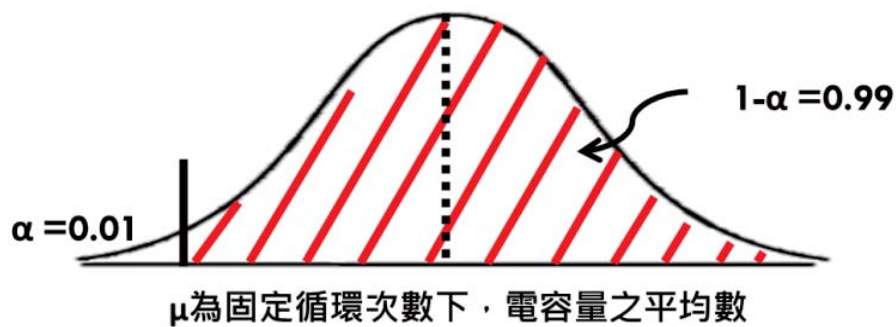
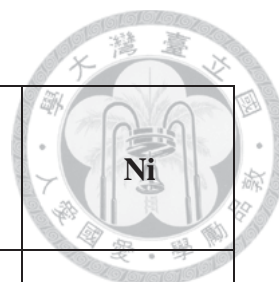


圖 31 充放電次數 n 固定下，電池電容量單尾信賴區間概念圖

表 9 各類別電池電容量左尾信賴區間



循環次數\電池	LS	CO	TiO_2	Ni
10	85%~100%	89%~100%	94%~100%	91%~100%
20	76%~100%	83%~100%	91%~100%	91%~100%
30	70%~100%	81%~100%	89%~100%	90%~100%
40	65%~100%	79%~100%	86%~100%	89%~100%
50	61%~100%	77%~100%	83%~100%	88%~100%
60	58%~100%	76%~100%	81%~100%	87%~100%
70	55%~100%	75%~100%	79%~100%	86%~100%
80	53%~100%	74%~100%	77%~100%	84%~100%
90	51%~100%	73%~100%	74%~100%	83%~100%

第八章、結論與未來研究方向



8.1 結論

電容量的衰退會導致產品性能下降、運作能力喪失、甚至人身安全的危害，因此，在電池的可靠度探討中，確切瞭解電池容量衰退趨勢相當重要。而就電池可靠度而言，對於電池製造商，本文以馬可夫過程研究可靠度議題，藉以提醒技術研究人員不確定性（包括參數與環境）、壽命分佈、可靠度等與「電池安全」具有高度的相關，讓製造商瞭解電池壽命衰退的趨勢以及電池壽命所受到的限制，期望能讓更多工程設計人員將可靠度概念引用至設計之中；而對於使用者，正確掌握電池產品的使用方式以及充電策略則能有效提升電池壽命以及電池的使用效益。因此本研究結合可靠度與馬可夫過程探討鋰離子狀態不確定下，鋰硫電池之放電情形，提出一具有四狀態之馬可夫過程，以 C# 撰寫程式以描述鋰電池容量隨充放電次數衰退狀況，結果發現模擬所得與透過參考文獻蒐集到的實驗數據相當吻合。

相較於傳統研究以實驗方式探討單一材料的電容量衰退情形，本文提供一套包含機率以及量化可靠度的比較基準平台，可以直接比較不同鋰硫電池差異。深入探討不同類別鋰硫電池特性以及電容量衰退情形，藉此比較使用不同正極物質間的差異。根據模型分析結果，可以推論鋰硫電池正極中的金屬氧化物及金屬對鋰離子從活躍狀態至死亡狀態之機率能有顯著的降低，而此機率決定了鋰硫電池的長期穩定性；而正極中的金屬氧化物和金屬，是導致不活躍狀態 S_i 出現的可能原因，推論是由於硫和金屬之間有著強烈的相互作用，而此作用無法從碳硫系統中觀察到。本文藉由量化可靠度分析探討不同類別鋰硫電池在不同失效臨界值下的可靠度，可以佐證金屬物質於正極與硫化物作用的確可以強化鋰硫電池的壽命，尤其以鎳基板效果最佳。

本文對鋰硫電池領域帶來不同的切入視角以及為將來的進展提供了方向。期望

能帶給製造商與潛在消費者全新的視野。

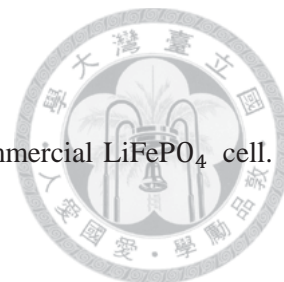


8.2 未來研究方向

受限於所收集到的鋰電池的實驗數據，本研究利用有限的資料以馬可夫過程與可靠度所用的概念為基礎來描述實際的物理現象，在本文中之馬可夫模型是針對特定放電環境下所建構，設定其它環境因子為常數，若在其他放電環境下，需藉由事先的實驗數據，另外建構轉移矩陣，倘若具備足夠之實驗數據，可得若干種不同環境下的轉移矩陣，藉由各種轉移矩陣的組合可模擬在變動環境下的電池動態放電過程。

於保固週期議題中，未來可以建立以產品價格及保固長度為決定變數的經濟模型，去探討各個變數如何影響利潤。由於保固有不同的形式，如完全保固、部分保固、額外保固等，可探討不同保固情景下，消費者與製造商不同的策略，使消費者得以最佳化自己的效用，而製造商就能找到最大化利潤的目標式，並求得滿足目標的保固合約。

參考文獻



- [1] M. Dubarry and B. Liaw. Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO_4 cell. *Journal of Power Sources*, 2009, 194.1: 541-549.
- [2] P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker and D.A. Rand. *Valve-regulated lead-acid batteries*. Elsevier, 2004.
- [3] B. Electropaedia, Battery state of health determination. Available from: <http://www.mpoweruk.com/soh.htm>.
- [4] I.J. Fernández, C.F. Calvillo, A. Sánchez-Miralles and J. Boal. Capacity fade and aging models for electric batteries and optimal charging strategy for electric vehicles. *Energy*, 2013, 60: 35-43.
- [5] R. Spotnitz. Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2003, 113.1: 72-80.
- [6] C. Guenther, B. Schott, W. Hennings and P. Waldowski. Model-based investigation of electric vehicle battery aging by means of vehicle-to-grid scenario simulations. *Journal of Power Sources*, 2013, 239: 604-610.
- [7] M. Safari, M. Morcrette and A. Teyssot. Life-prediction methods for lithium-ion batteries derived from a fatigue approach. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010.
- [8] J. Zhang and J. Lee. A review on prognostics and health monitoring of li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2011, 157.6: 713-720.
- [9] D. Andrea. *Battery management systems for large lithium-ion battery packs*. Artech House, 2010.
- [10] L. Serra, Z. Chehab and Y. Guezennec. An aging model of ni-mh batteries for hybrid electric vehicles. *In: Vehicle Power and Propulsion*, 2005.
- [11] 許家興。電動車電池類型與電池基礎介紹。車輛測試中心，2009。
- [12] 顏溪成。電池與燃料電池。臺灣大學化學工程學研究所學位論文，2009。
- [13] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari and G. Salitra. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy and Environmental Science*, 2011, 4.9: 3243-3262.

[14] A123 Systems, A123. Available from: <http://www.a123systems.com/>

[15] D. Doerffel and S.A. Sharkh. Large lithium-ion batteries—a review. In: *Electric Vehicle Exhibition (EMA 2006)*, 2006.

[16] Q. Zhang, R.E. White. Calendar life study of li-ion pouch cells. *Journal of Power Sources*, 2007, 173.2: 990-997.

[17] S. Drouilhet and B.L. Johnson. A battery life prediction method for hybrid power applications. In: *AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 1997.

[18]財團法人車輛研究測試中心，提供車輛測試、檢測、驗證、外銷、先進系統研發、試車場等服務。 Available from: <http://www.artc.org.tw/>.

[19] Ti.arc.nasa.gov, Prognostics center of excellence - data repository. Available from: <http://ti.arc.nasa.gov/tech/dash/pcoe/prognostic-data-repository/>.

[20] W. He, N Williard, M. Osterman and M. Pecht. Prognostics of lithium-ion batteries based on Dempster–Shafer theory and the Bayesian Monte Carlo method. *Journal of Power Sources*, 2011, 196.23: 10314-10321.

[21] D. Matusky. How to design and choose a battery for off-grid applications. Aquionenergy.com. Available from: <http://www.aquionenergy.com/blog/how-design-and-choose-battery-grid-applications>

[22] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua and M. Ouyang. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 272-288.


[23] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua and M. Ouyang. An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2001, 101.2: 238-247.

[24] J. Wang, P. Liu, J. Garner and E. Sherman. Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells. *Journal of Power Sources*, 2011, 196.8: 3942-3948.

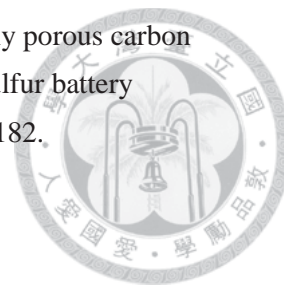
[25] T. Matsushima. Deterioration estimation of lithium-ion cells in direct current power supply systems and characteristics of 400-Ah lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2009, 189.1:



847-854.

- 
- [26] 黎火林。鋰離子電池循環壽命預測模型的研究。《電源技術研究期刊》，2008，32.4: 242-246.
- [27] 伍時霖。永磁同步馬達系統之可靠度評估及壽命預測。國立台灣大學機械工程學研究所學位論文，2013。
- [28] 劉師程。鋰電池衰退模型之建構與最大放電量分析。臺灣大學工業工程學研究所學位論文，2014。
- [29] 文端明。應用馬可夫鏈評估鋰電池系統之 SOC。臺灣大學機械工程學研究所學位論文，2014。
- [30] H. Hermans. *Interactive Markov chains: and the quest for quantified quality*. Springer-Verlag, 2002.
- [31] S. Bashash, S.J. Moura, J.C. Forman. Plug-in hybrid electric vehicle charge pattern optimization for energy cost and battery longevity. *Journal of Power Sources*, 2011, 196.1: 541-549.
- [32] S.J. Moura and J.L. Stein. Battery-health conscious power management in plug-in hybrid electric vehicles via electrochemical modeling and stochastic control. *In: Control Systems Technology Conference*, 2013.
- [33] S. Risse, S. Angioletti-Uberti and J. Dzubiella. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 648-654.
- [34] F. Fang and W. Meng. An interactive warping method for multi-channel V.R. projection display systems with quadric surface screens. *In: Virtual Reality and Visualization International Conference*, 2013.
- [35] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu and P. Nie. Encapsulating sulfur into hierarchically ordered porous carbon as a high-performance cathode for lithium-sulfur batteries. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19.3: 1013-1019.

[36] B. Zhang, M. Xiao, S. Wang, D. Han and S. Song. Novel hierarchically porous carbon materials obtained from natural biopolymer as host matrixes for lithium–sulfur battery applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6.15: 13174-13182.



附錄



1. 電容量衰退計算程式碼

(1) 馬可夫矩陣計算

```
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.ComponentModel;
using System.Data;
using System.Drawing;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
using System.Windows.Forms;

namespace Matrix
{
    public partial class Form1 : Form
    {
        int totalTimes;
        double a, b, c, d, ee, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, ap, bp, cp, dp, ep, fp,
gp, hp, ip, jp, kp, lp, mp, np, op, pp;
        double fliv1, fliv2, fs, fd;
        public Form1()
        {
            InitializeComponent();
        }

        private void button1_Click(object sender, EventArgs e)
        {
            totalTimes = Int16.Parse(nNumber.Text);

            resultText.Text = "";

            a = Double.Parse(textBox1.Text);
            b = Double.Parse(textBox2.Text);
            c = Double.Parse(textBox3.Text);
```



```
d = Double.Parse(textBox4.Text);
ee = Double.Parse(textBox5.Text);
f = Double.Parse(textBox6.Text);
g = Double.Parse(textBox7.Text);
h = Double.Parse(textBox8.Text);
i = Double.Parse(textBox12.Text);
j = Double.Parse(textBox11.Text);
k = Double.Parse(textBox10.Text);
l = Double.Parse(textBox9.Text);
m = Double.Parse(textBox16.Text);
n = Double.Parse(textBox15.Text);
o = Double.Parse(textBox14.Text);
p = Double.Parse(textBox13.Text);
```

```
fliv1 = Double.Parse(fliv1TextBox.Text);
fliv2 = Double.Parse(fliv2TextBox.Text);
fs = Double.Parse(fsTextBox.Text);
fd = Double.Parse(fdTextBox.Text);
```

```
ap = a;
bp = b;
cp = c;
dp = d;
ep = ee;
fp = f;
gp = g;
hp = h;
ip = i;
jp = j;
kp = k;
lp = l;
mp = m;
np = n;
op = o;
pp = p;
```

```
for (int ia = 1; ia <= totalTimes; ia++)
{
```



```

        startCount(ia);
    }
}

```



```

public void startCount(int nowCount){
    double result;
    result = 1675 * ((fliv1 * ap) + (fliv2 * fp) + fs * i / (i - d) * (ap - kp));
    resultText.Text = resultText.Text + "n = "+nowCount+" \tresult = "+ result +

```

```

"\r\n";

```

```

double ta, tb, tc, td, te, tf, tg, th, ti, tj, tk, tl, tm, tn, to, tp;

```

```

ta = ap;

```

```

tb = bp;

```

```

tc = cp;

```

```

td = dp;

```

```

te = ep;

```

```

tf = fp;

```

```

tg = gp;

```

```

th = hp;

```

```

ti = ip;

```

```

tj = jp;

```

```

tk = kp;

```

```

tl = lp;

```

```

tm = mp;

```

```

tn = np;

```

```

to = op;

```

```

tp = pp;

```

```

textBox32.Text = "" + ap;

```

```

textBox31.Text = "" + bp;

```

```

textBox30.Text = "" + cp;

```

```

textBox29.Text = "" + dp;

```

```

textBox28.Text = "" + ep;

```

```

textBox27.Text = "" + fp;

```

```

textBox26.Text = "" + gp;

```

```

textBox25.Text = "" + hp;

```

```

textBox24.Text = "" + ip;

```

```

textBox23.Text = "" + jp;

```



```
textBox22.Text = "" + kp;  
textBox21.Text = "" + lp;  
textBox20.Text = "" + mp;  
textBox19.Text = "" + np;  
textBox18.Text = "" + op;  
textBox17.Text = "" + pp;
```

```
ap = ta * a + tb * ee + tc * i + td * m;  
bp = ta * b + tb * f + tc * j + td * n;  
cp = ta * c + tb * g + tc * k + td * o;  
dp = ta * d + tb * h + tc * l + td * p;  
ep = te * a + tf * ee + tg * i + th * m;  
fp = te * b + tf * f + tg * j + th * n;  
gp = te * c + tf * g + tg * k + th * o;  
hp = te * d + tf * h + tg * l + th * p;  
ip = ti * a + tj * ee + tk * i + tl * m;  
jp = ti * b + tj * f + tk * j + tl * n;  
kp = ti * c + tj * g + tk * k + tl * o;  
lp = ti * d + tj * h + tk * l + tl * p;  
mp = tm * a + tn * ee + to * i + tp * m;  
np = tm * b + tn * f + to * j + tp * n;  
op = tm * c + tn * g + to * k + tp * o;  
pp = tm * d + tn * h + to * l + tp * p;
```

```
if (nowCount == totalTimes)  
{  
    resultText.Text = resultText.Text + "\r\n" + "n = " + totalTimes + "\t  
Matrix \r\n" +  
        ta + "\t" + tb + "\t" + tc + "\t" + td + "\r\n" +  
        te + "\t" + tf + "\t" + tg + "\t" + th + "\r\n" +  
        ti + "\t" + tj + "\t" + tk + "\t" + tl + "\r\n" +  
        tm + "\t" + tn + "\t" + to + "\t" + tp + "\r\n";  
}  
}  
  
private void label15_Click(object sender, EventArgs e)
```



```
{  
}  
  
private void fdTextBox_TextChanged(object sender, EventArgs e)  
{  
  
}  
  
private void fliv2TextBox_TextChanged(object sender, EventArgs e)  
{  
  
}  
  
private void nNumber_TextChanged(object sender, EventArgs e)  
{  
  
}  
  
private void fsTextBox_TextChanged(object sender, EventArgs e)  
{  
  
}  
  
private void fliv1TextBox_TextChanged(object sender, EventArgs e)  
{  
  
}  
  
private void label17_Click(object sender, EventArgs e)  
{  
  
}  
}  
}
```

(2)參數設定與使用者介面設定namespace Matrix

```
{
```

```

partial class Form1
{
    /// <summary>
    /// 設計工具所需的變數。
    /// </summary>
    private System.ComponentModel.IContainer components = null;

    /// <summary>
    /// 清除任何使用中的資源。
    /// </summary>
    /// <param name="disposing">如果應該處置 Managed 資源則為 true，否則為 false。
</param>
    protected override void Dispose(bool disposing)
    {
        if (disposing && (components != null))
        {
            components.Dispose();
        }
        base.Dispose(disposing);
    }

    #region Windows Form 設計工具產生的程式碼

    /// <summary>
    /// 此為設計工具支援所需的方法 - 請勿使用程式碼編輯器
    /// 修改這個方法的內容。
    /// </summary>
    private void InitializeComponent()
    {
        this.textBox1 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox2 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox3 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox4 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox5 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox6 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox7 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox8 = new System.Windows.Forms.TextBox();
        this.textBox9 = new System.Windows.Forms.TextBox();
    }
}

```



```
this.textBox10 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox11 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox12 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox13 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox14 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox15 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox16 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.nNumber = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.label1 = new System.Windows.Forms.Label();
this.label2 = new System.Windows.Forms.Label();
this.label3 = new System.Windows.Forms.Label();
this.textBox17 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox18 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox19 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox20 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox21 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox22 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox23 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox24 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox25 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox26 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox27 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox28 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox29 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox30 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox31 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.textBox32 = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.button1 = new System.Windows.Forms.Button();
this.resultText = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.label4 = new System.Windows.Forms.Label();
this.fliv1TextBox = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.label5 = new System.Windows.Forms.Label();
this.fliv2TextBox = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.label6 = new System.Windows.Forms.Label();
this.fsTextBox = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.label7 = new System.Windows.Forms.Label();
this.fdTextBox = new System.Windows.Forms.TextBox();
this.SuspendLayout();
```






```

//
// textBox1
//
this.textBox1.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox1.Location = new System.Drawing.Point(31, 29);
this.textBox1.Name = "textBox1";
this.textBox1.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox1.TabIndex = 0;
this.textBox1.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox2
//
this.textBox2.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox2.Location = new System.Drawing.Point(87, 29);
this.textBox2.Name = "textBox2";
this.textBox2.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox2.TabIndex = 1;
this.textBox2.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox3
//
this.textBox3.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox3.Location = new System.Drawing.Point(143, 29);
this.textBox3.Name = "textBox3";
this.textBox3.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox3.TabIndex = 2;
this.textBox3.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox4
//
this.textBox4.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox4.Location = new System.Drawing.Point(199, 29);
this.textBox4.Name = "textBox4";
this.textBox4.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);

```



```

this.textBox4.TabIndex = 3;
this.textBox4.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox5
//
this.textBox5.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox5.Location = new System.Drawing.Point(31, 64);
this.textBox5.Name = "textBox5";
this.textBox5.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox5.TabIndex = 4;
this.textBox5.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox6
//
this.textBox6.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox6.Location = new System.Drawing.Point(87, 64);
this.textBox6.Name = "textBox6";
this.textBox6.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox6.TabIndex = 5;
this.textBox6.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox7
//
this.textBox7.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox7.Location = new System.Drawing.Point(143, 64);
this.textBox7.Name = "textBox7";
this.textBox7.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox7.TabIndex = 6;
this.textBox7.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox8
//
this.textBox8.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox8.Location = new System.Drawing.Point(199, 64);


```

```

this.textBox8.Name = "textBox8";
this.textBox8.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox8.TabIndex = 7;
this.textBox8.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox9
//
this.textBox9.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox9.Location = new System.Drawing.Point(199, 99);
this.textBox9.Name = "textBox9";
this.textBox9.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox9.TabIndex = 11;
this.textBox9.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox10
//
this.textBox10.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox10.Location = new System.Drawing.Point(143, 99);
this.textBox10.Name = "textBox10";
this.textBox10.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox10.TabIndex = 10;
this.textBox10.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox11
//
this.textBox11.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox11.Location = new System.Drawing.Point(87, 99);
this.textBox11.Name = "textBox11";
this.textBox11.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox11.TabIndex = 9;
this.textBox11.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox12
//
this.textBox12.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,

```






```

System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.textBox12.Location = new System.Drawing.Point(31, 99);
    this.textBox12.Name = "textBox12";
    this.textBox12.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
    this.textBox12.TabIndex = 8;
    this.textBox12.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
    //
    // textBox13
    //
    this.textBox13.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.textBox13.Location = new System.Drawing.Point(199, 134);
    this.textBox13.Name = "textBox13";
    this.textBox13.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
    this.textBox13.TabIndex = 15;
    this.textBox13.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
    //
    // textBox14
    //
    this.textBox14.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.textBox14.Location = new System.Drawing.Point(143, 134);
    this.textBox14.Name = "textBox14";
    this.textBox14.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
    this.textBox14.TabIndex = 14;
    this.textBox14.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
    //
    // textBox15
    //
    this.textBox15.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.textBox15.Location = new System.Drawing.Point(87, 134);
    this.textBox15.Name = "textBox15";
    this.textBox15.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
    this.textBox15.TabIndex = 13;
    this.textBox15.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
    //
    // textBox16

```



```

//
this.textBox16.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox16.Location = new System.Drawing.Point(31, 134);
this.textBox16.Name = "textBox16";
this.textBox16.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox16.TabIndex = 12;
this.textBox16.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// nNumber
//
this.nNumber.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.nNumber.Location = new System.Drawing.Point(307, 29);
this.nNumber.Name = "nNumber";
this.nNumber.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.nNumber.TabIndex = 16;
this.nNumber.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
this.nNumber.TextChanged += new
System.EventHandler(this.nNumber_TextChanged);
//
// label1
//
this.label1.AutoSize = true;
this.label1.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.label1.Location = new System.Drawing.Point(280, 32);
this.label1.Name = "label1";
this.label1.Size = new System.Drawing.Size(31, 20);
this.label1.TabIndex = 17;
this.label1.Text = "n=";
//
// label2
//
this.label2.AutoSize = true;
this.label2.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.label2.Location = new System.Drawing.Point(12, 6);

```

```

this.label2.Name = "label2";
this.label2.Size = new System.Drawing.Size(69, 20);
this.label2.TabIndex = 18;
this.label2.Text = "Original";
//
// label3
//
this.label3.AutoSize = true;
this.label3.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.label3.Location = new System.Drawing.Point(12, 176);
this.label3.Name = "label3";
this.label3.Size = new System.Drawing.Size(55, 20);
this.label3.TabIndex = 19;
this.label3.Text = "Result";
//
// textBox17
//
this.textBox17.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox17.Location = new System.Drawing.Point(199, 308);
this.textBox17.Name = "textBox17";
this.textBox17.ReadOnly = true;
this.textBox17.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox17.TabIndex = 35;
this.textBox17.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox18
//
this.textBox18.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox18.Location = new System.Drawing.Point(143, 308);
this.textBox18.Name = "textBox18";
this.textBox18.ReadOnly = true;
this.textBox18.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox18.TabIndex = 34;
this.textBox18.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//

```





```

// textBox19
//
this.textBox19.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox19.Location = new System.Drawing.Point(87, 308);
this.textBox19.Name = "textBox19";
this.textBox19.ReadOnly = true;
this.textBox19.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox19.TabIndex = 33;
this.textBox19.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox20
//
this.textBox20.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox20.Location = new System.Drawing.Point(31, 308);
this.textBox20.Name = "textBox20";
this.textBox20.ReadOnly = true;
this.textBox20.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox20.TabIndex = 32;
this.textBox20.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox21
//
this.textBox21.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox21.Location = new System.Drawing.Point(199, 273);
this.textBox21.Name = "textBox21";
this.textBox21.ReadOnly = true;
this.textBox21.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox21.TabIndex = 31;
this.textBox21.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox22
//
this.textBox22.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox22.Location = new System.Drawing.Point(143, 273);


```

```

this.textBox22.Name = "textBox22";
this.textBox22.ReadOnly = true;
this.textBox22.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox22.TabIndex = 30;
this.textBox22.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox23
//
this.textBox23.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox23.Location = new System.Drawing.Point(87, 273);
this.textBox23.Name = "textBox23";
this.textBox23.ReadOnly = true;
this.textBox23.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox23.TabIndex = 29;
this.textBox23.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox24
//
this.textBox24.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox24.Location = new System.Drawing.Point(31, 273);
this.textBox24.Name = "textBox24";
this.textBox24.ReadOnly = true;
this.textBox24.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox24.TabIndex = 28;
this.textBox24.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox25
//
this.textBox25.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox25.Location = new System.Drawing.Point(199, 238);
this.textBox25.Name = "textBox25";
this.textBox25.ReadOnly = true;
this.textBox25.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox25.TabIndex = 27;
this.textBox25.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;

```






```
//
// textBox26
//
this.textBox26.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
this.textBox26.Location = new System.Drawing.Point(143, 238);
this.textBox26.Name = "textBox26";
this.textBox26.ReadOnly = true;
this.textBox26.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox26.TabIndex = 26;
this.textBox26.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox27
//
this.textBox27.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
this.textBox27.Location = new System.Drawing.Point(87, 238);
this.textBox27.Name = "textBox27";
this.textBox27.ReadOnly = true;
this.textBox27.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox27.TabIndex = 25;
this.textBox27.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox28
//
this.textBox28.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
this.textBox28.Location = new System.Drawing.Point(31, 238);
this.textBox28.Name = "textBox28";
this.textBox28.ReadOnly = true;
this.textBox28.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox28.TabIndex = 24;
this.textBox28.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox29
//
this.textBox29.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
```

```

this.textBox29.Location = new System.Drawing.Point(199, 203);
this.textBox29.Name = "textBox29";
this.textBox29.ReadOnly = true;
this.textBox29.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox29.TabIndex = 23;
this.textBox29.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox30
//
this.textBox30.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox30.Location = new System.Drawing.Point(143, 203);
this.textBox30.Name = "textBox30";
this.textBox30.ReadOnly = true;
this.textBox30.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox30.TabIndex = 22;
this.textBox30.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox31
//
this.textBox31.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox31.Location = new System.Drawing.Point(87, 203);
this.textBox31.Name = "textBox31";
this.textBox31.ReadOnly = true;
this.textBox31.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox31.TabIndex = 21;
this.textBox31.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// textBox32
//
this.textBox32.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.textBox32.Location = new System.Drawing.Point(31, 203);
this.textBox32.Name = "textBox32";
this.textBox32.ReadOnly = true;
this.textBox32.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
this.textBox32.TabIndex = 20;

```





```

this.textBox32.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
//
// button1
//
this.button1.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.button1.Location = new System.Drawing.Point(378, 133);
this.button1.Name = "button1";
this.button1.Size = new System.Drawing.Size(75, 29);
this.button1.TabIndex = 36;
this.button1.Text = "Start";
this.button1.UseVisualStyleBackColor = true;
this.button1.Click += new System.EventHandler(this.button1_Click);
//
// resultText
//
this.resultText.Location = new System.Drawing.Point(266, 176);
this.resultText.Multiline = true;
this.resultText.Name = "resultText";
this.resultText.ScrollBars = System.Windows.Forms.ScrollBars.Both;
this.resultText.Size = new System.Drawing.Size(208, 253);
this.resultText.TabIndex = 37;
//
// label4
//
this.label4.AutoSize = true;
this.label4.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
this.label4.Location = new System.Drawing.Point(257, 67);
this.label4.Name = "label4";
this.label4.Size = new System.Drawing.Size(51, 20);
this.label4.TabIndex = 39;
this.label4.Text = "flivl=";
//
// flivlTextBox
//
this.flivlTextBox.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));

```



```

        this.fliv1TextBox.Location = new System.Drawing.Point(307, 64);
        this.fliv1TextBox.Name = "fliv1TextBox";
        this.fliv1TextBox.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
        this.fliv1TextBox.TabIndex = 38;
        this.fliv1TextBox.TextAlign
System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
        this.fliv1TextBox.TextChanged += new
System.EventHandler(this.fliv1TextBox_TextChanged);
        //
        // label5
        //
        this.label5.AutoSize = true;
        this.label5.Font = new System.Drawing.Font(" 微軟正黑體 ", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
        this.label5.Location = new System.Drawing.Point(363, 67);
        this.label5.Name = "label5";
        this.label5.Size = new System.Drawing.Size(51, 20);
        this.label5.TabIndex = 41;
        this.label5.Text = "fliv2=";
        this.label5.Click += new System.EventHandler(this.label5_Click);
        //
        // fliv2TextBox
        //
        this.fliv2TextBox.Font = new System.Drawing.Font(" 微軟正黑體 ", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)(136)));
        this.fliv2TextBox.Location = new System.Drawing.Point(411, 64);
        this.fliv2TextBox.Name = "fliv2TextBox";
        this.fliv2TextBox.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
        this.fliv2TextBox.TabIndex = 40;
        this.fliv2TextBox.TextAlign =
System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
        this.fliv2TextBox.TextChanged += new
System.EventHandler(this.fliv2TextBox_TextChanged);
        //
        // label6
        //
        this.label6.AutoSize = true;
        this.label6.Font = new System.Drawing.Font(" 微軟正黑體 ", 12F,

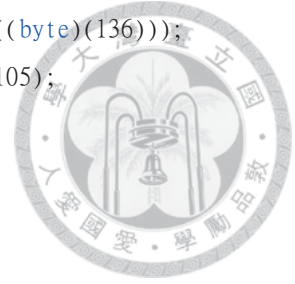
```



```

System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.label16.Location = new System.Drawing.Point(275, 105);
    this.label16.Name = "label16";
    this.label16.Size = new System.Drawing.Size(33, 20);
    this.label16.TabIndex = 43;
    this.label16.Text = "fs=";
    //
    // fsTextBox
    //
    this.fsTextBox.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.fsTextBox.Location = new System.Drawing.Point(307, 102);
    this.fsTextBox.Name = "fsTextBox";
    this.fsTextBox.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);
    this.fsTextBox.TabIndex = 42;
    this.fsTextBox.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
    this.fsTextBox.TextChanged += new
System.EventHandler(this.fsTextBox_TextChanged);
    //
    // label17
    //
    this.label17.AutoSize = true;
    this.label17.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.label17.Location = new System.Drawing.Point(378, 102);
    this.label17.Name = "label17";
    this.label17.Size = new System.Drawing.Size(36, 20);
    this.label17.TabIndex = 45;
    this.label17.Text = "fd=";
    this.label17.Click += new System.EventHandler(this.label17_Click);
    //
    // fdTextBox
    //
    this.fdTextBox.Font = new System.Drawing.Font("微軟正黑體", 12F,
System.Drawing.FontStyle.Regular, System.Drawing.GraphicsUnit.Point, ((byte)136));
    this.fdTextBox.Location = new System.Drawing.Point(411, 99);
    this.fdTextBox.Name = "fdTextBox";
    this.fdTextBox.Size = new System.Drawing.Size(50, 29);

```



```

this.fdTextBox.TabIndex = 44;
this.fdTextBox.TextAlign = System.Windows.Forms.HorizontalAlignment.Center;
this.fdTextBox.TextChanged +=
System.EventHandler(this.fdTextBox_TextChanged);
//
// Form1
//
this.AutoScaleDimensions = new System.Drawing.SizeF(6F, 12F);
this.AutoScaleMode = System.Windows.Forms.AutoScaleMode.Font;
this.ClientSize = new System.Drawing.Size(486, 441);
this.Controls.Add(this.label7);
this.Controls.Add(this.fdTextBox);
this.Controls.Add(this.label6);
this.Controls.Add(this.fsTextBox);
this.Controls.Add(this.label5);
this.Controls.Add(this.fliv2TextBox);
this.Controls.Add(this.label4);
this.Controls.Add(this.fliv1TextBox);
this.Controls.Add(this.resultText);
this.Controls.Add(this.button1);
this.Controls.Add(this.textBox17);
this.Controls.Add(this.textBox18);
this.Controls.Add(this.textBox19);
this.Controls.Add(this.textBox20);
this.Controls.Add(this.textBox21);
this.Controls.Add(this.textBox22);
this.Controls.Add(this.textBox23);
this.Controls.Add(this.textBox24);
this.Controls.Add(this.textBox25);
this.Controls.Add(this.textBox26);
this.Controls.Add(this.textBox27);
this.Controls.Add(this.textBox28);
this.Controls.Add(this.textBox29);
this.Controls.Add(this.textBox30);
this.Controls.Add(this.textBox31);
this.Controls.Add(this.textBox32);
this.Controls.Add(this.label3);
this.Controls.Add(this.label2);

```





```
this.Controls.Add(this.label1);
this.Controls.Add(this.nNumber);
this.Controls.Add(this.textBox13);
this.Controls.Add(this.textBox14);
this.Controls.Add(this.textBox15);
this.Controls.Add(this.textBox16);
this.Controls.Add(this.textBox9);
this.Controls.Add(this.textBox10);
this.Controls.Add(this.textBox11);
this.Controls.Add(this.textBox12);
this.Controls.Add(this.textBox8);
this.Controls.Add(this.textBox7);
this.Controls.Add(this.textBox6);
this.Controls.Add(this.textBox5);
this.Controls.Add(this.textBox4);
this.Controls.Add(this.textBox3);
this.Controls.Add(this.textBox2);
this.Controls.Add(this.textBox1);
this.Name = "Form1";
this.Text = "Form1";
this.ResumeLayout(false);
this.PerformLayout();

}

#endregion

private System.Windows.Forms.TextBox textBox1;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox2;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox3;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox4;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox5;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox6;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox7;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox8;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox9;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox10;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox11;
```

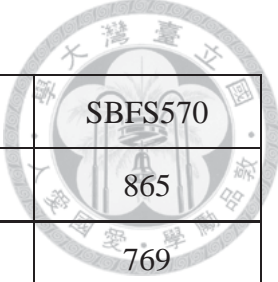
```

private System.Windows.Forms.TextBox textBox12;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox13;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox14;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox15;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox16;
private System.Windows.Forms.TextBox nNumber;
private System.Windows.Forms.Label label1;
private System.Windows.Forms.Label label2;
private System.Windows.Forms.Label label3;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox17;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox18;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox19;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox20;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox21;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox22;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox23;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox24;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox25;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox26;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox27;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox28;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox29;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox30;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox31;
private System.Windows.Forms.TextBox textBox32;
private System.Windows.Forms.Button button1;
private System.Windows.Forms.TextBox resultText;
private System.Windows.Forms.Label label4;
private System.Windows.Forms.TextBox fliv1TextBox;
private System.Windows.Forms.Label label5;
private System.Windows.Forms.TextBox fliv2TextBox;
private System.Windows.Forms.Label label6;
private System.Windows.Forms.TextBox fsTextBox;
private System.Windows.Forms.Label label7;
private System.Windows.Forms.TextBox fdTextBox;
}
}

```



2.各類別電池—充放電次數與電容量期望值對照表



	MC-MI	NMC-CO	Coated	SBFS570
1	1025	1127	820	865
2	1011	1116	826	769
3	998	1105	828	769
4	986	1095	827	788
5	974	1085	826	805
6	962	1076	824	818
7	951	1068	822	826
8	940	1059	820	832
9	929	1052	818	836
10	918	1044	815	838
11	908	1037	813	839
12	899	1031	811	840
13	889	1025	809	840
14	880	1019	807	840
15	871	1013	804	839
16	862	1008	802	839
17	854	1003	800	838
18	846	998	798	837
19	838	993	796	836
20	830	989	794	835
21	822	985	791	834
22	815	981	789	833

23	808	977	787	832
24	801	974	785	831
25	794	970	783	830
26	788	967	781	830
27	781	964	779	829
28	775	961	777	828
29	769	958	774	827
30	763	955	772	826
31	758	952	770	825
32	752	950	768	824
33	747	947	766	823
34	741	945	764	822
35	736	943	762	821
36	731	941	760	820
37	726	938	758	819
38	721	936	756	818
39	717	934	754	817
40	712	932	752	816
41	708	931	750	815
42	703	929	748	814
43	699	927	746	813
44	695	925	744	812
45	691	924	742	811
46	687	922	740	810

47	683	921	738	809
48	679	919	736	808
49	676	918	734	807
50	672	916	732	806
51	668	915	730	805
52	665	913	728	804
53	662	912	726	804
54	658	911	724	803
55	655	909	722	802
56	652	908	720	801
57	649	907	718	800
58	645	905	716	799
59	642	904	714	798
60	639	903	712	797
61	637	902	710	796
62	634	901	708	795
63	631	900	706	794
64	628	898	705	793
65	625	897	703	792
66	623	896	701	791
67	620	895	699	790
68	617	894	697	789
69	615	893	695	788
70	612	892	693	788

71	610	891	691	787
72	607	890	689	786
73	605	889	688	785
74	603	888	686	784
75	600	887	684	783
76	598	886	682	782
77	596	885	680	781
78	594	884	678	780
79	591	883	677	779
80	589	882	675	778
81	587	881	673	777
82	585	880	671	776
83	583	879	669	776
84	581	878	667	775
85	579	877	666	774
86	577	876	664	773
87	575	875	662	772
88	573	874	660	771
89	571	873	659	770
90	569	872	657	769
91	567	872	655	768
92	565	871	653	767
93	563	870	651	766
94	561	869	650	766

95	560	868	648	765
96	558	867	646	764
97	556	866	644	763
98	554	865	643	762
99	552	864	641	761
100	551	863	639	760
101	549	862	637	759
102	547	862	636	758
103	545	861	634	757
104	544	860	632	757
105	542	859	631	756
106	540	858	629	755
107	539	857	627	754
108	537	856	626	753
109	536	855	624	752
110	534	855	622	751
111	532	854	620	750
112	531	853	619	749
113	529	852	617	749
114	528	851	615	748
115	526	850	614	747
116	525	849	612	746
117	523	848	611	745
118	521	848	609	744

119	520	847	607	743
120	518	846	606	742
121	517	845	604	742
122	515	844	602	741
123	514	843	601	740
124	513	842	599	739
125	511	842	597	738
126	510	841	596	737
127	508	840	594	736
128	507	839	593	735
129	505	838	591	735
130	504	837	589	734
131	502	836	588	733
132	501	836	586	732
133	500	835	585	731
134	498	834	583	730
135	497	833	582	729
136	495	832	580	729
137	494	831	578	728
138	493	831	577	727
139	491	830	575	726
140	490	829	574	725
141	489	828	572	724
142	487	827	571	723

143	486	826	569	723
144	485	825	568	722
145	483	825	566	721
146	482	824	564	720
147	481	823	563	719
148	479	822	561	718
149	478	821	560	717
150	477	820	558	717
151	476	820	557	716
152	474	819	555	715
153	473	818	554	714
154	472	817	552	713
155	470	816	551	712
156	469	816	549	711
157	468	815	548	711
158	467	814	546	710
159	465	813	545	709
160	464	812	544	708
161	463	811	542	707
162	462	811	541	706
163	460	810	539	706
164	459	809	538	705
165	458	808	536	704
166	457	807	535	703

167	455	806	533	702
168	454	806	532	701
169	453	805	530	701
170	452	804	529	700
171	451	803	528	699
172	449	802	526	698
173	448	802	525	697
174	447	801	523	697
175	446	800	522	696
176	445	799	520	695
177	444	798	519	694
178	442	798	518	693
179	441	797	516	692
180	440	796	515	692
181	439	795	514	691
182	438	794	512	690
183	437	794	511	689
184	435	793	509	688
185	434	792	508	688
186	433	791	507	687
187	432	790	505	686
188	431	790	504	685
189	430	789	503	684
190	429	788	501	684

191	427	787	500	683
192	426	786	498	682
193	425	786	497	681
194	424	785	496	680
195	423	784	494	679
196	422	783	493	679
197	421	782	492	678
198	420	782	490	677
199	418	781	489	676
200	417	780	488	675
201	416	779	486	675
202	415	778	485	674
203	414	778	484	673
204	413	777	483	672
205	412	776	481	672
206	411	775	480	671
207	410	775	479	670
208	409	774	477	669
209	408	773	476	668
210	407	772	475	668
211	405	771	473	667
212	404	771	472	666
213	403	770	471	665
214	402	769	470	664

215	401	768	468	664
216	400	768	467	663
217	399	767	466	662
218	398	766	465	661
219	397	765	463	660
220	396	764	462	660
221	395	764	461	659
222	394	763	460	658
223	393	762	458	657
224	392	761	457	657
225	391	761	456	656
226	390	760	455	655
227	389	759	453	654
228	388	758	452	654
229	387	758	451	653
230	386	757	450	652
231	385	756	449	651
232	384	755	447	650
233	383	754	446	650
234	382	754	445	649
235	381	753	444	648
236	380	752	443	647
237	379	751	441	647
238	378	751	440	646

239	377	750	439	645
240	376	749	438	644
241	375	748	437	644
242	374	748	435	643
243	373	747	434	642
244	372	746	433	641
245	371	745	432	641
246	370	745	431	640
247	369	744	430	639
248	368	743	428	638
249	367	742	427	638
250	366	742	426	637
251	365	741	425	636
252	364	740	424	635
253	363	739	423	635
254	362	739	422	634
255	361	738	420	633
256	360	737	419	632
257	359	736	418	632
258	358	736	417	631
259	358	735	416	630
260	357	734	415	629
261	356	733	414	629
262	355	733	413	628

263	354	732	411	627
264	353	731	410	626
265	352	730	409	626
266	351	730	408	625
267	350	729	407	624
268	349	728	406	623
269	348	728	405	623
270	347	727	404	622
271	347	726	403	621
272	346	725	402	620
273	345	725	400	620
274	344	724	399	619
275	343	723	398	618
276	342	722	397	618
277	341	722	396	617
278	340	721	395	616
279	339	720	394	615
280	338	719	393	615
281	338	719	392	614
282	337	718	391	613
283	336	717	390	612
284	335	717	389	612
285	334	716	388	611
286	333	715	387	610

287	332	714	386	610
288	331	714	385	609
289	331	713	383	608
290	330	712	382	607
291	329	712	381	607
292	328	711	380	606
293	327	710	379	605
294	326	709	378	605
295	325	709	377	604
296	325	708	376	603
297	324	707	375	602
298	323	706	374	602
299	322	706	373	601
300	321	705	372	600

2.各類別電池—充放電次數與變異數對照表

	MC-MI	NMC-CO	Coated	SBFS570
1	401	373	419	416
2	403	376	419	416
3	406	379	419	417
4	408	382	419	418
5	409	385	419	419
6	411	387	419	419
7	413	389	419	419

8	414	391	419	419
9	415	393	418	419
10	416	395	418	419
11	417	396	418	419
12	417	398	418	419
13	418	399	418	419
14	418	400	418	419
15	418	401	418	419
16	419	402	418	419
17	419	403	418	419
18	419	404	418	419
19	419	405	418	419
20	419	406	417	419
21	418	406	417	419
22	418	407	417	419
23	418	408	417	419
24	418	408	417	419
25	417	409	417	419
26	417	409	417	419
27	416	410	417	419
28	416	410	416	419
29	415	411	416	419
30	415	411	416	419
31	414	411	416	419

32	414	412	416	419
33	413	412	416	419
34	413	412	415	419
35	412	412	415	419
36	411	413	415	419
37	411	413	415	419
38	410	413	415	418
39	409	413	414	418
40	409	414	414	418
41	408	414	414	418
42	407	414	414	418
43	407	414	413	418
44	406	414	413	418
45	405	414	413	418
46	405	415	413	418
47	404	415	413	418
48	403	415	412	418
49	402	415	412	418
50	402	415	412	418
51	401	415	412	418
52	400	415	411	418
53	400	416	411	418
54	399	416	411	418
55	398	416	411	418

56	397	416	410	418
57	397	416	410	418
58	396	416	410	418
59	395	416	409	418
60	395	416	409	418
61	394	416	409	418
62	393	416	409	418
63	393	417	408	418
64	392	417	408	418
65	391	417	408	417
66	391	417	407	417
67	390	417	407	417
68	389	417	407	417
69	388	417	406	417
70	388	417	406	417
71	387	417	406	417
72	386	417	405	417
73	386	417	405	417
74	385	417	405	417
75	385	417	404	417
76	384	417	404	417
77	383	417	404	417
78	383	418	403	417
79	382	418	403	417

80	381	418	403	417
81	381	418	402	417
82	380	418	402	416
83	379	418	401	416
84	379	418	401	416
85	378	418	401	416
86	378	418	400	416
87	377	418	400	416
88	376	418	400	416
89	376	418	399	416
90	375	418	399	416
91	374	418	398	416
92	374	418	398	416
93	373	418	398	416
94	373	418	397	416
95	372	418	397	416
96	371	418	396	415
97	371	418	396	415
98	370	418	396	415
99	370	418	395	415
100	369	418	395	415
101	368	418	394	415
102	368	418	394	415
103	367	418	394	415

104	367	418	393	415
105	366	418	393	415
106	365	419	392	415
107	365	419	392	414
108	364	419	391	414
109	364	419	391	414
110	363	419	391	414
111	363	419	390	414
112	362	419	390	414
113	361	419	389	414
114	361	419	389	414
115	360	419	388	414
116	360	419	388	414
117	359	419	388	414
118	359	419	387	413
119	358	419	387	413
120	357	419	386	413
121	357	419	386	413
122	356	419	385	413
123	356	419	385	413
124	355	419	384	413
125	355	419	384	413
126	354	419	383	413
127	353	419	383	413

128	353	419	382	412
129	352	419	382	412
130	352	419	382	412
131	351	419	381	412
132	351	419	381	412
133	350	419	380	412
134	349	419	380	412
135	349	419	379	412
136	348	419	379	412
137	348	419	378	411
138	347	419	378	411
139	347	419	377	411
140	346	419	377	411
141	346	419	376	411
142	345	419	376	411
143	344	419	375	411
144	344	419	375	411
145	343	419	374	411
146	343	419	374	410
147	342	419	373	410
148	342	419	373	410
149	341	419	372	410
150	341	419	372	410
151	340	419	371	410

152	339	419	371	410
153	339	419	370	410
154	338	418	370	409
155	338	418	369	409
156	337	418	369	409
157	337	418	368	409
158	336	418	368	409
159	336	418	367	409
160	335	418	367	409
161	334	418	366	409
162	334	418	366	408
163	333	418	365	408
164	333	418	365	408
165	332	418	364	408
166	332	418	364	408
167	331	418	363	408
168	331	418	362	408
169	330	418	362	407
170	329	418	361	407
171	329	418	361	407
172	328	418	360	407
173	328	418	360	407
174	327	418	359	407
175	327	418	359	407

176	326	418	358	406
177	326	418	358	406
178	325	418	357	406
179	324	418	357	406
180	324	418	356	406
181	323	418	356	406
182	323	418	355	406
183	322	418	354	405
184	322	418	354	405
185	321	417	353	405
186	321	417	353	405
187	320	417	352	405
188	319	417	352	405
189	319	417	351	405
190	318	417	351	404
191	318	417	350	404
192	317	417	350	404
193	317	417	349	404
194	316	417	348	404
195	316	417	348	404
196	315	417	347	404
197	314	417	347	403
198	314	417	346	403
199	313	417	346	403

200	313	417	345	403
201	312	417	345	403
202	312	417	344	403
203	311	417	344	402
204	311	417	343	402
205	310	416	342	402
206	310	416	342	402
207	309	416	341	402
208	308	416	341	402
209	308	416	340	402
210	307	416	340	401
211	307	416	339	401
212	306	416	339	401
213	306	416	338	401
214	305	416	337	401
215	305	416	337	401
216	304	416	336	400
217	303	416	336	400
218	303	416	335	400
219	302	416	335	400
220	302	415	334	400
221	301	415	334	400
222	301	415	333	399
223	300	415	332	399

224	300	415	332	399
225	299	415	331	399
226	299	415	331	399
227	298	415	330	399
228	297	415	330	398
229	297	415	329	398
230	296	415	328	398
231	296	415	328	398
232	295	415	327	398
233	295	415	327	398
234	294	414	326	397
235	294	414	326	397
236	293	414	325	397
237	293	414	324	397
238	292	414	324	397
239	291	414	323	396
240	291	414	323	396
241	290	414	322	396
242	290	414	322	396
243	289	414	321	396
244	289	414	321	396
245	288	414	320	395
246	288	414	319	395
247	287	413	319	395

248	287	413	318	395
249	286	413	318	395
250	286	413	317	395
251	285	413	317	394
252	284	413	316	394
253	284	413	315	394
254	283	413	315	394
255	283	413	314	394
256	282	413	314	393
257	282	413	313	393
258	281	412	313	393
259	281	412	312	393
260	280	412	311	393
261	280	412	311	392
262	279	412	310	392
263	279	412	310	392
264	278	412	309	392
265	277	412	309	392
266	277	412	308	392
267	276	412	308	391
268	276	412	307	391
269	275	411	306	391
270	275	411	306	391
271	274	411	305	391

272	274	411	305	390
273	273	411	304	390
274	273	411	304	390
275	272	411	303	390
276	272	411	302	390
277	271	411	302	389
278	271	411	301	389
279	270	410	301	389
280	270	410	300	389
281	269	410	300	389
282	268	410	299	389
283	268	410	298	388
284	267	410	298	388
285	267	410	297	388
286	266	410	297	388
287	266	410	296	388
288	265	409	296	387
289	265	409	295	387
290	264	409	295	387
291	264	409	294	387
292	263	409	293	387
293	263	409	293	386
294	262	409	292	386
295	262	409	292	386

296	261	409	291	386
297	261	409	291	386
298	260	408	290	385
299	260	408	290	385
300	401	373	419	416