

แบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้าของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Equivalent circuit model of zinc-ion battery



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

FACULTY OF ENGINEERING

Chulalongkorn University


Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	แบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้าของแบตเตอรี่ไอออน สังกะสี
โดย	น.ส.พนิดา พูลพิพัฒน์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....	คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์ (ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ประธานกรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรชัย อภรณ์วิชานพ)
.....	อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก (รองศาสตราจารย์ ดร.สุรเทพ เขียวหอม)
.....	กรรมการ (ดร.พิมพ์พร พลเพชร)
.....	กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรชัย บำรุงศรี)



พนิดา พูลพิพัฒน์ : แบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้าของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี.

(Equivalent circuit model of zinc-ion battery) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.สุรเทพ
เชี่ยวชาญ

การพัฒนาแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีต้องการระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่ (Battery management system; BMS) เพื่อควบคุมการดำเนินงานของแบตเตอรี่ให้มีสมรรถนะสูงและมีความปลอดภัยในการทำงาน ในปัจจุบันนี้การศึกษาเกี่ยวกับแบบจำลองของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสียังไม่แพร่หลายมากนัก ซึ่งระบบการจัดการแบตเตอรี่ต้องอาศัยแบบจำลองที่มีประสิทธิภาพเข้ามาช่วยในการทำนายตัวแปรสถานะ เช่น แรงดันไฟฟ้า (Voltage), กระแส (Current) และสถานะประจุ (State of charge) เป็นต้น ซึ่งตัวแปรสถานะเหล่านี้เป็นตัวที่บ่งบอกถึงสถานะการทำงานของแบตเตอรี่และยืดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ให้ยาวนานขึ้นได้ ในงานวิจัยนี้เราได้ศึกษาการทำแบบจำลองโดยอาศัยแบบจำลองบนพื้นฐานของแบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า (Equivalent Circuit Models; ECMs) สำหรับการระบุค่าพารามิเตอร์จะใช้วิธี Recursive least squares (RLS) และใช้ข้อมูลผลตอบสนองของพฤติกรรมทางไดนามิกของแบตเตอรี่จากการทดสอบ HPPC (Hybrid pulse power characterization) โดยการจำลองแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีมาใช้เป็นอินพุตของการทำแบบจำลอง ได้แก่ แบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC และแบบจำลอง PNGV ผลการทำแบบจำลองพบว่าแบบจำลอง Thevenin มีความแม่นยำที่สุดในการทำนายความต่างศักย์ของระบบโดยมีการใช้ค่าพารามิเตอร์แบบออนไลน์มากที่สุดเมื่อเทียบกับอีก 2 แบบจำลองที่ทำการศึกษา นอกจากนี้วิธีระบุค่าพารามิเตอร์แบบ RLS ยังสามารถช่วยลดค่าความผิดพลาดและมีความแม่นยำในการทำนายแรงดันไฟฟ้าของแบตเตอรี่แบบออนไลน์ได้

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

.....

ปี 2564

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

การศึกษา

.....

6170219421 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: Zinc-ion battery; Equivalent circuit model; Recursive least squares (RLS) method;

Panida Poolpipat : Equivalent circuit model of zinc-ion battery . Advisor: Assoc. Prof. SOORATHEP KHEAWHOM, Ph.D.

The battery management system (BMS) requires the effective modeling for battery's safety and lifespan prediction via the state variable controlling such as voltage, current and state of charge (SOC) etc. These variables are used to describe the state of charge of the battery. Nowadays, zinc-ion battery modeling has less studying. In this work, the battery model was built based on equivalent circuit model (ECMs). The traditional model of equivalent circuit model consists of Thevenin model, RC model and PNGV model which were established. The recursive least squares (RLS) method was combined the models for real-time identification. Moreover, the hybrid pulse power characterization (HPPC) test on a laboratory-scale battery was applied to gain both the dynamics and static response for the model building. The equivalent circuit model including Thevenin model, RC model and PNGV model were simulated by MATLAB. The simulation results presented that the Thevenin model could effectively identify the model parameter real-time. Additionally, the recursive least squares method was able to decrease the error. It could provide some more gainful reference for improving the precision of Zinc-ion batteries voltage estimation.

Field of Study: Chemical Engineering Student's Signature

.....

Academic Year: 2021 Advisor's Signature

.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องด้วยความกรุณาอย่างสูงจากคณาจารย์และผู้เชี่ยวชาญทั้งหลายที่คอยให้ความช่วยเหลือ ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.สุรเทพ เขียวหอม อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา รวมถึงข้อเสนอแนะต่างๆ ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาและแก้ไขเล่มวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์ด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดี ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อมรชัย อภรณ์วิชานพ เป็นอย่างสูงที่กรุณารับเป็นประธานสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. พิมพร พลเพชร เป็นอย่างสูงที่กรุณารับเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พรชัย บำรุงศรี เป็นอย่างสูงที่กรุณารับเป็นกรรมการภายนอกสอบวิทยานิพนธ์ และให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ ขอขอบพระคุณ ดร. วรัญญู ก้าวเอียน ที่ให้ความรู้และทักษะในการทำงานเครื่องมือ รวมถึงความช่วยเหลือ และให้คำแนะนำในการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ ขอขอบพระคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกในการทำงานสถานที่ เครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมีต่างๆ สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และครอบครัว ที่มอบโอกาสในการศึกษาเล่าเรียนตลอดจนคอยช่วยเหลือและให้กำลังใจเสมอมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

พนิดา พูลพิพัฒน์

สารบัญ

	หน้า
.....ค	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....ค	ค
.....ง	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ง	ง
กิตติกรรมประกาศ.....จ	จ
สารบัญ.....ฉ	ฉ
สารบัญตาราง.....ฉ	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....ญ	ญ
บทที่ 1 บทนำ..... 1	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา..... 1	1
1.2 วัตถุประสงค์..... 3	3
1.3 ขอบเขตการทดลอง..... 3	3
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง..... 4	4
2.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับแบตเตอรี่..... 4	4
2.2 แบตเตอรี่ไอออนสังกะสี (Zinc-ion batteries)..... 4	4
2.2.1 ภาพรวมของแบตเตอรี่..... 4	4
2.2.2 แบตเตอรี่สังกะสีเคลดต่ำ-แมงกานีส (δ -MnO ₂) สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลาย (Aqueous System)..... 6	6
2.3 แบบจำลองแบตเตอรี่..... 6	6
2.3.1 ระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่ (Battery Management System : BMS)..... 6	6
2.3.2 แบบจำลองของแบตเตอรี่ (Battery Modeling)..... 6	6

2.3.2.1	ภาพรวมของแบบจำลองแบตเตอรี่.....	6
2.3.2.2	แบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า (Equivalent circuit model: ECMs).....	7
2.3.2.2.1	แบบจำลอง Rint (Rint Model)	7
2.3.2.2.2	แบบจำลอง Thevenin (Thevenin Model).....	8
2.3.2.2.3	แบบจำลอง RC (RC Model)	8
2.3.2.2.4	แบบจำลอง PNGV (PNGV Model)	9
2.4	การทดสอบ HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization)	10
บทที่ 3	ระเบียบงานวิจัย.....	11
3.1	การเตรียมแบตเตอรี่สังกะสี เดลต้าแมงกานีสออกไซด์ (δ -MnO ₂).....	11
3.1.1	การสังเคราะห์เดลต้าแมงกานีสออกไซด์.....	11
3.1.2	การเตรียมอิเล็กโทรไลต์.....	11
3.1.3	การเตรียมขั้วแอโนดและแผ่นกั้น.....	11
3.1.4	การเตรียมขั้วแคโทด	11
3.1.4.1	การเตรียมน้ำหมึก.....	11
3.1.4.2	การเคลือบผิว.....	12
3.1.4.3	การเจาะ.....	12
3.1.5	การประกอบแบตเตอรี่.....	12
3.2	การทดสอบ HPPC.....	13
3.3	การระบุค่าพารามิเตอร์ (Parameter identification).....	14
3.1.1	แบบจำลอง <i>Thevenin</i>	14
3.1.2	แบบจำลอง RC กรณีมีคู่ขนาน RC 2 คู่ (2^{nd} -order parallel RC).....	16
3.1.3	แบบจำลอง PNGV	18

บทที่ 4	ผลการทดลอง.....	20
4.1	ผลการทดสอบ HPPC ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี.....	20
4.2	ผลการทำนายของแบบจำลอง Thevenin.....	24
4.2.1	การตรวจสอบความแม่นยำของพารามิเตอร์ (Parameter validation)	28
4.3	ผลการทำนายของแบบจำลอง 2 nd - order RC	30
4.4	ผลการทำนายของแบบจำลอง PNGV	35
4.5	เปรียบเทียบผลการทำนายของทั้ง 3 แบบจำลอง.....	39
4.6	การวัดค่าความผิดพลาดด้วยวิธี Mean Absolute Percentage Error (MAPE).....	40
4.6.1	Mean absolute percentage error เทียบกับ forgetting factor.....	40
4.6.2	ผล Mean absolute percentage error ของข้อมูลแต่ละชุด.....	41
บทที่ 5	สรุปผลการทดลอง.....	44
5.1	สรุปผลการทดลอง	44
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	45
ภาคผนวก.....		46
บรรณานุกรม.....		54
ประวัติผู้เขียน.....		58

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 องค์ประกอบของข้าวแคโทด	3
ตาราง 2 แสดงค่าความผิดพลาด MAPE ของข้อมูลชุดที่ 4. 5. 7 และ 8	28
ตาราง 3 แสดงค่า Optimized forgetting factor กับ MAPE (%) จากรูปที่ 22	41
ตาราง 4 แสดงค่า Optimized forgetting factor กับ MAPE (%) ของข้อมูลแต่ละชุด	43
ตาราง 5 แสดงสัดส่วนของส่วนประกอบของข้าวแคโทด	46



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 องค์ประกอบเซลล์พื้นฐาน ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ.....	4
รูปที่ 2 แผนภาพแสดงกลไกการอัด/คายประจุของแบตเตอรี่ซิงค์ไอออน.....	5
รูปที่ 3 วงจรของแบบจำลอง Rint.....	7
รูปที่ 4 วงจรของแบบจำลอง Thevenin.....	8
รูปที่ 5 วงจรของแบบจำลอง RC.....	9
รูปที่ 6 วงจรของแบบจำลอง PNGV.....	9
รูปที่ 7 แสดงสัญญาณจากการทดสอบ HPPC.....	10
รูปที่ 8 ภาพแสดงองค์ประกอบของแบตเตอรี่แบบเหรียญ.....	12
รูปที่ 9 กราฟแสดงค่าข้อมูลจากการทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี HPPC.....	13
รูปที่ 10 ภาพขยายของแรงดันที่ได้จากการทดสอบ HPPC.....	13
รูปที่ 11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลาของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่ได้จากการ ทำทดสอบ HPPC.....	20
รูปที่ 12 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี ที่ได้จากการทำทดสอบ HPPC ข.) ภาพขยายของรูป 12 ก.).....	21
รูปที่ 13 ผลการทดสอบ HPPC ของแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม (Yang et al., 2017).....	21
รูปที่ 14 ผลตอบสนอง EIS ของแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม(Yang et al., 2017).....	23
รูปที่ 15 ผลตอบสนอง EIS ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี (Xiong et al., 2020).....	23
รูปที่ 16 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลอง แบบจำลอง Thevenin เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง ข.) ภาพขยายของรูป ก.).....	25
รูปที่ 17 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ R_o กับเวลา, ข.) R_1 เวลา.....	27

รูปที่ 18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันของระบบกับเวลาโดยเปรียบเทียบกันระหว่างผลจากการทดสอบ HPPC และค่าที่ได้จากการทำนายของข้อมูลแต่ละชุด ได้แก่ ก.) ข้อมูลชุดที่ 4, ข.) ข้อมูลชุดที่ 5, ค.) ข้อมูลชุดที่ 7, และ ง.) ข้อมูลชุดที่ 8	29
รูปที่ 19 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลองแบบจำลอง RC เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง ข.) ภาพขยายของรูป ก.)	31
รูปที่ 20 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ R_o กับเวลา, ข.) R_1 เวลา, ค.) R_2 กับเวลา, ง.) C_1 กับเวลา และ จ.) C_2 กับเวลา.....	34
รูปที่ 21 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลองแบบจำลอง PNGV เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง และ ข.) ภาพขยายของรูป ก.).....	36
รูปที่ 22 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ R_o กับเวลา, ข.) R_1 เวลา,	38
รูปที่ 23 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC และแบบจำลอง PNGV เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง.....	40
รูปที่ 24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Mean absolute percentage error กับ Forgetting factor.....	41
รูปที่ 25 กราฟแสดงค่า Mean absolute percentage error ของข้อมูลจากการทดสอบทั้ง 7 ครั้ง	42
รูปที่ 26 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 1.....	48
รูปที่ 27 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 2.....	48
รูปที่ 28 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 3.....	49
รูปที่ 29 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 4.....	49
รูปที่ 30 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 5.....	50
รูปที่ 31 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 6.....	50
รูปที่ 32 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 7.....	51
รูปที่ 33 กราฟแสดงค่าชุดพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Thevenin ณ เวลาใดๆ.....	51
รูปที่ 34 กราฟแสดงค่าชุดพารามิเตอร์ของแบบจำลอง RC ณ เวลาใดๆ.....	52

รูปที่ 35 กราฟแสดงค่าชุดพารามิเตอร์ของแบบจำลอง PNGV ณ เวลาใดๆ52



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานทดแทน (Renewable energy) เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น เนื่องจากภาวะโลกร้อนที่เกิดจากการใช้พลังงานจากฟอสซิล เช่น ถ่านหิน, ปิโตรเลียม และก๊าซธรรมชาติในปริมาณมาก ซึ่งนำไปสู่การปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นจำนวนมหาศาล ถึงแม้ว่าการใช้พลังงานทดแทน เช่น พลังงานลม, พลังงานแสงอาทิตย์, พลังงานน้ำ และพลังงานความร้อนใต้พิภพ เป็นต้น จะสามารถลดการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงได้ แต่การผลิตไฟฟ้าจากพลังงานเหล่านี้มีความแปรปรวนสูง ไม่มีเสถียรภาพ และไม่สามารถผลิตไฟฟ้าได้ตลอดเวลา ดังนั้นจึงต้องมีระบบกักเก็บพลังงาน (Energy storage system: ESS) เพื่อช่วยในการรักษาเสถียรภาพและบริหารจัดการระบบไฟฟ้า ระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้าจึงถือเป็นกุญแจสำคัญที่ช่วยในการบริหารจัดการการผลิตไฟฟ้าจากพลังงานหมุนเวียน (Ming et al., 2019)

หนึ่งในระบบกักเก็บพลังงานไฟฟ้าที่นิยมใช้กันมากที่สุดนั่นก็คือแบตเตอรี่ทุติยภูมิหรือแบตเตอรี่ที่สามารถอัดประจุซ้ำได้ แบตเตอรี่ไอออนสังกะสีเป็นแบตเตอรี่ประเภทหนึ่งที่มีศักยภาพสูงซึ่งให้พลังงานจำเพาะ (specific energy) และความจุจำเพาะ (specific capacity) สูงประมาณ 200 Wh/g และ 200 mAh/g ตามลำดับ (Xu et al., 2012) นอกจากนี้โลหะสังกะสีและสารประกอบแมงกานีสออกไซด์เป็นวัสดุที่มีปริมาณมาก หาได้ง่าย ราคาต่ำ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีความปลอดภัยในการใช้งานสูง และสามารถนำมารีไซเคิลได้ง่าย (Kao-ian, Pornprasertsuk, et al., 2019) อย่างไรก็ตามแบตเตอรี่ไอออนสังกะสียังอยู่ในช่วงต้นของการพัฒนา นอกจากนี้ด้วยลักษณะการทำงานของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีซึ่งศักย์ไฟฟ้าจะแปรผันตามสถานะการอัดประจุของแบตเตอรี่ ในการประยุกต์ใช้งานแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีนั้นต้องการระบบบริหารจัดการเพื่อเพิ่มสมรรถนะและความน่าเชื่อถือของระบบแบตเตอรี่

ดังนั้นระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่ (Battery Management System: BMS) จึงมีความจำเป็นต่อการพัฒนาแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีเป็นอย่างมาก ซึ่งระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่นี้ช่วยรักษาสมดุลการทำงาน และยืดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่ การพัฒนาระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่นั้นต้องอาศัยแบบจำลองที่มีประสิทธิภาพเข้ามาช่วยในการทำนายตัวแปรสถานะของตัวแบตเตอรี่ เช่น กระแส, อุณหภูมิ, สถานะประจุ (State Of Charge: SOC) และตัวแปรอื่น ๆ ของแบตเตอรี่ (Jin et al., 2013) เป็นต้น

แบบจำลองสำหรับระบบแบตเตอรี่นั้นสามารถแบ่งได้เป็น แบบจำลองไฟฟ้าเคมี (Electrochemical models) , แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical models) และแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า (Equivalent circuit model: ECMs) แบบจำลองไฟฟ้าเคมีเป็นแบบจำลองที่มีความซับซ้อนสูง ในขณะที่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีความผิดพลาดสูงและเหมาะกับการใช้งานในบางกรณีเท่านั้น ส่วนแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าเชิงไฟฟ้าสามารถอธิบายลักษณะการทำงานของแบตเตอรี่ได้โดยใช่วงจรไฟฟ้าพื้นฐานและเข้าใจง่าย (Jia et al., 2011) ดังนั้นแบบจำลองประเภทนี้จึงถูกนำมาใช้ในการสร้างแบบจำลองของระบบแบตเตอรี่ชนิดต่าง ๆ

โดยทั่วไปแบบจำลองในกลุ่ม ECMs มีด้วยกัน 5 แบบ ได้แก่ แบบจำลอง Rint, แบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC, แบบจำลอง PNGV, และแบบจำลองปรับปรุงของ PNGV (Meng et al., 2018) แบบจำลอง Rint ประกอบด้วยวงจรไฟฟ้าที่มีแหล่งจ่ายแรงดันในอุดมคติ 1 ตัว และความต้านทาน 1 ตัว ต่อกันแบบอนุกรม ซึ่งแบบจำลองนี้ไม่สามารถสะท้อนผลจากปรากฏการณ์โพลาไรซ์ของแบตเตอรี่ได้ (Jin et al., 2013) โครงสร้างของแบบจำลอง Thevenin ประกอบด้วยแหล่งจ่ายแรงดัน 1 ตัว หมายถึง แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดของแบตเตอรี่ (Open circuit voltage) ตัวเก็บประจุและตัวต้านทานต่อขนานกัน 1 คู่ (RC pair) เพื่ออธิบายผลจากปรากฏการณ์โพลาไรซ์ของแบตเตอรี่ และตัวต้านทาน 1 ตัว สื่อถึงความต้านทานภายในของแบตเตอรี่ ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้ต่ออนุกรมกันเป็นวงจรไฟฟ้า (Quanshi, 2005) แบบจำลอง RC เป็นแบบจำลองที่มีพื้นฐานเดียวกับแบบจำลอง Thevenin มีลักษณะของวงจรไฟฟ้าเทียบเท่าเหมือนกันแต่มีคู่ RC เพิ่มขึ้นตามความซับซ้อนของระบบ (Kao-ian, Kheawhom, et al., 2019) แบบจำลอง PNGV และแบบจำลองปรับปรุง PNGV ถูกสร้างขึ้นบนพื้นฐานของแบบจำลอง Thevenin โดยเพิ่มตัวเก็บประจุเข้ามา 1 ตัวสำหรับแบบจำลอง PNGV เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงของแรงเคลื่อนไฟฟ้า (Electromotive force) (Quanshi, 2005) ส่วนในแบบจำลองปรับปรุง PNGV จะเพิ่มตัวเก็บประจุและตัวต้านทานต่อขนานกัน 1 คู่ จากแบบจำลองเดิมของ PNGV เพื่ออธิบายลักษณะอัดประจุและคายประจุ (Dai et al., 2010)

แบบจำลองของแบตเตอรี่ที่เหมาะสมสำหรับระบบการจัดการแบตเตอรี่ต้องมีความซับซ้อนน้อย เข้าใจง่าย มีความแม่นยำสูง เพื่อให้แน่ใจว่าสถานะแบตเตอรี่ที่ประมาณได้นั้นมีความถูกต้อง ดังนั้นการเลือกแบบจำลองแบตเตอรี่ควรพิจารณาจากความแม่นยำของแบบจำลอง, โครงสร้างของแบบจำลอง และความแม่นยำในการประมาณค่าพารามิเตอร์ (Jin et al., 2013)

จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาความเหมาะสมของแบบจำลองในกลุ่มแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า (ECMs) สำหรับแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี ได้แก่ แบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC และแบบจำลอง PNGV โดยใช้ข้อมูล HPPC (Hybrid pulse power characteristic) ซึ่งแสดงผลตอบสนองของพฤติกรรมทางพลวัต (Dynamic) ของแบตเตอรี่ที่ได้จากการทดสอบแบตเตอรี่มาใช้ในการสร้างแบบจำลอง โดยจะทำการสร้างแบบจำลองด้วยโปรแกรม MATLAB

1.2 วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อพัฒนาแบบจำลองสำหรับแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี บนพื้นฐานของแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า (ECMs) ซึ่งสามารถนำไปใช้ในระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่ได้
- 2) ศึกษาความเหมาะสมของแบบจำลองในกลุ่มแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า ในการทำนายแรงดัน (Voltage) ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี

1.3 ขอบเขตการทดลอง

- 1) แบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่ใช้ทดสอบจะใช้ขั้วลบซึ่งทำจากโลหะสังกะสีและใช้เคลือบแมงกานีสออกไซด์ (δ -MnO₂) เป็นขั้วบวก ส่วนอิเล็กโทรไลต์จะใช้สารละลาย ซิงค์ซัลเฟต ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และใช้กระดาษกรองใยแก้ว (Glass microfiber paper) เป็นแผ่นกั้น
- 2) ทำการทดสอบ HPPC (Hybrid pulse power characteristic) เพื่อนำผลตอบสนองพฤติกรรมทางพลวัตของแบตเตอรี่ที่ได้มาใช้ในการสร้างแบบจำลอง
- 3) ทำการระบุค่าพารามิเตอร์โดย วิธี *Recursive Least Square Method*
- 4) ทำการเปรียบเทียบความเหมาะสมของแบบจำลองในกลุ่มแบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า ได้แก่ แบบจำลอง RC, แบบจำลอง Thevenin และแบบจำลอง PNGV

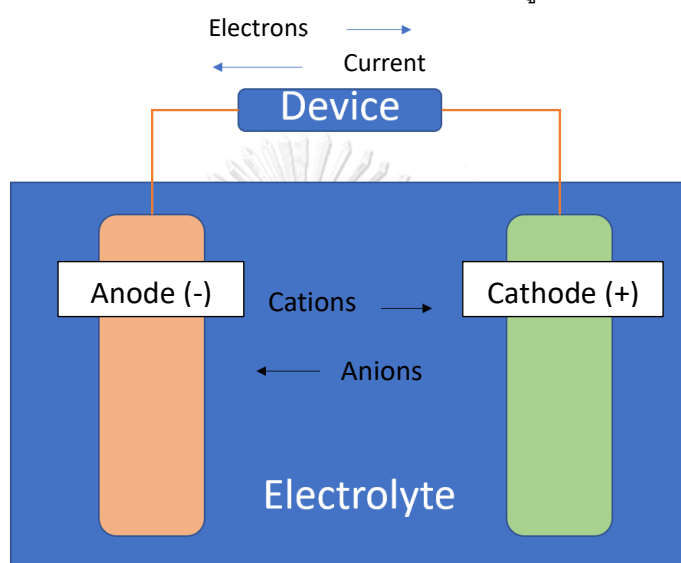
ตาราง 1 องค์ประกอบของขั้วแคโทด

วัสดุ	สัดส่วน (% โดยน้ำหนัก)
เคลือบแมงกานีสออกไซด์ (δ -MnO ₂)	80
คาร์บอนกัมมันต์ (carbon black)	10
ตัวประสาน (binder) (PVDF)	10
ตัวทำละลาย (solvent) (NMP)	5

บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับแบตเตอรี่

แบตเตอรี่หรือเซลล์เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า มีส่วนประกอบหลักสามอย่างในเซลล์ ได้แก่ ขั้วแอโนด ขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ สิ่งเหล่านี้มีความสำคัญต่อการสร้างแบตเตอรี่ฟังก์ชันที่แปลงพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า แสดงในรูปที่ 1 (Root, 2011)



รูปที่ 1 องค์ประกอบเซลล์พื้นฐาน ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ

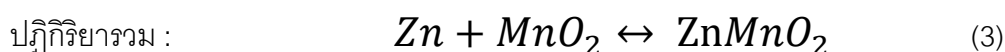
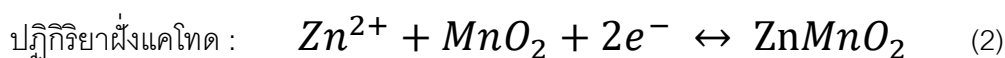
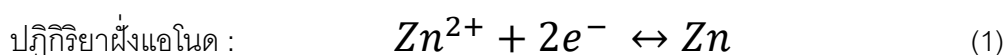
ที่ขั้วลบ อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกจากขั้วไฟฟ้า ไปยังวงจรภายนอก สู่ขั้วแคโทดหรือขั้วบวก ซึ่งรับอิเล็กตรอนจากวงจรภายนอก อิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็นกลางให้อิออนเคลื่อนที่ซึ่งประกอบด้วยประจุบวกและลบ

2.2 แบตเตอรี่ไอออนสังกะสี (Zinc-ion batteries)

2.2.1 ภาพรวมของแบตเตอรี่

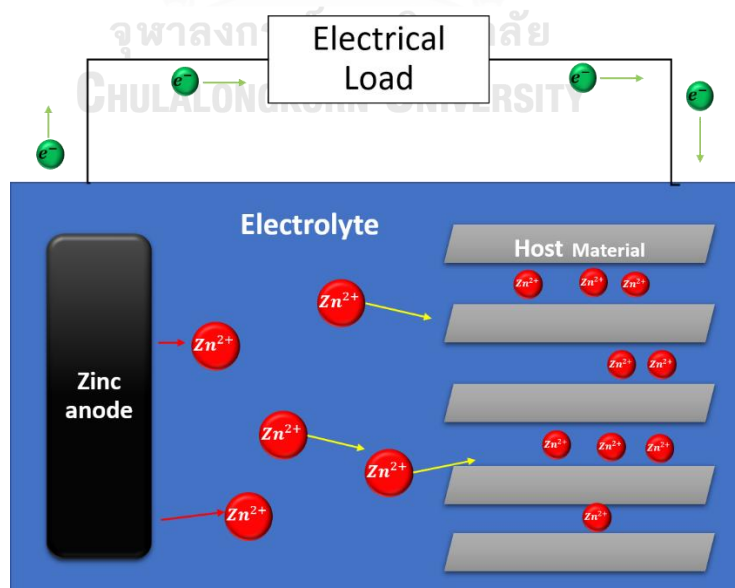
แบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่มีขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสออกไซด์มีกลไกการอัดประจุ ดังต่อไปนี้

(Kao-ian, Pornprasertsuk, et al., 2019)



ในระหว่างการคายประจุโลหะสังกะสีที่ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดจะถูกออกซิไดซ์เป็นสังกะสี (II) จากนั้นจะไปแทรกตัวอยู่ในระหว่างชั้นของแมงกานีสออกไซด์ (Host MnO_2) ในตอนเริ่มต้นแมงกานีสในสารประกอบแมงกานีสออกไซด์มีสถานะการออกซิเดชัน (Oxidation) ที่ +4 เลขออกซิเดชันของแมงกานีสจะลดลงเหลือ +2 หลังจากการแทรกตัวของไอออนสังกะสี จำนวนของประจุที่ถ่ายโอนจากกระบวนการสามารถคำนวณทางทฤษฎีได้คือ 616 mAh/g และเซลล์นี้ควรจะมีควมจุ (Capacity) 616 mAh ต่อ 1 กรัมของแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามจากรายงานหลาย ๆ แหล่ง พบว่าแบตเตอรี่สังกะสีแมงกานีสมีความจุจำเพาะ (Specific capacity) อยู่ที่ 200 mAh/g นั้นหมายถึงมีเพียง 32.5 % ของแมงกานีสออกไซด์ที่เกิดปฏิกิริยา ความจุสูงสุดของชั้นแมงกานีสออกไซด์ (Host MnO_2) ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึก ซึ่งมีด้วยกันหลายแบบ ได้แก่ α -, β -, γ -, δ -, λ - และ ϵ - (Ming et al., 2019)

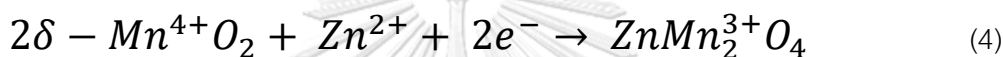
แรงดันเปิดวงจรในตอนแรก (Open circuit voltage: OCV) ของเซลล์นี้ประมาณ 1.3 ถึง 1.5 โวลต์ (Ming et al., 2019) ซึ่งช่วงโวลต์นี้ แรงดันของขั้วแคโทดจะลดลงในขณะที่เกิดการแทรกตัวของไอออนสังกะสีเพิ่มขึ้น ดังนั้นแรงดันรวมของเซลล์จะสัมพันธ์ (Polarization) กับการแทรกตัวของไอออนสังกะสีด้วย ซึ่งเป็นพฤติกรรมทางเทอร์โมไดนามิก อัตราความสามารถในการจุ (Rate capability) กำลัง (Power) และอายุการใช้งานที่คงที่ (long-term stability) คุณสมบัติเหล่านี้ยังเป็นความท้าทายในการพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดนี้ ดังนั้นเพื่อที่จะพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดนี้ จำเป็นต้องสังเกตถึงปัจจัยที่มีผลต่อพฤติกรรมในขณะที่แบตเตอรี่เสถียรและมีพฤติกรรมทางพลวัตของระบบแบตเตอรี่นี้



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงกลไกการอัด/คายประจุของแบตเตอรี่ซึ่งคือไอออน

2.2.2 แบตเตอรี่สังกะสีเดลต้า-แมงกานีส (δ -MnO₂) สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลาย (Aqueous System)

ในกรณีของเดลต้าแมงกานีสออกไซด์ (δ -MnO₂) สังกะสี (II) ไอออนจะเข้าไปแทรกตัว (intercalation) ระหว่างชั้นของเดลต้าแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งประกอบด้วยชั้นของทรงเหลี่ยมแปดหน้า MO₆ ที่ติดกับขอบ ลักษณะเช่นนี้คล้ายกับการแทรกตัวของไอออนลิเทียม เช่น LiCoO₂ อย่างไรก็ตามเนื่องจากความหลากหลายของเดลต้าแมงกานีสออกไซด์ที่มีหลายสถานะ เช่น birnessite, buserite, chalcophanite, และ vernadite เป็นต้น ทำให้เกิดแคทไอออนและจำนวนโมเลกุลน้ำที่แตกต่างกันภายในชั้น ยกตัวอย่างเช่น spinel-type ZnMn₂³⁺O₄ ซึ่งแสดงกลไกปฏิกิริยาดังนี้ (Khamsanga et al., 2019; Yabuuchi et al., 2013)



จากการศึกษา พบว่าความจุ (Capacity) ของเดลต้าแมงกานีสออกไซด์สำหรับอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นสารละลาย (Aqueous System) มีค่า 250 mAh/g (Ko et al., 2018)

2.3 แบบจำลองแบตเตอรี่

2.3.1 ระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่ (Battery Management System : BMS)

ระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่มีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการพัฒนาแบตเตอรี่เพื่อเป็นการสร้างความน่าเชื่อถือและความปลอดภัยต่อการใช้งานให้กับตัวแบตเตอรี่นั้น ๆ ระบบจัดการแบตเตอรี่สามารถ ป้องกันการชาร์จแบตเตอรี่มากเกินไปและคาดการณ์อายุการใช้งานแบตเตอรี่ได้อีกด้วย (You et al., 2018) นอกจากนี้ ระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่ยังแสดงค่าสถานะการทำงานที่คงที่และมีประสิทธิภาพ ข้อมูล BMS จะถูกใช้เพื่อประมาณความแตกต่างระหว่างสถานะของประจุ (SOC) กับแรงดันไฟฟ้าและสถานะปัจจุบันที่แท้จริง

2.3.2 แบบจำลองของแบตเตอรี่ (Battery Modeling)

2.3.2.1 ภาพรวมของแบบจำลองแบตเตอรี่

แบบจำลองสำหรับระบบแบตเตอรี่สามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบ นั่นคือ แบบจำลองไฟฟ้าเคมี (Electrochemical models) , แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Empirical models) และแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า (Equivalent circuit model: ECMs) แบบจำลองไฟฟ้าเคมีเป็นแบบจำลองที่มีความซับซ้อนสูง ในขณะที่แบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีความผิดพลาดสูงและเหมาะกับการใช้งานในบางกรณีเท่านั้น ส่วนแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าเชิงไฟฟ้าสามารถ

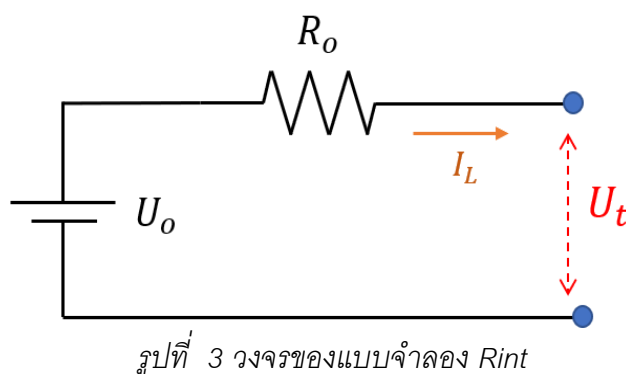
อธิบายลักษณะการทำงานของแบตเตอรี่ได้โดยใช้วงจรไฟฟ้าพื้นฐานและสามารถเข้าใจง่าย (Jin et al., 2013)

2.3.2.2 แบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า (Equivalent circuit model: ECMs)

แบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้านี้เป็นการใช้วงจรไฟฟ้าพื้นฐานมาอธิบายการทำงานของแบตเตอรี่ ซึ่งภายในแบบจำลองจะประกอบไปด้วยแรงดันไฟฟ้าวงจเปิด (Open circuit voltage), ตัวต้านทาน, ตัวเก็บประจุ และคู่ขนานตัวต้านทานกับตัวเก็บประจุ (RC Pairs) ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้ได้สะท้อนถึงการทำงานและปรากฏการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นภายในแบตเตอรี่ (Jin et al., 2013) แบบจำลองชนิดนี้มีความแม่นยำในการทำนายพฤติกรรมของแบตเตอรี่สูง ยกตัวอย่างเช่นวงจร RC มีพฤติกรรมทางพลวัตเป็นเอ็กโพเนนเชียล สร้างมาเพื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาพื้นผิวของแบตเตอรี่ ซึ่งมีความสัมพันธ์กันระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าเกินตัว (Overpotential) ของปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า แบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้ามีด้วยกัน 5 แบบ ได้แก่ แบบจำลอง Rint, แบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC, แบบจำลอง PNGV, และแบบจำลองปรับปรุงของ PNGV (Meng et al., 2018)

2.3.2.2.1 แบบจำลอง Rint (Rint Model)

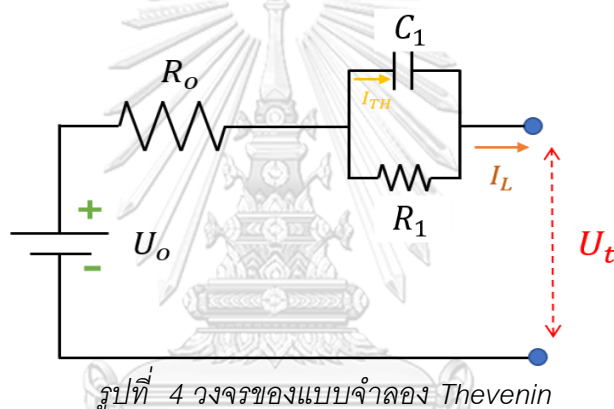
แบบจำลองนี้เป็นแบบจำลองพื้นฐานที่สุดในกลุ่มแบบจำลอง ECMs ซึ่งประกอบไปด้วยแรงดันเปิดวงจรในอุดมคติ (ideal open circuit voltage: OCV) 1 ตัว (U_0), ตัวต้านทาน 1 ตัว (R_0) ต่ออนุกรมกันเป็นวงจร ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้มีพฤติกรรมทางพลวัตเปลี่ยนแปลงตามสถานะประจุ (SOC), SOH และอุณหภูมิ องค์ประกอบของวงจรแสดงในรูปที่ 4 และความต่างศักย์ของระบบแสดงดังสมการที่ 5 ในรูปแบบทรานเฟอร์ฟังก์ชัน (Transfer function) (He et al., 2011)



$$U_t(s) = U_0(s) + R_0 I(s) \quad (5)$$

2.3.2.2.2 แบบจำลอง Thevenin (Thevenin Model)

แบบจำลอง Thevenin เป็นแบบจำลองทั่วไปที่นำไปใช้อย่างแพร่หลายในการสร้างแบบจำลองแบตเตอรี่ ซึ่งเป็นพื้นฐานของวงจรในกลุ่ม ECMs และแบบจำลองนี้ได้รับการปรับปรุงมาจากแบบจำลอง Rint ทำให้สามารถรองรับการทำนายปรากฏการณ์โพลาไรเซชัน (Polarization) ในแบตเตอรี่ได้ โดยการเพิ่มคู่ RC เข้ามาในองค์ประกอบภายในวงจรได้แก่ แหล่งจ่ายแรงดัน 1 ตัว แทน แรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดของแบตเตอรี่ (Open circuit voltage), (U_o) ตัวเก็บประจุ (C_1) กับตัวต้านทาน (R_1) ต่อขนานกัน 1 คู่ (RC pair) เพื่ออธิบายผลจากปรากฏการณ์โพลาไรเซชันของแบตเตอรี่ และตัวต้านทาน 1 ตัว (R_o) แทนความต้านทานภายในของแบตเตอรี่ ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้ต่ออนุกรมกันเป็นวงจรไฟฟ้าดังรูปที่ 5 และความต่างศักย์ของระบบแสดงดังสมการที่ 6 ในรูปแบบทรานเฟอร์ฟังก์ชัน (Transfer function) (Quanshi, 2005)

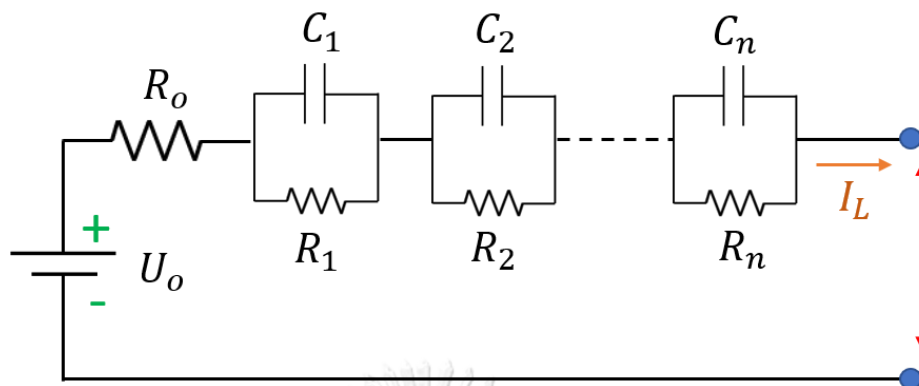


$$U_t(s) = U_o - R_o I(s) - \left(\frac{R_1}{1 + R_1 C_1 s} \right) I(s) \quad (6)$$

2.3.2.2.3 แบบจำลอง RC (RC Model)

แบบจำลอง RC มีพื้นฐานมาจากแบบจำลอง Thevenin พัฒนาโดยการเพิ่มคู่ RC เข้ามาเพื่อรองรับความซับซ้อนของแบตเตอรี่นั้น ๆ ยกตัวอย่างเช่น วงจร RC ลำดับ 2 (2^{nd} order) จะประกอบด้วยแรงดันวงจรเปิด (Open circuit voltage: OCV) (U_o), ความต้านทาน (R_o) คือ ความต้านทานภายในของแบตเตอรี่, ความต้านทาน (R_1) คือ ความต้านทานของตัวเก็บประจุ, ตัวเก็บประจุ (C_1) คือ ตัวเก็บประจุพื้นผิว (Surface capacitor), ความต้านทาน (R_2) เรียกว่า End resistor, และตัวเก็บประจุ (C_2) เรียกว่า Bulk resistor แสดงถึง ความสามารถในการเก็บประจุจำนวนมากของแบตเตอรี่ ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้ต่ออนุกรมกันเป็นวงจรไฟฟ้าดังรูปที่ 6 และความ

ต่างศักย์ของระบบแสดงดังสมการที่ 7 ในรูปแบบทราานเฟอร์ฟังก์ชัน (Transfer function) (Kao-ian, Kheawhom, et al., 2019)

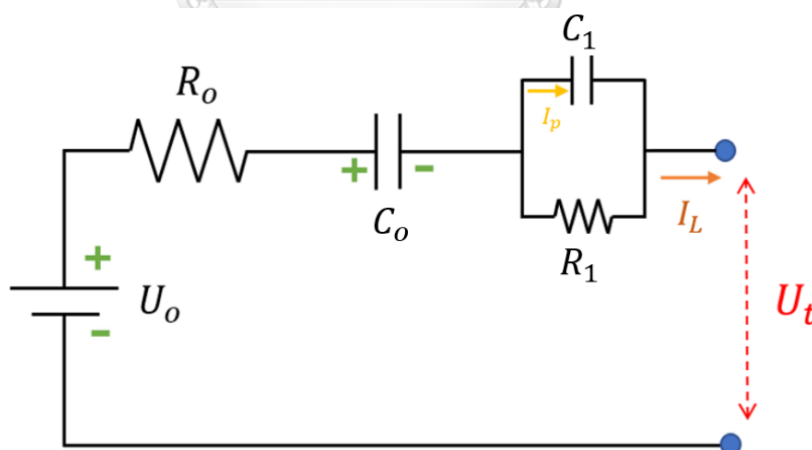


รูปที่ 5 วงจรของแบบจำลอง RC

$$U_t(s) = U_o + R_o I(s) + \left(\sum_{i=1}^n \frac{R_i}{R_i C_i s + 1} \right) I(s) \quad (7)$$

2.3.2.2.4 แบบจำลอง PNGV (PNGV Model)

แบบจำลองนี้ก็เป็นแบบจำลองที่พัฒนามาจากแบบจำลอง *Thevenin* เช่นกันโดยการเพิ่มตัวเก็บประจุ C_o เข้ามาเพื่ออธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงของแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิดที่เกิดขึ้นเมื่อเวลาเปลี่ยนไปของกระแสไหลต วงจรไฟฟ้าของแบบจำลองนี้แสดงดังรูปที่ 7 และความต่างศักย์ของระบบแสดงดังสมการที่ 8 ในรูปแบบทราานเฟอร์ฟังก์ชัน (Transfer function) (Quanshi, 2005)



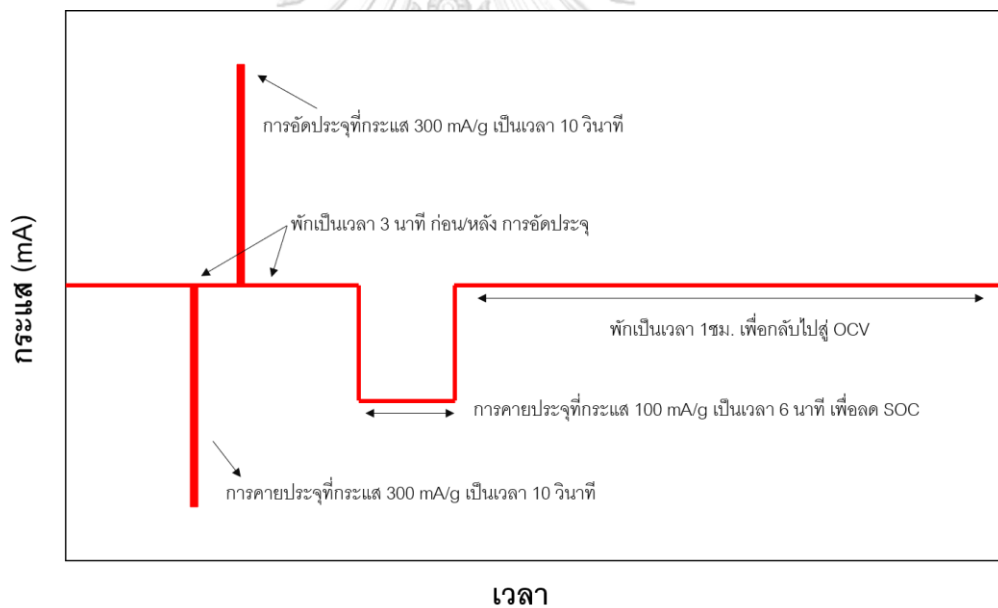
รูปที่ 6 วงจรของแบบจำลอง PNGV

$$U_t(s) = U_o - R_o I(s) - \left(\frac{R_1}{1 + R_1 C_1 s} \right) I(s) - \frac{1}{C_o} \frac{1}{s} I(s) \quad (8)$$

2.4 การทดสอบ HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization)

การทดสอบ *HPPC* ใช้เพื่อตรวจสอบความสามารถในการจ่ายพลังงานแบบพลวัต (*Dynamic*) ในช่วงแรงดันไฟฟ้าที่ใช้งานได้ของอุปกรณ์โดยใช้โปรไฟล์การทดสอบซึ่งรวมเอาทั้งพัลส์ดีชาร์จและรีเจนเพื่อวัดความต้านทานของเซลล์และความสามารถของพลังงานพัลส์ด้วยโปรไฟล์ *Hybrid Pulse Power Characterization (HPPC)* โปรไฟล์ *HPPC* ได้รับการออกแบบมาเพื่อวัดความสามารถในการจ่ายพลังงานแบบพลวัตระหว่างทั้งการคายประจุและการอัดประจุ (Thanagasundram et al., 2012)

จากรูปที่ 7 แสดงสัญญาณจากการทดสอบ *HPPC* ประกอบด้วย 3 ส่วนด้วยกัน นั่นคือการคาย/อัด ประจุที่กระแสสูง (300 mA/g) ในช่วงเวลาสั้น ๆ การคายประจุที่กระแส 100 mA/g เพื่อกำจัดความจุของประจุบางส่วนออกไป ซึ่งเป็นการลด SOC พักเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกลับสู่ OCV (Kao-ian, Kheawhom, et al., 2019), (Thanagasundram et al., 2012)



รูปที่ 7 แสดงสัญญาณจากการทดสอบ *HPPC*

บทที่ 3

ระเบียบงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสร้างแบบจำลองแบบเตอริบนพื้นฐานของแบบจำลองรูปแบบเทียบเท่าวงจรไฟฟ้าของแบตเตอรี่สังกะสี-เดลด้าแมงกานีสออกไซด์โดยใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟตเป็นอิเล็กโทรไลต์ เพื่อทดสอบ HPPC และนำข้อมูลที่ได้จากการทดสอบซึ่งแสดงพฤติกรรมทางพลวัต (Dynamic) ของแบตเตอรี่มาใช้ในการสร้างแบบจำลอง

3.1 การเตรียมแบตเตอรี่สังกะสี-เดลด้าแมงกานีสออกไซด์ (δ - MnO_2)

3.1.1 การสังเคราะห์เดลด้าแมงกานีสออกไซด์

การสังเคราะห์จะใช้วิธี “hydrothermal method” ขั้นแรกเตรียมสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกานีส ($KMnO_4$) จำนวน 7.92 กรัม กับน้ำกลั่น (DI water) จำนวน 240 มิลลิลิตร ปั่นทิ้งไว้จนเข้ากันดี จากนั้นไปเตรียมสารละลาย $MnSO_4 \cdot H_2O$ โดยชั่งสารมา 1.344 กรัม ละลายกับน้ำกลั่นจำนวน 80 มิลลิลิตร ปั่นทิ้งไว้จนเข้ากัน ขั้นตอนที่สองค่อย ๆ หยดสารละลาย $MnSO_4 \cdot H_2O$ ลงในสารละลาย $KMnO_4$ ที่ปั่นไว้ หลังจากหยดเสร็จกวนต่ออีก 30 นาที ขั้นตอนที่สามเทสารละลายจากขั้นตอนที่สองลงใน Teflon autoclave จำนวน 4 ขวด ขั้นตอนที่สาม นำขวดทั้ง 4 ลงใน oil bath ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ขั้นตอนที่สี่ หลังจากนำขวดทั้ง 4 ออกจาก oil bath แล้วก็นำสารที่ได้มากรองและล้างด้วยน้ำกลั่นจนสีม่วงหายไป แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 องศา เป็น 1 คืน (Kao-ian, Pomprasertsuk, et al., 2019)

3.1.2 การเตรียมอิเล็กโทรไลต์

เตรียมสารละลาย $ZnSO_4$ ความเข้มข้น 1 M โดยละลายกับน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง (Alfaruqi et al., 2015)

3.1.3 การเตรียมขั้วแอโนดและแผ่นกั้น

ขั้วแอโนดเตรียมจากแผ่นสังกะสีฟรอย (Zinc foil) หนา 0.1 มม. ตัดเป็นวงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มม. หลังจากนั้นนำจุ่มในสารละลาย H_2SO_4 1 M เป็นเวลา 10 นาที เพื่อทำความสะอาดพื้นผิว สำหรับแผ่นกั้นจะเตรียมจากกระดาษกรองใยแก้วขนาด 1.2 ไมโครเมตร ตัดเป็นวงกลมมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 19 มม. (Kao-ian, Pomprasertsuk, et al., 2019)

3.1.4 การเตรียมขั้วแคโทด

3.1.4.1 การเตรียมน้ำหมึก

นำผงเดลด้าแมงกานีสออกไซด์ผสมกับโซเดียมคาร์บอกซิลเมททิลเซลลูโลส (Sodium Carboxymethyl cellulose: CMC) และผงถ่าน (Carbon black) และใส่น้ำกลั่นไปละลายใน

อัตราส่วน 10 มล.ต่อ 1 กรัมสารผสม จากนั้นปั่นทิ้งไว้ 1 คืน (Kao-ian, Pomprasertsuk, et al., 2019)

3.1.4.2 การเคลือบผิว

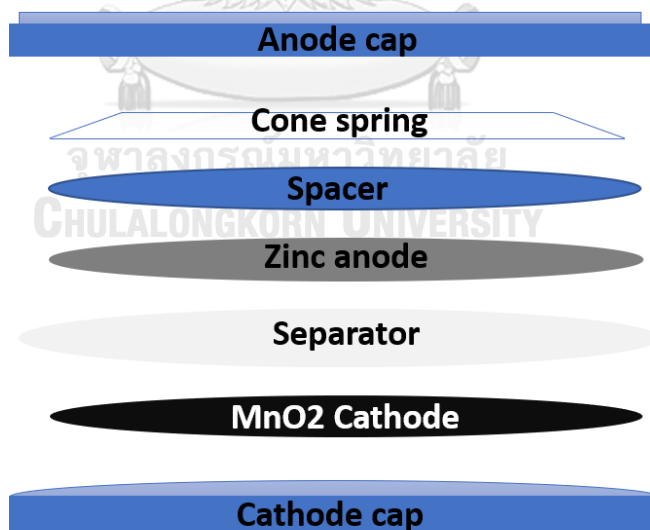
นำสารละลายที่เตรียมไว้จาก 3.1.4.1 มาเคลือบบนแผ่นแกรไฟต์ฟรอยที่วางบนเครื่องเคลือบที่อุณหภูมิ 80 องศาเป็นเวลา 2 ชม. หลังจากนั้นนำไปอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 60 องศา เพื่อกำจัดตัวทำละลายที่หลงเหลืออยู่ (Kao-ian, Pomprasertsuk, et al., 2019)

3.1.4.3 การเจาะ

นำแผ่นขั้วแคโทดที่ได้จาก 3.1.4.2 มาเจาะเป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 มม. จะได้ขั้วแคโทดสำหรับการเตรียมแบตเตอรี่ (Kao-ian, Pomprasertsuk, et al., 2019)

3.1.5 การประกอบแบตเตอรี่

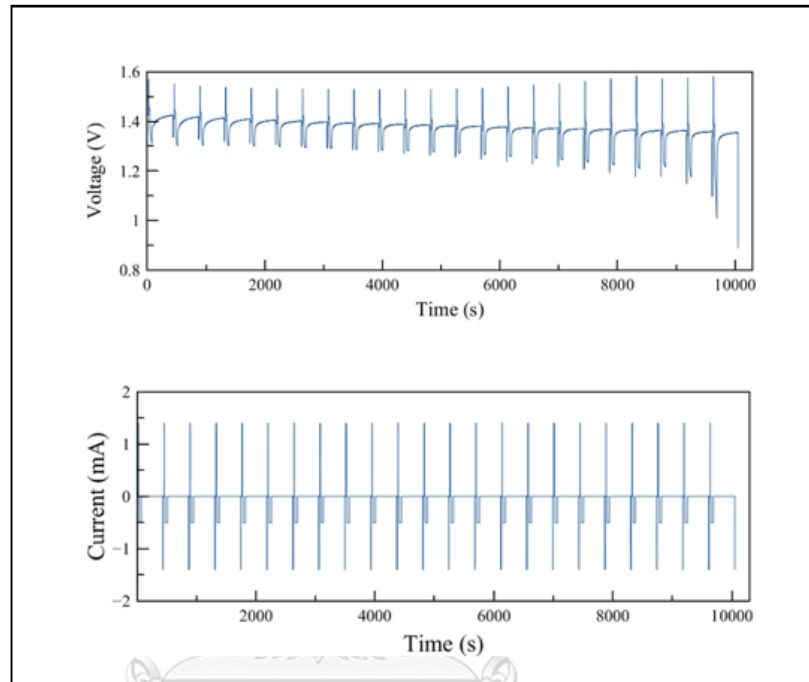
แบตเตอรี่ที่ใช้ในการทดลองจะเป็นแบบเหรียญ ก่อนทำการประกอบจะนำขั้วแคโทดที่เตรียมไว้มาแช่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้ขั้วแคโทดชุ่มไปด้วยอิเล็กโทรไลต์ จากนั้นเริ่มทำการประกอบแบตเตอรี่โดยเริ่มจากชั้นล่างสุดคือ ฝาแคโทด วางขั้วแคโทดลงไป วางแผ่นกั้น หยอดสารละลายอิเล็กโทรไลต์ให้ชุ่มแผ่นกั้น ตามด้วยแผ่นสังกะสี สเปเซอร์ สปริง และปิดด้วยฝาขั้วแอโนด จากนั้นทำการอัดให้แน่นที่ความดันประมาณ 1500 psi นำตัวอย่างที่ได้ไปทดสอบ HPPC ต่อไป (Kao-ian, Kheawhom, et al., 2019)



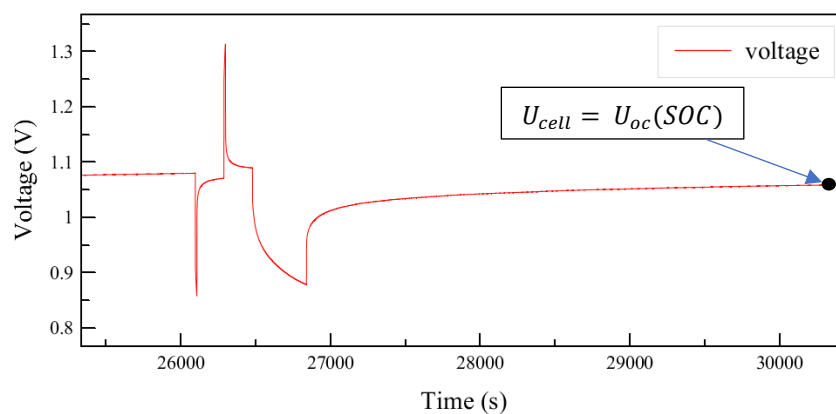
รูปที่ 8 ภาพแสดงองค์ประกอบของแบตเตอรี่แบบเหรียญ

3.2 การทดสอบ HPPC

การทดสอบ *HPPC* ประกอบด้วย 3 ส่วนด้วยกัน นั่นคือ การคาย/อัดประจุที่กระแสสูง (300 mA/g) ในช่วงเวลาสั้น ๆ การคายประจุที่กระแส 100 mA/g เพื่อกำจัดความจุของประจุบางส่วนออกไป ซึ่งเป็นการลด *SOC* และการพักเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อกลับสู่ *OCV* (Kao-ian, Kheawhom, et al., 2019)



รูปที่ 9 กราฟแสดงค่าข้อมูลจากการทดสอบแบตเตอรี่โดยวิธี *HPPC*



รูปที่ 10 ภาพขยายของแรงดันที่ได้จากการทดสอบ *HPPC*

จากการทดสอบ *HPPC* ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีโดยมีขั้วแอโนดเป็นโลหะสังกะสี ขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสเฟสเดลดต่ำ และใช้สารละลายซิงค์ซัลเฟตความเข้มข้น 1 โมลาร์เป็นอิเล็กโทรไลต์

ไลต์ ทำให้ได้ข้อมูลที่แสดงพฤติกรรมการตอบสนองทางพลวัต (*Dynamic*) และสแตติก (*Static*) ดังรูปที่ 9 ของแบตเตอรี่มาเป็นข้อมูลอินพุตในการทำแบบจำลองทั้ง 3 แบบเพื่อทำนายความต่างศักย์ไฟฟ้าแบบออนไลน์ แรงดันที่ได้จากการทดสอบ *HPPC* จะประกอบไปด้วย 2 ส่วน นั่นคือ ส่วนสแตติกและส่วนพลวัต ในขณะที่จ่ายประจุ ณ เวลาใดๆ จะมีแรงดันสแตติกคร่อมอยู่ด้วย และมีการเปลี่ยนแปลงของ *SOC* (*Stage of charge*) อยู่เสมอ ซึ่งค่า *SOC* เป็นฟังก์ชันของแรงดันวงจรเปิด (*Open circuit voltage*) พอเกิดการจ่ายประจุ แรงดันวงจรเปิดจะแปรผันตามค่า *SOC* พอถึงจุดที่หยุดจ่ายประจุค่าแรงดันจะไต่ขึ้นเข้าสู่ส่วนสแตติกรอบใหม่จนแรงดันพลวัตลดน้อยลงมาก ๆ ซึ่งที่จุดนั้นจะประมาณได้ว่าความต่างศักย์ของระบบเท่ากับแรงดันวงจรเปิด ดังสมการที่ (2) แสดงดังรูปที่ 10 และเพื่อลดความซับซ้อนและให้ง่ายต่อการปรับจูนค่า *Forgetting factor* ของแบบจำลองจะทำการแยกเอาส่วนสแตติกมาออกจากแรงดันรวมก่อน โดยใช้ความสัมพันธ์จากสมการที่ (2) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์แบบสมการโพลิโนเมียล หลังจากแยกเอาส่วนสแตติกออกมาแล้วจะนำมาลบออกจากแรงดันรวม ก็จะได้ส่วนพลวัตออกมา จากนั้นนำส่วนพลวัตไปทำนายด้วยแบบจำลองต่อไป

$$U_{cell}(t) = U_{oc}(t) + U_{dynamic}(t) \quad (1)$$

$$U_{cell} = U_{oc}(SOC) \quad (2)$$

3.3 การระบุค่าพารามิเตอร์ (Parameter identification)

3.1.1 แบบจำลอง *Thevenin*

เริ่มจากการวิเคราะห์วงจรไฟฟ้าโดยใช้ Kirchhoff's voltage law (*KVL*) นั่นคือ “ผลรวมทางพีชคณิตของแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้กับวงจร มีค่าเท่ากับผลรวมของแรงดันไฟฟ้าค่าเท่ากับผลรวมของแรงดันไฟฟ้าที่ตกคร่อมความต้านทานในวงจรไฟฟ้านั้น” และจากการทำ *KVL* ของแบบจำลอง *Thevenin* แสดงดังสมการที่ (1)

$$U_t = U_{oc}(SOC(t)) - I(t)R_o - U_1 \quad (1)$$

แทนค่าอิมพีแดนซ์ของอุปกรณ์แต่ละตัว

$$\text{โดยที่คู่ขนาน } RC \text{ จะได้ว่า } Z_1 = \frac{1}{sC} \parallel R_1 = \frac{R_1}{sC(R_1 + \frac{1}{sC})} = \frac{R_1}{1 + R_1sC}$$

$$\text{ความต้านทาน } R_o = R_o$$

$$\text{กระแส } I(t) = I(s)$$

$$\text{แรงดันเปิดวงจร } U_{oc}(t) = U_{oc}(s)$$

จะได้ทรานส์ฟอร์มฟังก์ชันของวงจร *Thevenin* ดังนี้

$$U_t(s) = U_{oc}(s) - I(s)R_o - I(s)\left(\frac{R_1}{1+R_1C_1s}\right) \quad (2)$$

$$E(s) = U_t(s) - U_{ocv}(s) = -I(s)\left(R_o + \frac{R_1}{1+R_1C_1s}\right) \quad (3)$$

$$G(s) = \frac{E(s)}{I(s)} = -\left(\frac{R_1}{1+R_1C_1s} + R_o\right) \quad (4)$$

จาก Bilinear transformation $s = \frac{2}{T} \cdot \frac{1-z^{-1}}{1+z^{-1}}$ แทนในสมการที่ (4) จะได้

$$G(z^{-1}) = \frac{E(k)}{I(k)} = \left(\frac{b_{0,k}+b_{1,k}z^{-1}}{1-a_{1,k}z^{-1}}\right) \quad (5)$$

สำหรับระบบไม่ต่อเนื่อง (Discrete system) ความต่างศักย์ของระบบและความต่างศักย์สูญเสียของคู่ RC (RC overpotential) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (6) และ (7)

$$U_{t,k} = U_{oc,k} + U_{RCR,k} \quad (6)$$

$$U_{RCR,k} = U_{t,k} - U_{o,k} = \left(\frac{b_{0,k}+b_{1,k}z^{-1}}{1-a_{1,k}z^{-1}}\right) \cdot I_k \quad (7)$$

ที่ $b_{0,k} = -R_o$

$$b_{1,k} = R_o - \left(\frac{R_o+R_1}{R_1C_1}\right) T$$

$$a_{1,k} = 1 - \frac{T}{R_1C_1} \quad \text{โดย } T \text{ คือ sample step}$$

ที่ $b_{0,k}$, $b_{1,k}$ และ $a_{1,k}$ คือพารามิเตอร์ซึ่งมีความสัมพันธ์กับค่า SOC และ ค่า SOC เปลี่ยนแปลงตามเวลา

ในส่วนของสแตติก ความสัมพันธ์ระหว่าง OCV-SOC แสดงในสมการที่ (8) ในรูปแบบของสมการโพลิโนเมียล (6th-order polynomials)

$$U_{o,k} = K_{0,k} + K_{1,k}SOC_k + K_{2,k}SOC_k^2 + K_{3,k}SOC_k^3 + K_{4,k}SOC_k^4 + K_{5,k}SOC_k^5 + K_{6,k}SOC_k^6 \quad (8)$$

การคำนวณค่า SOC สามารถคำนวณได้จากวิธี Coulombic counting ดังสมการที่ (9)

$$SOC_{k+1} = SOC_k + \left(\frac{\eta_1 T_s}{3600 \cdot Q_n}\right) \cdot I_k \quad (9)$$

การระบุค่าพารามิเตอร์จะใช้วิธี Recursive Least Square (RLS) สำหรับการระบุค่าแบบออนไลน์ สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (10), (11) และ (12) โดยมีค่า Forgetting factor (λ) ลดผลกระทบของการสะสมข้อมูลจากการคำนวณก่อนหน้าซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะใช้ค่าอยู่ระหว่าง 0.9-1

(Sarafin et al., 2017)

$$L_{\rho,k} = P_{k-1} \Phi_k [\lambda + \Phi_k^T P_{k-1} \Phi_k]^{-1} \quad (10)$$

$$\hat{\rho}_k = \hat{\rho}_{k-1} + L_{\rho,k} [U_{t,k} - \Phi_k^T \hat{\rho}_{k-1}] \quad (11)$$

$$P_k = [I - L_{\rho,k} \Phi_k^T] P_{k-1} \lambda^{-1} \quad (12)$$

เพื่อถ่ายต่อการระบุค่าพารามิเตอร์จะทำการแยกเอาส่วนสแตติก นั่นคือ U_{oc} ออกจาก U_{cell} เพื่อลดจำนวนตัวแปรลง จะได้ดังสมการ (13) และ (14) เป็นชุดของพารามิเตอร์และชุดตัวแปรที่ทราบค่าของระบบ

$$\rho_k = [a_{1,k}, b_{0,k}, b_{1,k}]^T \quad (13)$$

$$\Phi_k = [-U_{RCR,k}, I_k, I_{k-1}]^T \quad (14)$$

จากสมการ (13) และ (14) จะได้แรงดันส่วนพลวัต ดังสมการที่ (15)

$$U_{RCR,k} = \rho_k^T \Phi_k \quad (15)$$

$$U_{RCR,k} = a_{1,k}U(k-1) + a_{2,k}U(k-2) + b_{0,k}I(k) + b_{1,k}I(k-1) + b_{2,k}I(k-2) \quad (16)$$

เงื่อนไขเริ่มต้นของการคำนวณสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (17) และ (18)

$$\rho_0 = E[\hat{\rho}_0], P_0 = E[(\rho_0 - \hat{\rho}_0)(\rho_0 - \hat{\rho}_0)^T] \quad (17)$$

$$U_{RCR,0} = 0 \quad (18)$$

ที่ ρ_0 , P_0 และ $\hat{\rho}_0$ คือชุดพารามิเตอร์เริ่มต้น, เมทริกซ์ของ *Error covariance* และ ชุดพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณค่า ตามลำดับ

หลังจากทำนายค่า $U_{RCR,k}$ ได้แล้วจะนำมารวมกับ U_{oc} ที่แยกเอาไว้ ตามสมการที่ (6)

3.1.2 แบบจำลอง RC กรณีมีคู่ขนาน RC 2 คู่ (2^{nd} -order parallel RC)

การระบุค่าพารามิเตอร์เพื่อหาค่าความต่างศักย์ของระบบแบบออนไลน์จะใช้วิธีเดียวกับแบบจำลอง *Thevenin* ซึ่งในแบบจำลองนี้จะเพิ่มคู่ขนาน RC เข้ามาอีก 1 คู่ เพื่อเข้ามาอธิบายถึงผลตอบสนองของปฏิกิริยาที่ช้าแต่เดอรี (*Sun et al., 2019*)

จากการวิเคราะห์วงจรไฟฟ้าโดยใช้ Kirchhoff's voltage law จะได้ดังสมการที่ (19)

$$U_t = U_{oc}(SOC(t)) - I(t)R_o - U_1 - U_2 \quad (19)$$

แทนค่าอิมพีแดนซ์ของอุปกรณ์แต่ละตัว

$$\text{โดยที่คู่ขนาน RC จะได้ว่า } Z_1 = \frac{1}{sC} \parallel R_1 = \frac{R_1}{sC(R_1 + \frac{1}{sC})} = \frac{R_1}{1 + R_1sC}$$

$$Z_2 = \frac{1}{sC} \parallel R_2 = \frac{R_2}{sC(R_2 + \frac{1}{sC})} = \frac{R_2}{1 + R_2sC}$$

$$\text{ความต้านทาน } R_o = R_o$$

$$\text{กระแส } I(t) = I(s)$$

$$\text{แรงดันเปิดวงจร } U_{oc}(t) = U_{oc}(s)$$

$$E(s) = U_t(s) - U_{ocv}(s) = -I(s) \left(R_o + \frac{R_1}{1 + R_1C_1s} + \frac{R_2}{1 + R_2C_2s} \right) \quad (20)$$

$$G(s) = \frac{E(s)}{I(s)} = -\frac{R_0 s^2 + R_0 R_1 C_1 + R_0 R_2 C_2 + R_2 R_1 C_1 + R_1 R_2 C_2 s + \frac{R_0 + R_1 + R_2}{R_1 C_1 R_2 C_2}}{s^2 + \frac{R_1 C_1 + R_2 C_2}{R_1 C_1 R_2 C_2} s + \frac{1}{R_1 C_1 R_2 C_2}} \quad (21)$$

จาก Bilinear transformation $s = \frac{2}{T} \cdot \frac{1-z^{-1}}{1+z^{-1}}$ แทนในสมการที่ (4) จะได้

$$G(z^{-1}) = \frac{E(k)}{I(k)} = \left(\frac{b_{0,k} + b_{1,k} z^{-1} + b_{2,k} z^{-2}}{1 - a_{1,k} z^{-1} - a_{2,k} z^{-2}} \right) \quad (22)$$

สำหรับระบบไม่ต่อเนื่อง (Discrete system) ความต่างศักย์ของระบบและความต่างศักย์สูญเสียของคู่ RC (RC overpotential) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (23) และ (24)

$$U_{t,k} = U_{O,k} + U_{RCR,k} \quad (23)$$

$$U_{RCR,k} = U_{t,k} - U_{O,k} = \left(\frac{b_{0,k} + b_{1,k} z^{-1} + b_{2,k} z^{-2}}{1 - a_{1,k} z^{-1} - a_{2,k} z^{-2}} \right) \cdot I_k \quad (24)$$

ที่

$$b_{0,k} = \frac{T^2(R_0 + R_1 + R_2) + 2T(R_0 R_1 C_1 + R_0 R_2 C_2 + R_1 R_2 C_2 + R_2 R_1 C_1) + 4R_0 R_1 C_1 R_2 C_2}{-T^2 - 2T(R_1 C_1 + R_2 C_2) - 4R_1 C_1 R_2 C_2}$$

$$b_{1,k} = \frac{2T^2(R_0 + R_1 + R_2) - 8R_0 R_1 C_1 R_2 C_2}{-T^2 - 2T(R_1 C_1 + R_2 C_2) - 4R_1 C_1 R_2 C_2}$$

$$b_{2,k} = \frac{T^2(R_0 + R_1 + R_2) - 2T(R_0 R_1 C_1 + R_0 R_2 C_2 + R_1 R_2 C_2 + R_2 R_1 C_1) + 4R_0 R_1 C_1 R_2 C_2}{-T^2 - 2T(R_1 C_1 + R_2 C_2) - 4R_1 C_1 R_2 C_2}$$

$$a_{1,k} = \frac{2T^2 - 8R_1 C_1 R_2 C_2}{-T^2 - 2T(R_1 C_1 + R_2 C_2) - 4R_1 C_1 R_2 C_2}$$

$$a_{2,k} = \frac{T^2 + 2T(R_1 C_1 + R_2 C_2) + 4R_1 C_1 R_2 C_2}{-T^2 - 2T(R_1 C_1 + R_2 C_2) - 4R_1 C_1 R_2 C_2}$$

โดย T คือ sample step

ความสัมพันธ์ระหว่าง OCV-SOC แสดงในสมการที่ (25) ในรูปแบบของสมการโพลิโนเมียล (6^{th} -order polynomials)

$$U_{O,k} = K_{0,k} + K_{1,k} SOC_k + K_{2,k} SOC_k^2 + K_{3,k} SOC_k^3 + K_{4,k} SOC_k^4 + K_{5,k} SOC_k^5 + K_{6,k} SOC_k^6 \quad (25)$$

การคำนวณค่า SOC สามารถคำนวณได้จากวิธี Coulombic counting ดังสมการที่ (26)

$$SOC_{k+1} = SOC_k + \left(\frac{\eta_1 T_s}{3600 \cdot Q_n} \right) \cdot I_k \quad (26)$$

การระบุค่าพารามิเตอร์จะใช้วิธี Recursive Least Square (RLS) สำหรับการระบุค่าแบบออนไลน์ (Sarafin et al., 2017)

$$L_{\rho,k} = P_{k-1} \Phi_k [\lambda + \Phi_k^T P_{k-1} \Phi_k]^{-1} \quad (27)$$

$$\hat{\rho}_k = \hat{\rho}_{k-1} + L_{\rho,k}[U_{t,k} - \Phi_k^T \hat{\rho}_{k-1}] \quad (28)$$

$$P_k = [I - L_{\rho,k} \Phi_k^T] P_{k-1} \lambda^{-1} \quad (29)$$

เพื่อถ่ายต่อการระบุค่าพารามิเตอร์จะทำการแยกเอาส่วนสแตติก นั่นคือ U_{oc} ออกจาก U_{cell} เพื่อลดจำนวนตัวแปรลง จะได้ตั้งสมการ (30) และ (31) เป็นของชุดพารามิเตอร์ของระบบและชุดของตัวแปรที่ทราบค่า ตามลำดับ

$$\rho_k = [a_{1,k}, a_{2,k}, b_{0,k}, b_{1,k}, b_{2,k}]^T \quad (30)$$

$$\Phi_k = [U_{RCR,k-1}, U_{RCR,k-2}, I_k, I_{k-1}, I_{k-2}]^T \quad (31)$$

$$U_{RCR,k} = \rho_k^T \Phi_k \quad (32)$$

เงื่อนไขเริ่มต้นของการคำนวณสามารถแสดงได้ตั้งสมการที่ (33) และ (34)

$$\rho_0 = E[\hat{\rho}_0], P_0 = E[(\rho_0 - \hat{\rho}_0)(\rho_0 - \hat{\rho}_0)^T] \quad (33)$$

$$U_{RCR,0} = 0 \quad (34)$$

ที่ ρ_0 , P_0 และ $\hat{\rho}_0$ คือชุดพารามิเตอร์เริ่มต้น, เมทริกซ์ของ *Error covariance* และชุดพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณค่า ตามลำดับ

หลังจากทำนายค่า $U_{RCR,k}$ ได้แล้วจะนำมาพร้อมกับ U_{oc} ที่แยกเอาไว้ ตามสมการที่ (23)

3.1.3 แบบจำลอง PNGV

การระบุค่าพารามิเตอร์และประมาณค่าความต่างศักย์ของระบบของแบบจำลอง PNGV จะใช้การประมาณค่าโดยวิธี RLS เช่นเดียวกับแบบจำลอง *Thevenin* และ แบบจำลอง 2^{nd} -order *parallel RC* เพื่อให้เป็นมาตรฐานเดียวกัน ซึ่งการประมาณค่าด้วยวิธีนี้มีความเหมาะสมอย่างยิ่งเนื่องจากมีความซับซ้อนน้อยและง่ายต่อการเข้าใจ ซึ่งมีวิธีดำเนินการดังนี้ (Gao et al., 2011)

จากการวิเคราะห์วงจรไฟฟ้าโดยใช้ Kirchhoff's voltage law ดังสมการที่ (35)

$$U_t = U_{oc}(SOC(t)) - I(t)R_o - U_1 - \frac{1}{c} \int_0^t I dt \quad (35)$$

แทนค่าอิมพีแดนซ์ของอุปกรณ์แต่ละตัว

$$\text{โดยที่คู่ขนาน RC จะได้ว่า } Z_1 = \frac{1}{sC} \parallel R_1 = \frac{R_1}{sC(R_1 + \frac{1}{sC})} = \frac{R_1}{1 + R_1 sC}$$

$$\text{ความต้านทาน } R_o = R_o$$

$$\text{กระแส } I(t) = I(s)$$

$$\text{แรงดันเปิดวงจร } U_{oc}(t) = U_{oc}(s)$$

$$\text{ความจุ } \frac{1}{c} \int_0^t I dt = \frac{1}{sC}$$

จะได้ทรานเฟอร์ฟังก์ชันของวงจร *Thevenin* ดังนี้

$$U_t(s) = U_{oc}(s) - I(s)R_o - I(s)\left(\frac{R_1}{1+R_1C_1s}\right) - \frac{1}{sC}I(s) \quad (36)$$

$$U_t(s) - U_{oc}(s) = -\left(\frac{R_1}{sR_1C_1+1} + \frac{1}{sC_o} + R_o\right) \times I(s) \quad (37)$$

จากสมการที่ (37) ซึ่งเป็นระบบเวลาแบบต่อเนื่อง (Continuous system) ซึ่งขึ้นกับ Z-transform ถูกทำเป็นระบบไม่ต่อเนื่อง (Discrete) ดังสมการ (38)

$$U_{RCR,k} = au_{k-1} + bu_{k-2} + ci_k + di_{k-1} + ei_{k-2} \quad (38)$$

$$a = 1 + e^{-\theta T}$$

$$b = -e^{-\theta T}$$

$$c = R_o$$

$$d = -2R_1 - (1 - e^{-\theta T})(R_o + R_1) - T/C_o$$

$$e = R_1 - (1 - e^{-\theta T})(R_o + R_1)e^{-\theta T} - e^{-\theta T}T/C_o$$

$$\theta = 1/R_1C_1$$

T เป็น sample step

ในส่วนของสแตติคความสัมพันธ์ระหว่าง OCV-SOC แสดงในสมการที่ (39) ในรูปแบบของสมการโพลิโนเมียล (6^{th} -order polynomials)

$$U_{o,k} = K_{0,k} + K_{1,k}SOC_k + K_{2,k}SOC_k^2 + K_{3,k}SOC_k^3 + K_{4,k}SOC_k^4 + K_{5,k}SOC_k^5 + K_{6,k}SOC_k^6 \quad (39)$$

ระบุค่าพารามิเตอร์ a, b, c, d และ e โดยวิธี RLS ดังสมการที่ (40), (41) และ (42)

$$U_{RCR,k} = \rho_k^T \Phi_k \quad (40)$$

$$\rho_k = [a, b, c, d, e]^T \quad (41)$$

$$\Phi_k = [u(k-1), u(k-2), i(k), i(k-1), i(k-2)]^T \quad (42)$$

สำหรับตัวพารามิเตอร์สามารถหาได้จากสมการที่ (43), (44) และ (45)

$$L_{\rho,k} = P_{k-1} \Phi_k [\lambda + \Phi_k^T P_{k-1} \Phi_k]^{-1} \quad (43)$$

$$\hat{\rho}_k = \hat{\rho}_{k-1} + L_{\rho,k} [U_{t,k} - \Phi_k^T \hat{\rho}_{k-1}] \quad (44)$$

$$P_k = [I - L_{\rho,k} \Phi_k^T] P_{k-1} \lambda^{-1} \quad (45)$$

โดยที่ λ คือ Forgetting factor โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 0.9 - 1

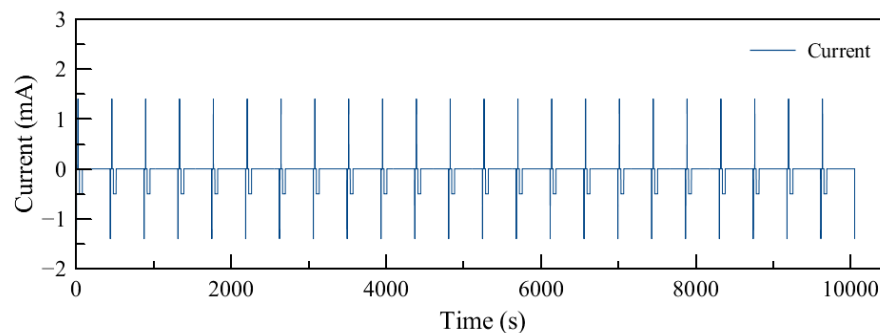
บทที่ 4

ผลการทดลอง

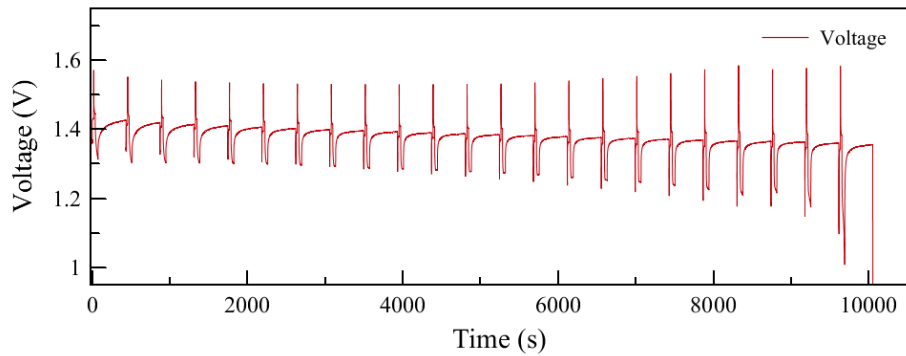
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาแบบจำลองในกลุ่มแบบจำลองเทียบเท่าวงจไฟฟ้า (ECMs) ที่เหมาะสมกับแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่ใช้สารละลายน้ำเป็นอิเล็กโทรไลต์ได้แก่ แบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC และแบบจำลอง PNGV ทั้ง 3 แบบจำลองที่กล่าวมาเป็นที่นิยมในการศึกษาแบบจำลองที่สามารถจำลองพฤติกรรมที่สอดคล้องกับกระบวนการทางไฟฟ้าเคมีจริงๆ ของแบตเตอรี่ได้

4.1 ผลการทดสอบ HPPC ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี

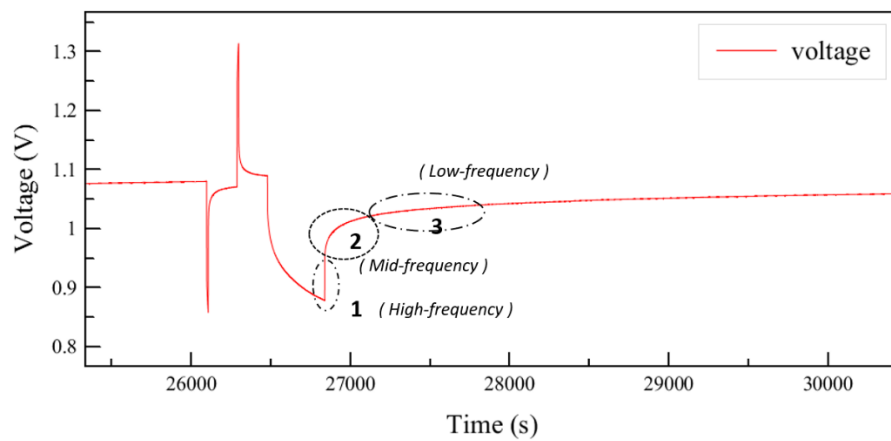
แบตเตอรี่ไอออนสังกะสีโดยมีขั้วแอโนดเป็นโลหะสังกะสี ขั้วแคโทดเป็นแมงกานีสเพอซเดลต้า และใช้สารละลายน้ำซิงค์ซัลเฟตความเข้มข้น 1 โมลาเป็นอิเล็กโทรไลต์ ถูกนำมาทดสอบ Hybrid pulse power characteristic (HPPC) โดยการอินพุตกระแสไฟฟ้า ดังรูปที่ 11 เพื่อดูผลตอบสนองของแบตเตอรี่ชนิดนี้ ที่ออกมาในรูปแบบแรงดันไฟฟ้า (Output) ดังรูปที่ 12 ก.) พบว่าผลตอบสนองของแรงดันไฟฟ้าของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีมีความใกล้เคียงกับแบตเตอรี่ไอออนลิเทียมมาก ดังรูปที่ 13 เนื่องจากมีกลไกการอัดประจุที่เหมือนกัน กระบวนการตอบสนองของแบตเตอรี่สามารถแบ่งได้เป็น 3 ช่วง นั่นคือ ช่วงที่ 1.) ช่วงที่แรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว, 2.) ช่วงที่แรงดันไฟฟ้าค่อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และช่วงที่ 3.) เป็นช่วงที่แรงดันไฟฟ้าคงที่ แสดงดังรูปที่ 12 ข.)



รูปที่ 11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสกับเวลาของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่ได้จากการทำทดสอบ HPPC

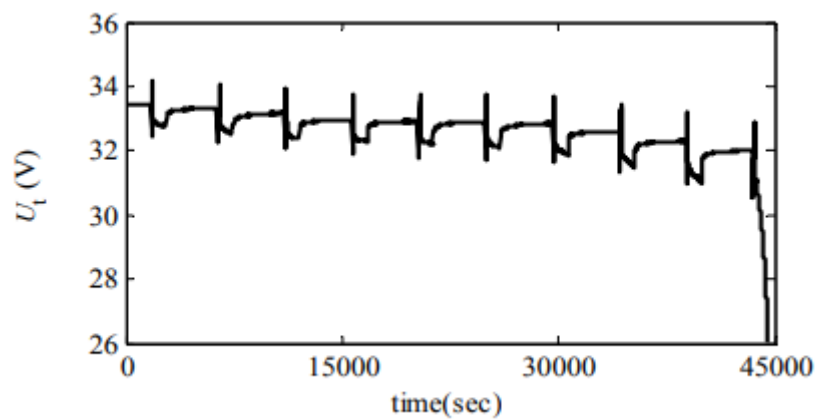


ก.)



ข.)

รูปที่ 12 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับเวลาของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่ได้จากการทำทดสอบ HPPC ข.) ภาพขยายของรูป 12 ก.)



รูปที่ 13 ผลการทดสอบ HPPC ของแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม (Yang et al., 2017)

จากสมมุติฐานที่กล่าวมาข้างต้นจะใช้ผลตอบสนอง *EIS* (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) ของแบตเตอรี่ไอออนลิเทียมและแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี รวมทั้งผลการทดสอบ *HPPC* ของแบตเตอรี่ไอออนลิเทียมมาเปรียบเทียบกับผล *HPPC* ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของวงจรไฟฟ้าของแบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้า ในช่วงแรกของผลตอบสนอง (ช่วงที่ 1.) ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี มีความเกี่ยวข้องกับผลตอบสนอง *EIS* ในช่วงความถี่สูง (*High-frequency*) แรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจาก *Ohmic polarization* ซึ่งถูกจำลองโดยตัวต้านทาน R_o ในช่วงที่ 2.) แรงดันไฟฟ้าน้อยๆ เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เนื่องจากผลตอบสนองของจลนศาสตร์ (*Kinetic*) และการแพร่สูญเสีย (*Diffusion loss*) ถูกจำลองโดยคู่ขนานของตัวเก็บประจุและตัวต้านทาน (RC) ซึ่งสอดคล้องกับช่วงค่าความถี่ปานกลาง (*Mid-frequency*) และในช่วงที่ 3.) แรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและเข้าสู่สภาวะคงที่ (*Steady-stage*) ซึ่งสอดคล้องกับช่วงความถี่ต่ำ (*Low-frequency*) เนื่องจากมีปฏิกิริยาใดก็ตามที่เกิดขึ้นช้ามากๆ โดยถูกจำลองเป็นตัวเก็บประจุ C_o แสดงดังรูปที่ 14 (*Yang et al., 2017*)

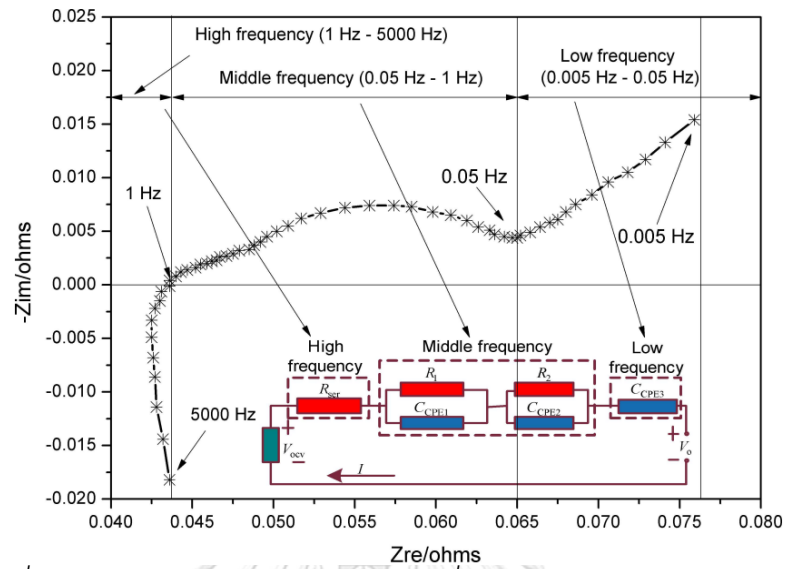
จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของวงจรไฟฟ้าสามารถนำมาสู่การวิเคราะห์ความเหมาะสมของแบบจำลองในกลุ่มแบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้าที่จะนำมาใช้ในการจำลองพฤติกรรมพลวัต (*Dynamic*) ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี ได้แก่ แบบจำลอง *Thevenin*, แบบจำลอง RC (2^{nd} -order parallel RC) และแบบจำลอง *PNGV* ซึ่งแบบจำลองทั้ง 3 แบบนี้มีองค์ประกอบที่แตกต่างกันดังนี้

แบบจำลอง *Thevenin* ประกอบด้วย ตัวต้านทาน R_o ต่ออนุกรมกับวงจรถิบายถึงผลตอบสนองของ *Ohmic polarization* ในแรงดันช่วงที่ 1.) (*High-frequency*) และคู่ขนาน R_1C_1 ต่ออนุกรมกับวงจรถิบายถึง ผลตอบสนองของปฏิกิริยาฝั่งขั้วแคโทด (*Concentration polarization*) ในแรงดันช่วง 2.) (*Mid-frequency*) ดังรูปที่ 12 ข.) (*Khamsanga et al., 2019*)

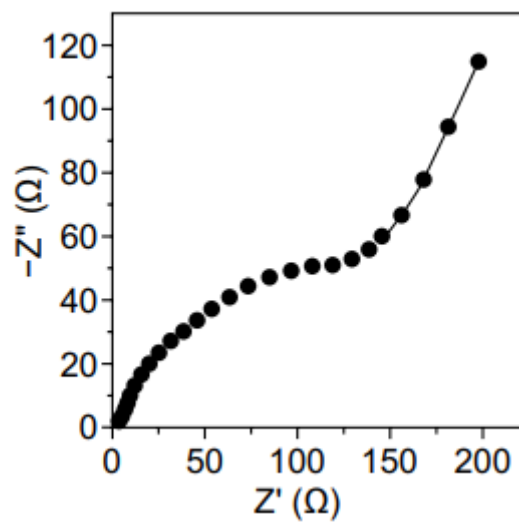
แบบจำลอง RC (2^{nd} -order parallel RC) องค์ประกอบภายในวงจรถิบายด้วย ตัวต้านทาน R_o ต่ออนุกรมกับวงจรถิบายถึง ผลตอบสนองของ *Ohmic polarization* ในแรงดันช่วงที่ 1.) คู่ขนาน R_1C_1 ต่ออนุกรมกับวงจรถิบายถึง ผลตอบสนองของปฏิกิริยาฝั่งแคโทด (*Positive electrode*) และคู่ขนาน R_2C_2 ต่ออนุกรมกับวงจรถิบายถึง ผลตอบสนองของปฏิกิริยาฝั่งแอโนด (*Negative electrode*) ซึ่งทั้ง R_1C_1 และ R_2C_2 สอดคล้องกับช่วงที่ 2.) (*Mid-frequency*)

แบบจำลอง *PNGV* มีวงจรถิบายด้วย ตัวต้านทาน R_o ต่ออนุกรมกับวงจรถิบายถึง ผลตอบสนองของ *Ohmic polarization* ในช่วงที่ 1.) (*High-frequency*) และคู่ขนาน R_1C_1 ต่ออนุกรมกับวงจรถิบายถึง ผลตอบสนองของปฏิกิริยาฝั่งขั้วแคโทด (*Concentration*

polarization) ในที่ช่วง 2.) (Mid-frequency) และ ตัวเก็บประจุ Co ต่ออนุกรมกับวงจร อธิบายถึง ผลตอบสนองของแรงดันเปิดวงจร สอดคล้องกับช่วงที่ 3.) (Low-frequency) ดังรูปที่ 12 ข.)



รูปที่ 14 ผลตอบสนอง EIS ของแบตเตอรี่ไอออนลิเทียม (Yang et al., 2017)

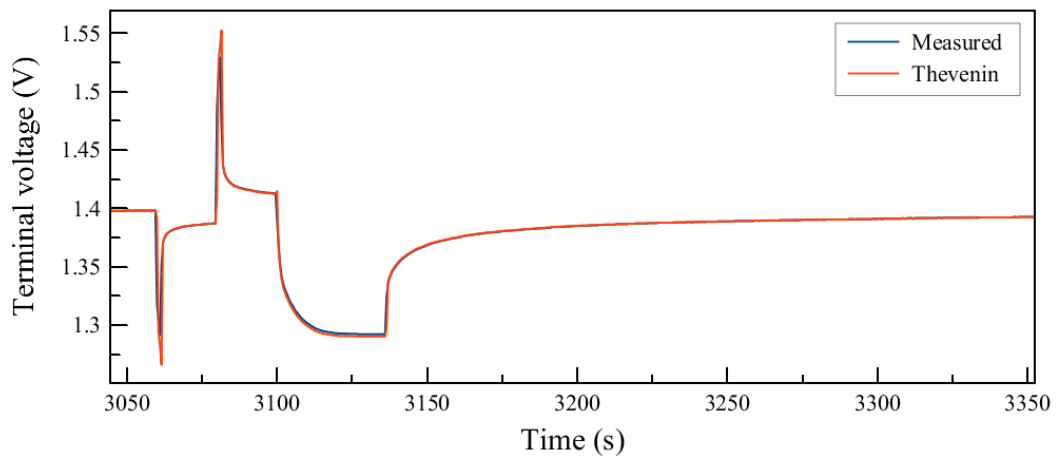
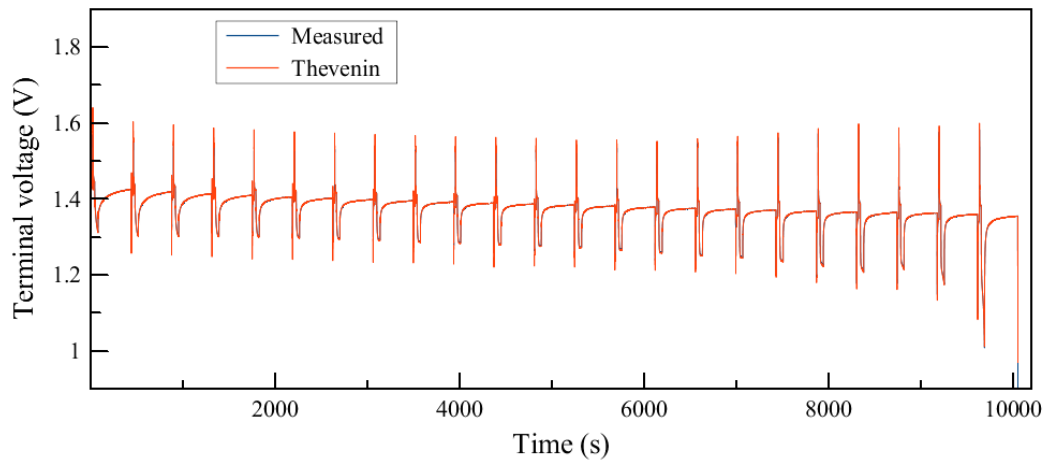


รูปที่ 15 ผลตอบสนอง EIS ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี (Xiong et al., 2020)

4.2 ผลการทำนายของแบบจำลอง Thevenin

แบบจำลอง Thevenin เป็นวงจรไฟฟ้าที่ประกอบด้วยแหล่งจ่ายแรงดัน 1 ตัว แทนแรงดันไฟฟ้าวงจรมืดของแบตเตอรี่ (Open circuit voltage), (U_0) ตัวเก็บประจุ (C_1) กับตัวต้านทาน (R_1) ต่อขนานกัน 1 คู่ (RC pair) เพื่ออธิบายผลตอบสนองจลนศาสตร์ (Kinetic) และการแพร่สูญเสีย (Diffusion loss) และตัวต้านทาน 1 ตัว (R_0) อธิบายถึงความต้านทานภายในของแบตเตอรี่ (Ohmic polarization) ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้ต่ออนุกรมกันเป็นวงจรไฟฟ้า

ผลการทำนายแสดงดังรูปที่ 16 ก.) และจากรูปที่ 16 ข.) ซึ่งเป็นภาพขยายของรูป 16 ก.) แสดงให้เห็นค่า offset ที่เกิดขึ้นระหว่างค่าจากการทำนายและค่าจริงมีน้อยมากๆ แสดงว่าการใช้คู่ RC เพียง 1 คู่สามารถจำลองพฤติกรรมทางพลวัตของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีได้อย่างเหมาะสม เนื่องจากในช่วงที่ 2 ดังรูปที่ 12 ข.) สอดคล้องกับช่วง Mid-frequency (EIS test) จะแสดงผลตอบสนองของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วของแบตเตอรี่ โดยใช้คู่ขนาน RC จำลองผลตอบสนองที่เกิดขึ้น ซึ่งในแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี ผังขั้วแคโทด (Positive Electrode) จะเกิดการแทรกตัว (Intercalation) ของไอออนสังกะสี (Zn^{2+}) ในชั้นโครงสร้างของแมงกานีสกษณะคายประจุ (Discharge) ซึ่งปฏิกิริยานี้เกิดช้ามากเมื่อเทียบกับผังขั้วแอโนด (Negative Electrode) นั่นคือ $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ดังนั้นปฏิกิริยาในผังแคโทดจึงเป็นตัวกำหนดอัตรา (Limiting reactance) จากผลการทดสอบ EIS ของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่นำมาอ้างอิง ดังรูปที่ 15 พบว่าในช่วง Mid-frequency จะแสดงค่าความต้านทาน (Impedance) เป็นรูปครึ่งวงกลมขนาดใหญ่เพียง 1 วง นั่นคือ ปรากฏการณ์ Concentration polarization ที่ขั้วแคโทดนั่นเอง ส่วนอีกปฏิกิริยาหนึ่งที่ขั้วแอโนดเกิดขึ้นเร็วมากๆ จึงทำให้ไม่สามารถมองเห็นแนวโน้มครึ่งวงกลมของปฏิกิริยานี้ได้ชัดเจน จึงไม่จำเป็นต้องใช้คู่ขนาน RC เพิ่มขึ้นมาอีกคู่เพื่อจำลองผลตอบสนองของขั้วแอโนด เพราะคู่ขนาน RC เพียง 1 คู่ก็เพียงพอแล้วที่จะทำนายพฤติกรรมพลวัตของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ

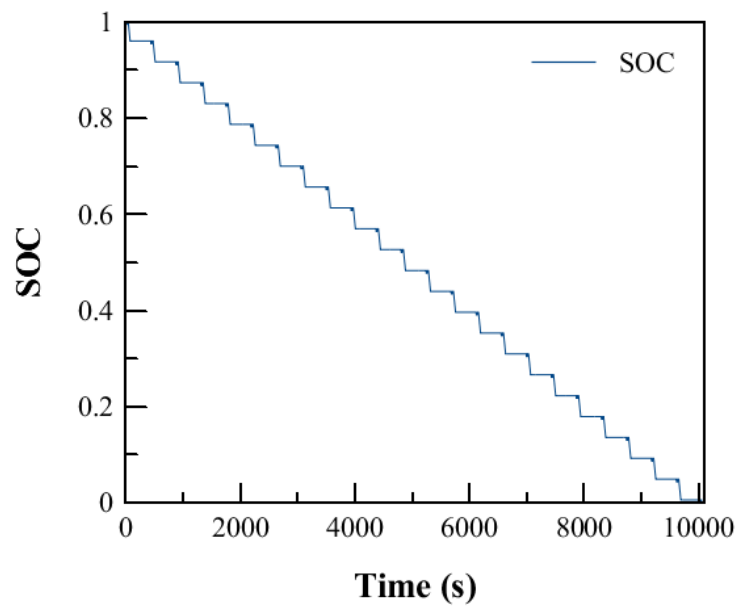
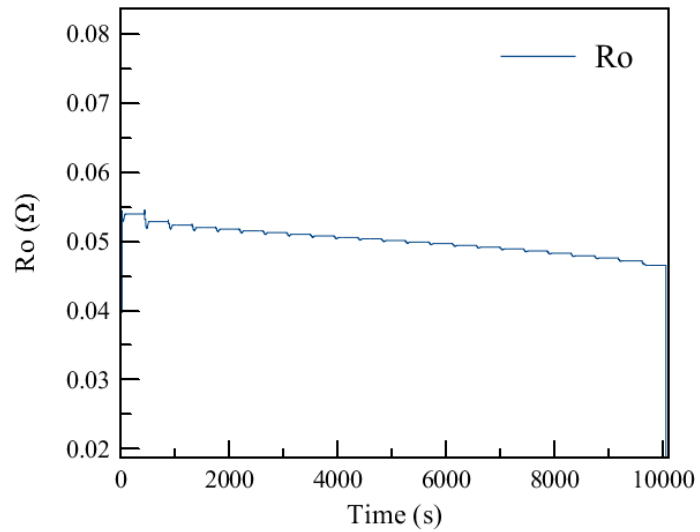


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ข.)

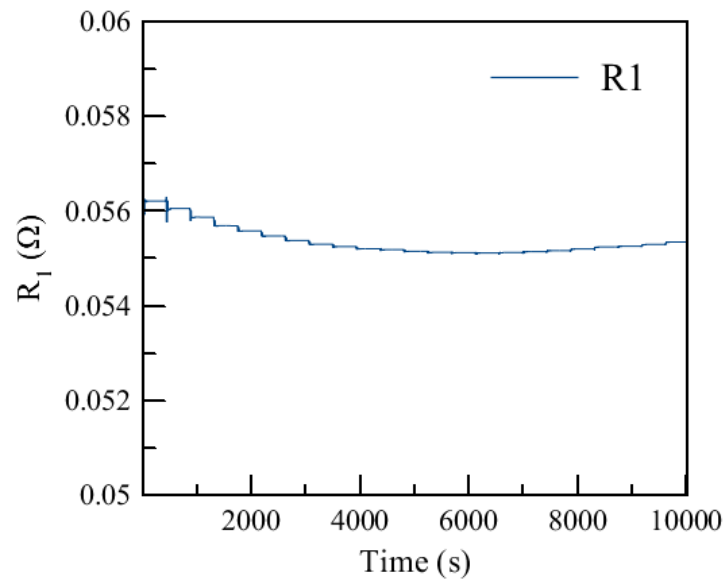
รูปที่ 16 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลองแบบจำลอง Thevenin เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง ข.) ภาพขยายของรูป ก.)

จากผลการระบุค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Thevenin พารามิเตอร์ R_o (Ohmic resistance) ดังรูปที่ 17 ก.) จะเพิ่มขึ้นและค่อยๆ ลดลงเล็กน้อยตามการเปลี่ยนแปลงของสถานะประจุ (SOC) ดังรูปที่ 17 ข.) แต่โดยภาพรวมแล้วค่าไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมากนัก นอกจากนี้ จะสังเกตว่ามีการดีดขึ้นลงเล็กๆ ตามการเปลี่ยนแปลงของกระแสจากการทำทดสอบ HPPC ด้วย ส่วนค่าพารามิเตอร์ R_1 ที่อธิบายถึงความต้านทานในขณะการถ่ายโอนประจุ มีค่าและแนวโน้มใกล้เคียงกับ R_o ดังรูป 17 ค.) และค่าพารามิเตอร์ C_1 (Capacitance) ดังรูปที่ 17 ง.) ค่าจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามการเปลี่ยนแปลงของสถานะประจุในช่วงแรกและค่อยๆ คงที่ ค่าพารามิเตอร์แต่ละตัวมี

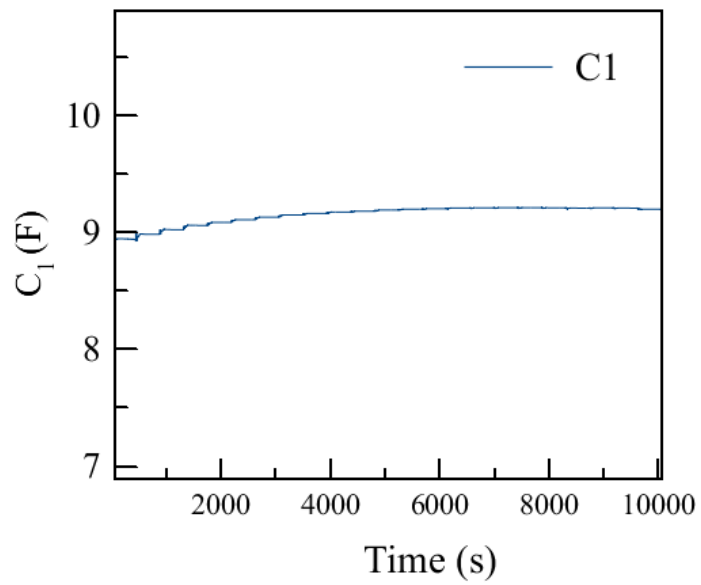
ความนิ่ง (ค่าในตำแหน่งถัดไปไม่เปลี่ยนแปลงไปจากค่าในตำแหน่งเดิมมากนัก) ซึ่งเป็นไปในแนวโน้มนำเดียวกันตลอดการทำนาย ส่งผลให้ผลจากการทำนายแรงดันไฟฟ้ามีความพอดีกับผลจากการทดสอบอย่างมีประสิทธิภาพ



ข.)



ค.)



ง.)

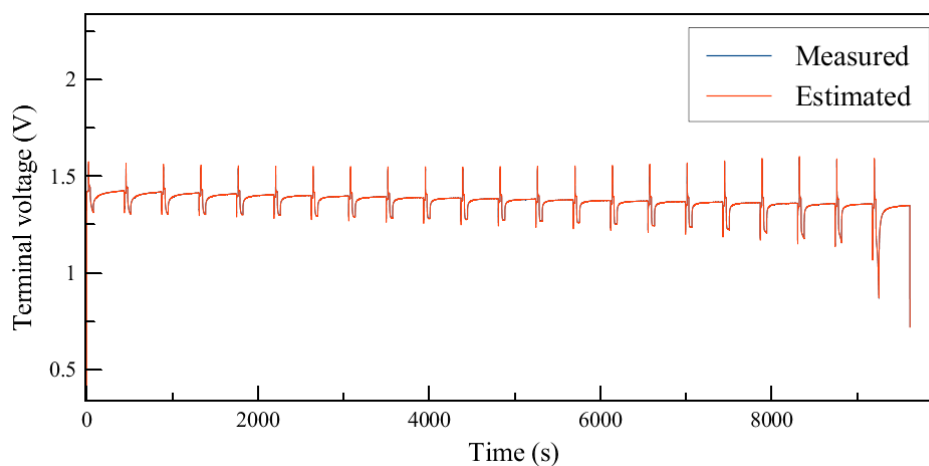
รูปที่ 17 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ R_o กับเวลา, ข.) R_1 เวลา
ค.) SOC กับเวลา และ ง.) C_1 กับเวลา

4.2.1 การตรวจสอบความแม่นยำของพารามิเตอร์ (Parameter validation)

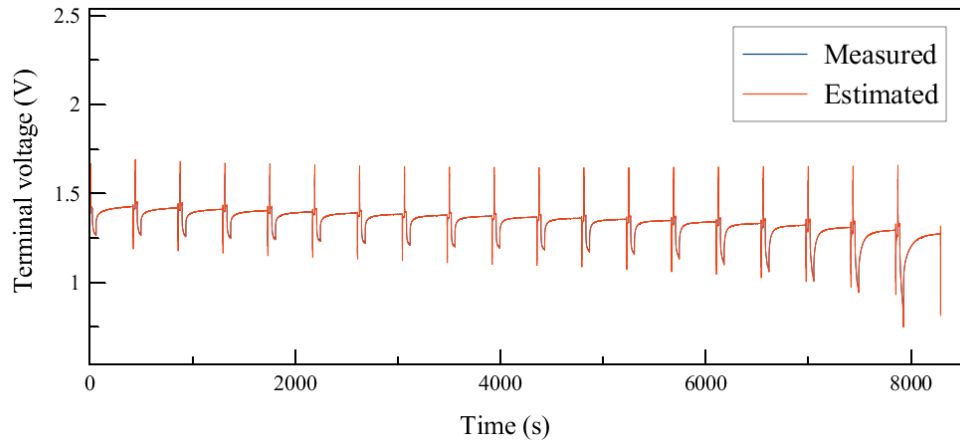
จากผลการระบุค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Thevenin ได้ทำการนำค่าพารามิเตอร์โดยประมาณที่ได้จากการทำแบบจำลองของข้อมูลชุดที่ 1 ไปตรวจสอบความแม่นยำของแบบจำลองกับข้อมูลชุดอื่น ได้แก่ ข้อมูลชุดที่ 4, 5, 7 และ 8 แสดงค่าความผิดพลาดดังตารางที่ และผลการทำนายโดยใช้ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวแสดงในรูปที่ 18 ก.), ข.), ค.) และ ง.) พบว่าค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Thevenin สามารถนำมาใช้กับแบบจำลองชุดอื่นได้อย่างมีประสิทธิภาพ สังเกตได้จากค่าความผิดพลาด % MAPE (Mean absolute percentage error) ที่มีความใกล้เคียงกับข้อมูลชุดแรก

ตาราง 2 แสดงค่าความผิดพลาด MAPE ของข้อมูลชุดที่ 4, 5, 7 และ 8

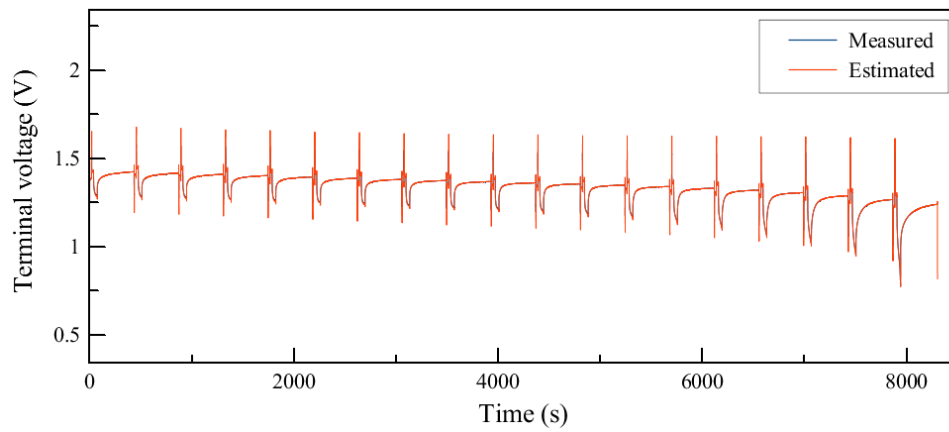
ข้อมูล	MAPE (%)
4	0.0469
5	0.1265
7	0.1141
8	0.0718



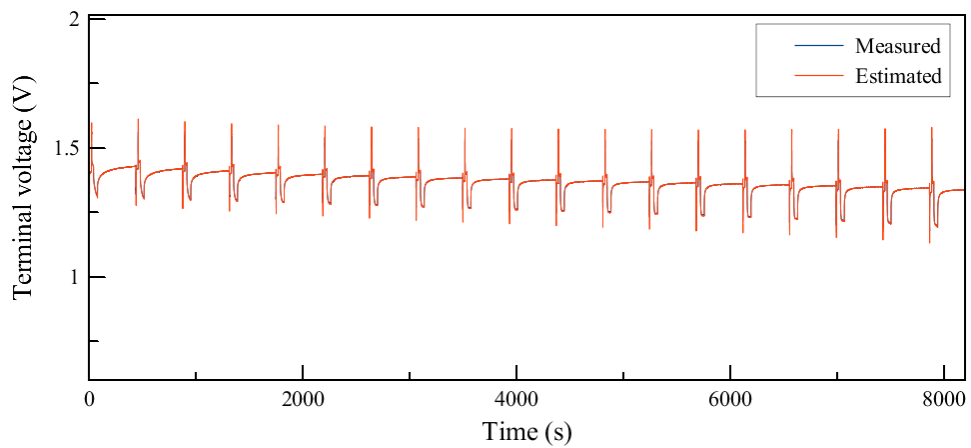
ก.)



ข.)



ค.)



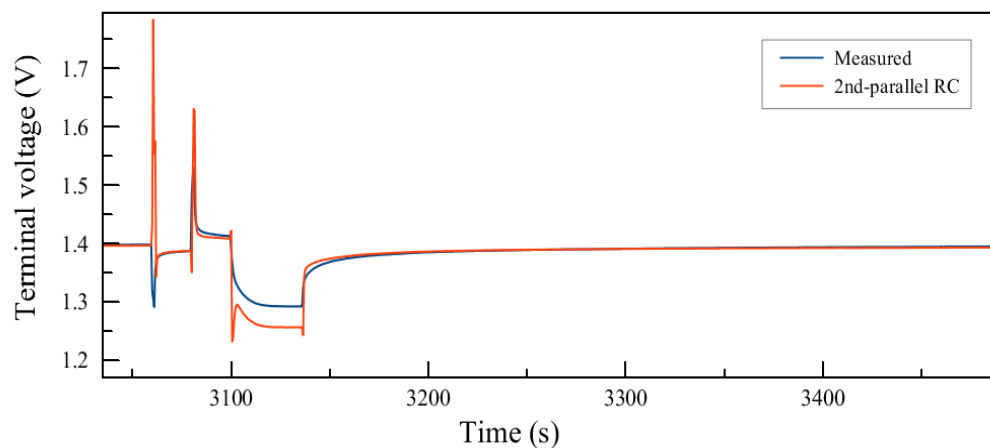
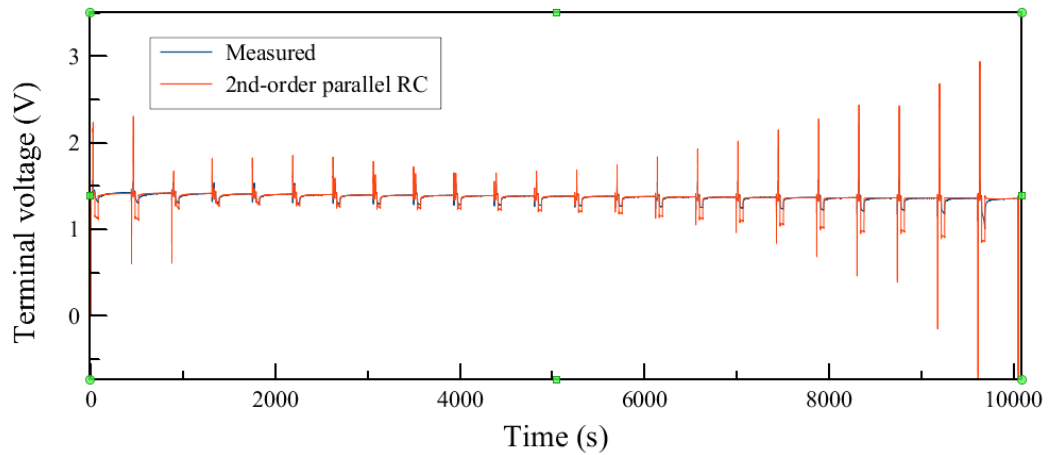
ง.)

รูปที่ 18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดันของระบบกับเวลาโดยเปรียบเทียบกันระหว่างผลจากการทดสอบ HPPC และค่าที่ได้จากการทำนายของข้อมูลแต่ละชุด ได้แก่ ก.) ข้อมูลชุดที่ 4, ข.) ข้อมูลชุดที่ 5, ค.) ข้อมูลชุดที่ 7, และ ง.) ข้อมูลชุดที่ 8

4.3 ผลการทำนายของแบบจำลอง 2nd- order RC

ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในช่วงที่ 2 (Mid-frequency) แสดงในรูปที่ 12 ข.) จะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วของแบตเตอรี่ ดังนั้นจึงใช้คู่ขนาน RC จำนวน 2 คู่เพื่อทำนายปรากฏการณ์ดังกล่าวที่เกิดขึ้นโดย คู่ R_1C_1 จำลองผลตอบสนองที่ขั้วแคโทด และ R_2C_2 จำลองปฏิกิริยาที่ขั้วแอโนด

จากผลการทำแบบจำลอง 2nd- order RC เทียบกับค่าจริงจากการทดสอบ HPPC พบว่าการทำนายแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากแบบจำลอง 2nd- order RC เบี่ยงเบนไปมากเมื่อเทียบกับผลของแรงดันไฟฟ้าจากการทดสอบ HPPC ดังรูปที่ 19 ก.) และภาพขยายรูปที่ 19 ข.) แสดงค่า Offset ของแรงดันไฟฟ้าระหว่างแบบจำลองเทียบกับค่าจริง ตั้งแต่เวลา 3100-3125 วินาที มีค่ามาก เนื่องจากในช่วงที่ 2 ดังรูปที่ 12 ข.) จะเป็นช่วงที่มี 2 ปฏิกิริยาเกิดขึ้น ถ้าอัตราการเกิดของ 2 ปฏิกิริยานี้ (ปฏิกิริยาฝั่งขั้วแอโนดและแคโทด) ไม่ต่างกันมาก การผลัดกันให้ปฏิกิริยาหนึ่งเกิดและอีกปฏิกิริยาหนึ่งเกิด พฤติกรรมผลตอบสนองของทั้ง 2 ปฏิกิริยาจะเห็นได้ชัด (จะเห็นครึ่งวงกลมจำนวน 2 วงชัดเจนในช่วง Mid-frequency ของการทดสอบ EIS ดังรูปที่ 14) ในกรณีนี้สามารถใช้ คู่ RC จำนวน 2 คู่ จำลองแต่ละปฏิกิริยาได้ แต่ถ้าเกิดเมื่อไหร่ก็ตามที่ปฏิกิริยาหนึ่งเกิดเร็วและอีกปฏิกิริยาหนึ่งเกิดช้ามาก นั่นคือ ปฏิกิริยาฝั่งแคโทด Zn^{2+} intercalation ปฏิกิริยาที่ เกิดช้าจะเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งในแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี ฝั่งขั้วแอโนด (Negative electrode) หรือฝั่งสังกะสี จะเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก (ปฏิกิริยาฝั่งขั้วแอโนด $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) ในกรณีแบบนี้ไม่จำเป็นต้องใช้คู่ RC จำนวน 2 คู่ เพราะปฏิกิริยาฝั่งขั้วแอโนดไม่สามารถเห็นแนวโน้มได้อย่างชัดเจน (จะเห็นครึ่งวงกลมเพียง 1 วงชัดเจนในช่วง Mid-frequency ของการทดสอบ EIS ดังรูปที่ 15) ดังนั้นการใช้เพียง 1 คู่ก็สามารถทำนายแรงดันไฟฟ้าได้อย่างแม่นยำแล้ว ทำให้แบบจำลอง 2nd-order parallel RC ไม่เหมาะสมที่จะจำลองพฤติกรรมพลวัตของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสี

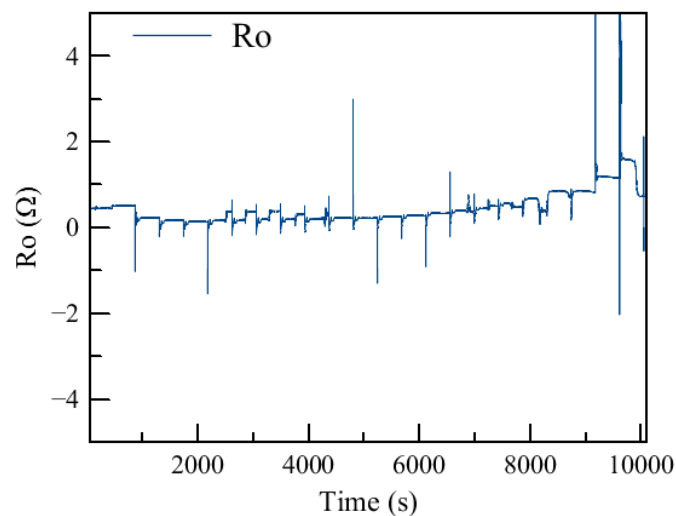


จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ช.)
CHULALONGKORN UNIVERSITY

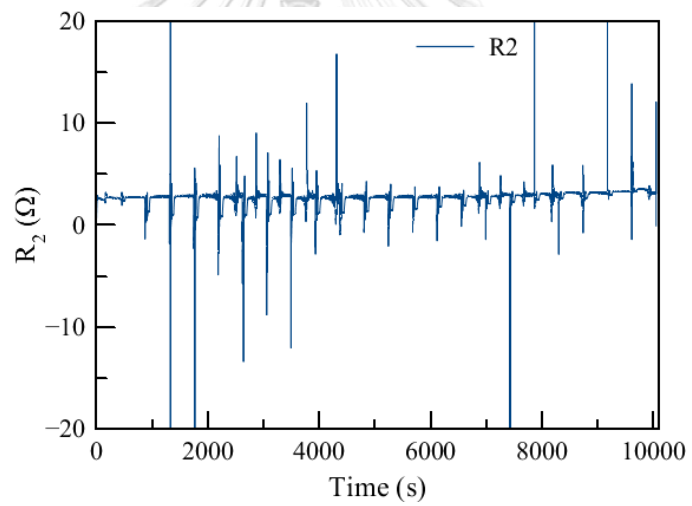
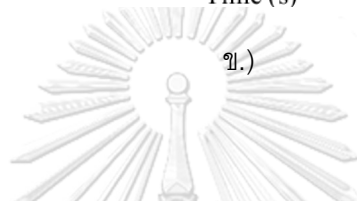
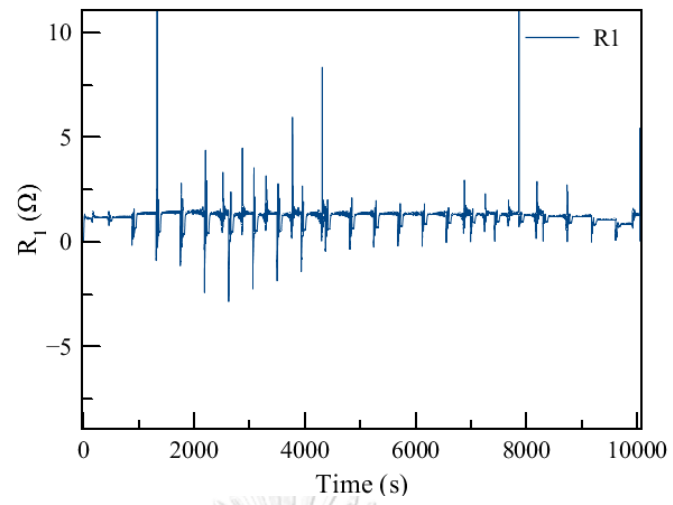
รูปที่ 19 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลอง แบบจำลอง RC เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง ข.) ภาพขยายของรูป ก.)

นอกจากนี้ ผลการระบุค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองนี้ ซึ่งประกอบด้วยพารามิเตอร์จำนวน 5 ตัว ได้แก่ R_o , R_1 , R_2 , C_1 , และ C_2 แสดงดังรูปที่ 20 ก.), ข.), ค.), ง.) และ จ.) ตามลำดับ พบว่าค่าพารามิเตอร์ที่ระบุได้แต่ละตัวมีการแกว่งขึ้นลงอย่างชัดเจนตลอดการทำนายเมื่อเทียบกับแบบจำลอง Thevenin ที่มีความนิ่งมากกว่า การผันผวนของพารามิเตอร์ในแบบจำลอง 2nd-order parallel RC สะท้อนถึงความซับซ้อนของพารามิเตอร์และพฤติกรรมพลวัตของพารามิเตอร์ (Dynamic parameters) แต่ละตัวมีลักษณะแหลมขึ้นลง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในการอัดประจุและคายประจุ แสดงถึงความสามารถในการระบุค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง

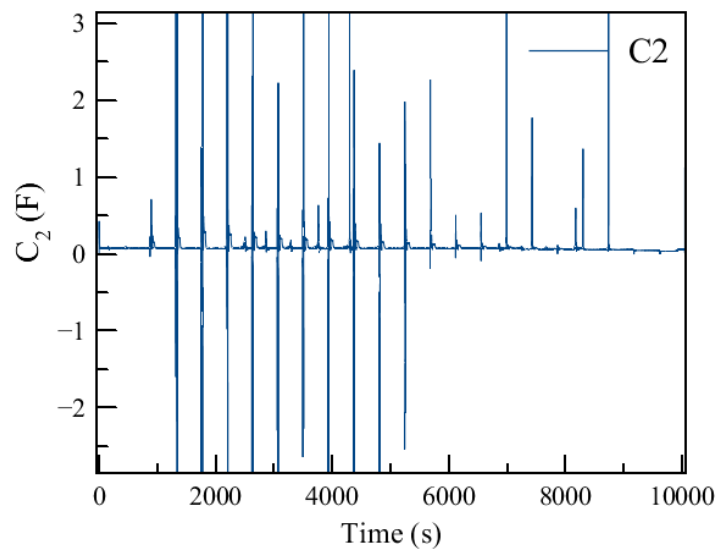
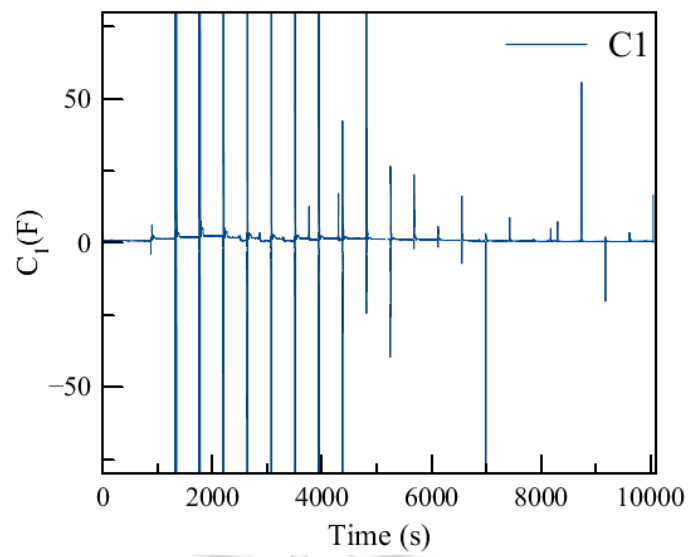
ในขณะการอัดและคายประจุในแต่ละรอบ นอกจากนั้นการเพิ่มคู่ R_2C_2 เข้ามาส่งผลให้ระดับความเสรี (Degree of freedom) มีค่าสูงขึ้น นั่นคือ มีจำนวนตัวแปรมากกว่าสมการ ทำให้ค่าพารามิเตอร์ที่ระบุได้จะมีได้หลายค่าซึ่งในรอบถัดไปค่าที่ระบุได้จะต่างไปจากค่าในรอบแรก และการที่มีคู่ขนาน RC จำนวน 2 คู่จะเกิดการแบ่งแรงดันกันตามกฎการแรงดันของเคอร์ชอฟฟ์ (Kirchhoff's Voltage law) กล่าวคือ “ ผลบวกของแรงดันไฟฟ้าที่จ่ายให้วงจรไฟฟ้าปิดจะมีค่าเท่ากับผลบวกของแรงดันตกคร่อมความต้านทานในวงจรไฟฟ้าปิดนั้น” ทำให้ค่าแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (Open circuit voltage) ถูกแบ่งออกเป็นแรงดันที่ตกคร่อมคู่ R_1C_1 และ R_2C_2 แต่แรงดันที่ตกคร่อมแต่ละคู่ RC มีโอกาสเป็นไปได้หลายค่าที่จะพอดีกับค่าจริง และในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการระบุค่าแบบ RLS ซึ่งเป็นการระบุค่าพารามิเตอร์แบบออนไลน์ที่มีระเบียบวิธีการที่เฉพาะ การใช้วิธีนี้ไม่สามารถกำหนดเงื่อนไขข้อจำกัด (Constraints) เพิ่มเติมได้ ส่งผลให้การลู่เข้าคำตอบที่ต้องการเป็นไปได้ยากเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของพารามิเตอร์



ก.)



ρ.)

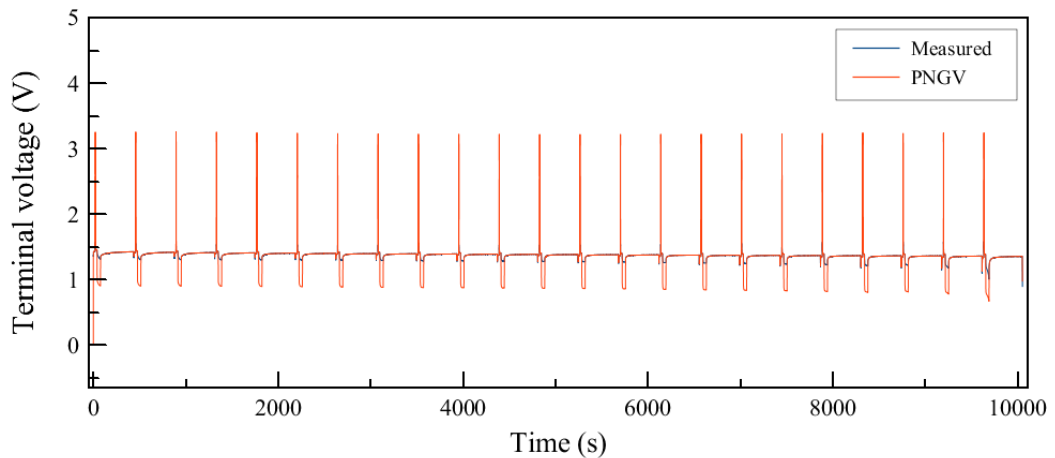


จ.)

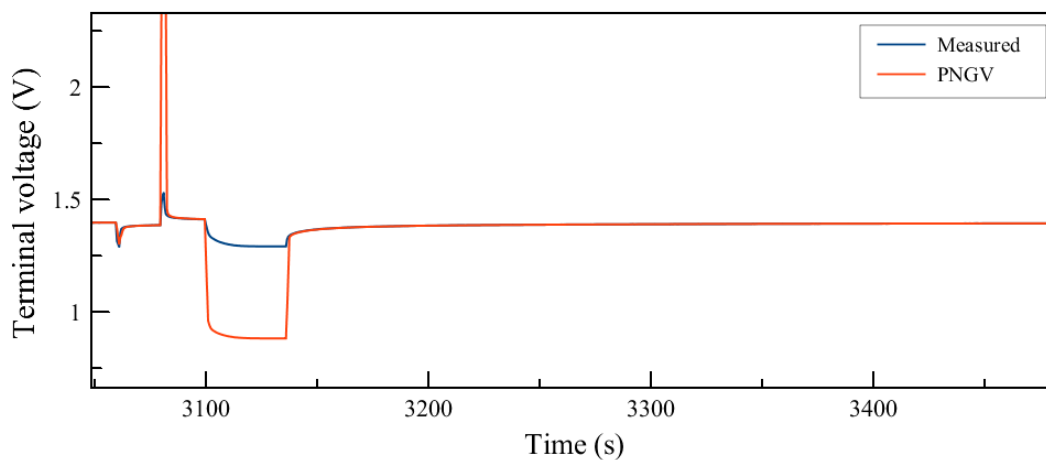
รูปที่ 20 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ R_0 กับเวลา, ข.) R_1 เวลา, ค.) R_2 กับเวลา, ง.) C_1 กับเวลา และ จ.) C_2 กับเวลา

4.4 ผลการทำนายของแบบจำลอง PNGV

แบบจำลอง PNGV ถูกพัฒนามาจากแบบจำลอง Thevenin โดยการเพิ่มตัวเก็บประจุต่ออนุกรมกับวงจรเข้ามา 1 ตัว นั่นคือ Co เพื่อทำนายพฤติกรรมช่วงที่ 3 ดังรูป 12 ข.) (Low-frequency) ซึ่งเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาเกิดช้ามากๆ จากผลการทำนายของแบบจำลองแสดงดังรูปที่ 21 ก.) และ ข.) พบว่าผลการทำนายของแบบจำลองเบี่ยงเบนจากค่าจริงมาก สังเกตว่ามี Offset เกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับแบบจำลอง Thevenin เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงที่ 3 (Zn^{2+} diffusion) ไม่ได้แสดงพฤติกรรมอะไรที่มันช้ามากๆ อย่างเห็นได้ชัดขนาดนั้น ดังนั้นการเพิ่มตัวเก็บประจุเข้ามาเพื่อจำลองปรากฏการณ์นี้จึงไม่มีความจำเป็น และการเพิ่มเข้ามายังส่งผลให้ผลการทำนายมีค่าความผิดพลาดเพิ่มขึ้น ดังนั้นการใช้คู่ RC 1 คู่ก็เพียงพอที่จะทำนายพฤติกรรมของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีแล้ว



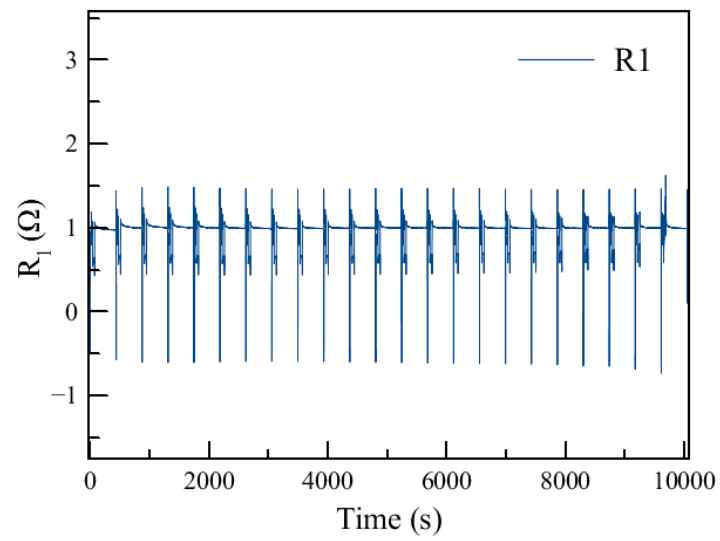
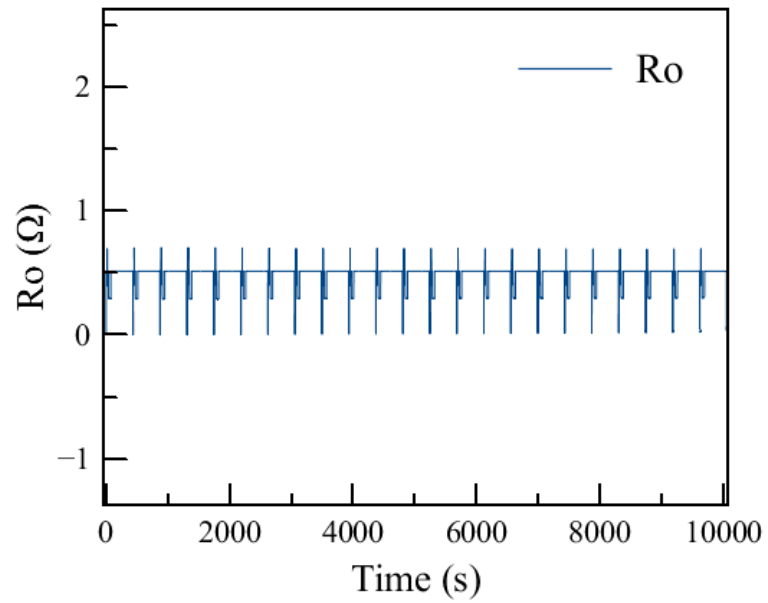
ก.)



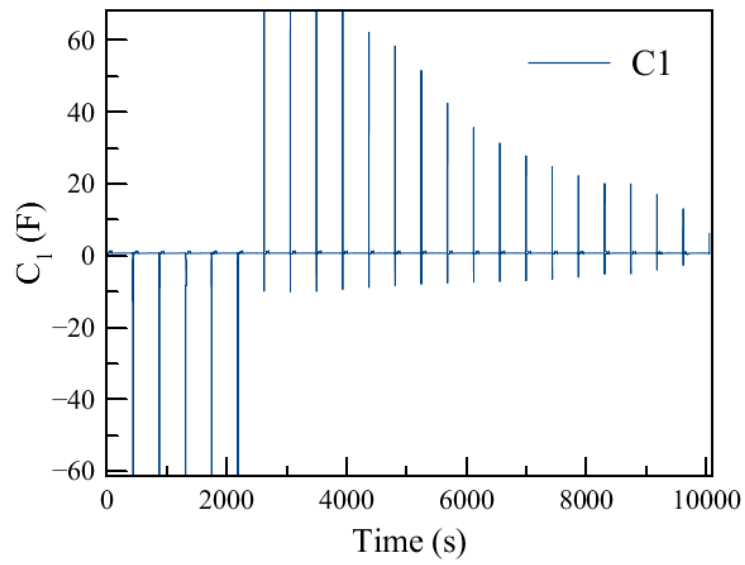
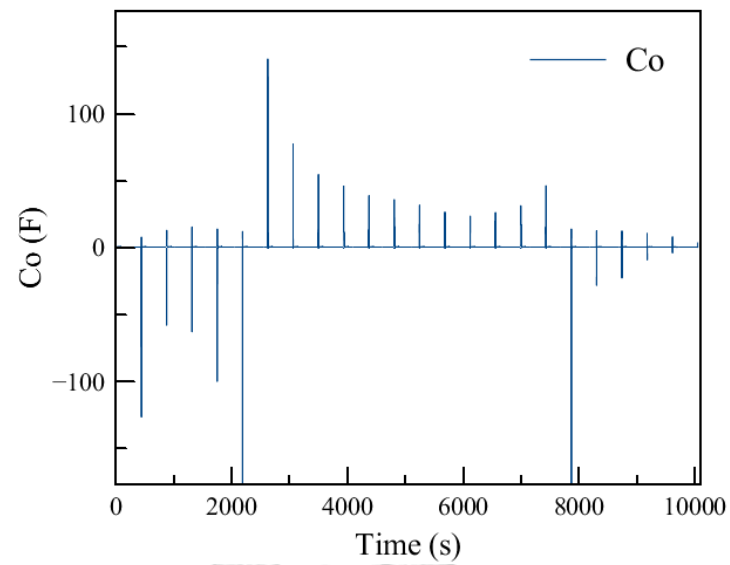
ข.)

รูปที่ 21 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลองแบบจำลอง PNGV เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง และ ข.) ภาพขยายของรูป ก.)

จากผลการระบุค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง PNGV แสดงดังรูปที่ 22 ก.), ข.), ค.) และ ง.) จะเห็นว่าตัวแปรจะมีการดีดขึ้นลง ซึ่งตรงกับช่วงที่ทำการคายประจุ (Discharge) ที่กระแสสูง 300 mA/g และจะมีช่วงตัวแปรนิ่งยาวๆ นั่นคือ เป็นช่วงพัก ของการทำทดสอบ HPPC แสดงให้เห็นว่าตัวแปรขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของกระแสด้วย ไม่ได้ขึ้นกับสถานะประจุ (SOC) เพียงอย่างเดียว



1.)



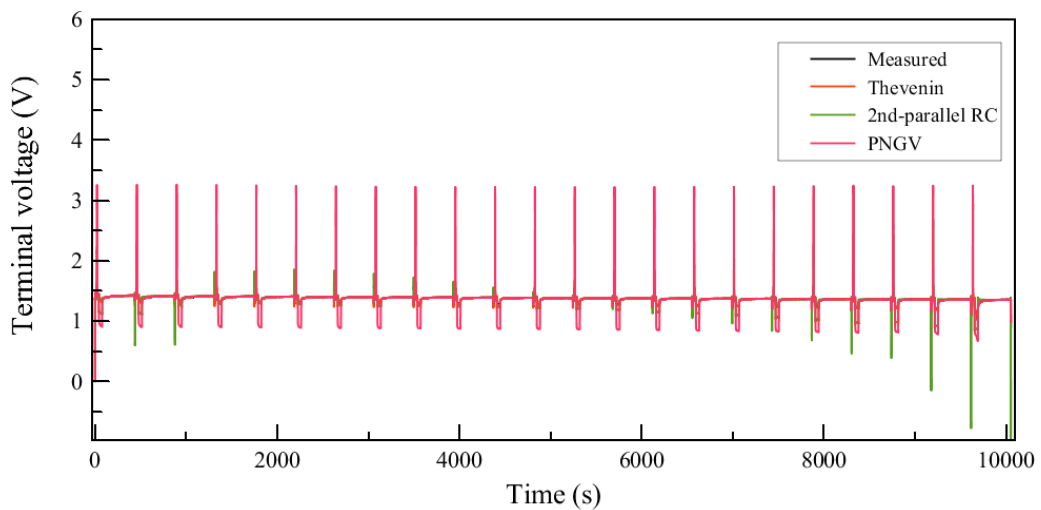
ง.)

รูปที่ 22 ก.) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ R_o กับเวลา, ข.) R_1 เวลา,
ค.) C_o กับเวลา และ ง.) C_1 กับเวลา

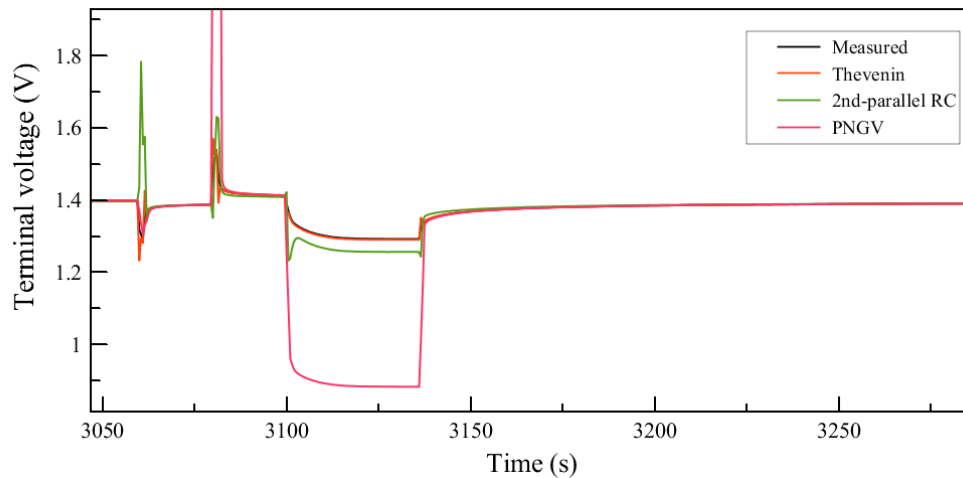
4.5 เปรียบเทียบผลการทำนายของทั้ง 3 แบบจำลอง

จากการทำแบบจำลองทั้ง 3 แบบ ได้แก่ แบบจำลอง *Thevenin*, แบบจำลอง 2^{nd} -order RC และแบบจำลอง *PNGV* โดยใช้ข้อมูล *HPPC* เป็นอินพุตในการระบุค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ของแต่ละแบบจำลองเพื่อทำนายค่าความต่างศักย์ของระบบที่เวลาใดๆ โดยใช้โปรแกรม *MATLAB* และค่า *Forgetting factor* ถูกปรับตั้งแต่ 0.9000 ถึง 1.0000 โดยในการคำนวณแต่ละแบบจำลองจะใช้ค่า *Forgetting factor* (λ) ที่ผ่านการปรับค่าแล้ว ซึ่งทำให้ค่าความผิดพลาดระหว่างผลจากการทำนายเทียบกับข้อมูลจริงจากการทดลองมีค่าน้อยที่สุด ได้แก่ $\lambda_{Thevenin} = 1.0000$, $\lambda_{RC} = 0.9005$ และ $\lambda_{PNGV} = 0.9000$ ได้ผลการทำนายของแต่ละแบบจำลองเทียบกับผลจากการทดสอบ *HPPC* แสดงดังรูปที่ 23 ก.) และ ข.)

จากรูปที่ 23 ข.) เห็นได้ชัดว่าแบบจำลอง *PNGV* มีค่า Offset (ระยะห่างระหว่างค่าการทำนายกับค่าจริง) มากที่สุดซึ่งค่า Offset ที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มเดียวกันตลอด รองมาคือแบบจำลอง *RC* (2^{nd} -order parallel *RC*) ซึ่งมีค่า Offset น้อยกว่าแบบจำลอง *PNGV* และค่า Offset ที่เกิดขึ้นมีความกว้างไม่เป็นไปในแนวโน้มเดียวกัน ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าการใช้คู่ *RC* เพียง 1 คู่ (แบบจำลอง *Thevenin*) มีความเหมาะสมมากที่สุดที่จะใช้ทำนายพฤติกรรมพลวัตและตัวแปรสถานะของแบตเตอรี่ไอออนลิเธียม



ก.)



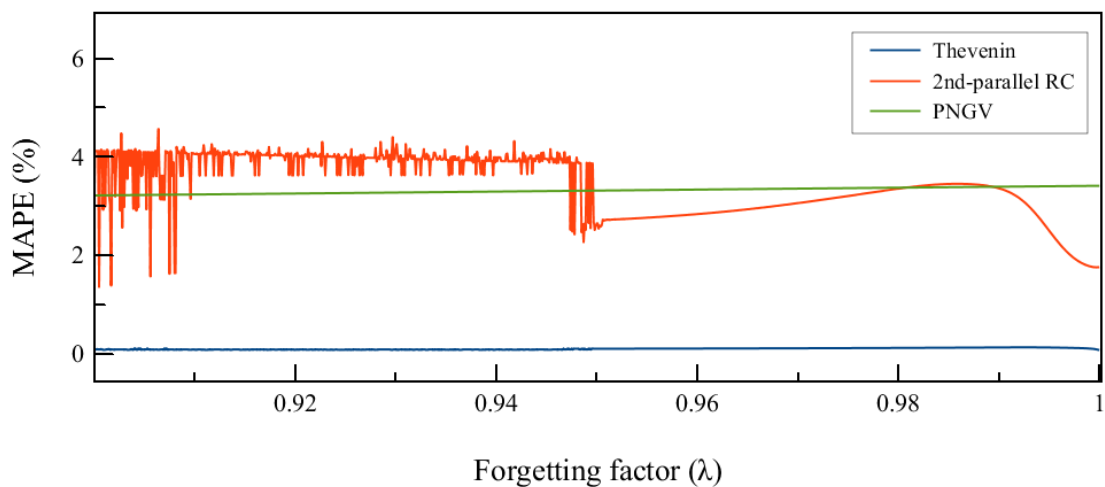
รูปที่ 23 ก.) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ของระบบกับเวลาของแบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC และแบบจำลอง PNGV เทียบกับข้อมูลจากการทดสอบจริง และ ข.) ภาพขยายของ ก.)

4.6 การวัดค่าความผิดพลาดด้วยวิธี Mean Absolute Percentage Error (MAPE)

4.6.1 Mean absolute percentage error เทียบกับ forgetting factor

Mean absolute percentage error จากสมการที่ (3) ถูกใช้ในการประมาณค่าความผิดพลาดที่เกิดขึ้นระหว่างค่าจากแบบจำลองและค่าจากการทดสอบจริง จากรูปที่ 24 แสดงให้เห็นว่าแบบจำลอง RC มีค่าความผิดพลาดกวัดแกว่งสูงและมีค่า MAPE ต่ำสุดอยู่ในช่วงค่า Forgetting factor อยู่ระหว่าง 0.9-0.91 ส่วนแบบจำลอง PNGV มีค่าความผิดพลาดเป็นไปในแนวโน้มเดียวกัน และแบบจำลอง Thevenin มีค่าความผิดพลาดน้อยที่สุดในแต่ละค่า Forgetting factor ตั้งแต่ 0.9000 ถึง 1.0000 โดยที่ค่า Forgetting factor ที่ทำให้แต่ละแบบจำลองมีค่า MAPE ต่ำสุดแสดงดังตารางที่ 3

$$MAPE = \frac{(V_{real} - V_{estimate})}{V_{real}} \times 100 \quad (3)$$



รูปที่ 24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Mean absolute percentage error กับ Forgetting factor

ตาราง 3 แสดงค่า Optimized forgetting factor กับ MAPE (%) จากรูปที่ 22

แบบจำลอง	Optimized forgetting factor	MAPE (%)
Thevenin	0.9196	0.0624
RC (2 nd - order parallel RC)	0.9005	1.3535
PNGV	0.9000	3.4068

4.6.2 ผล Mean absolute percentage error ของข้อมูลแต่ละชุด

จากรูปที่ 25 พบว่าเมื่อทำการทดสอบซ้ำอีก 6 รอบ พบว่าผลของ MAPE ที่ได้ยังคงมีแนวโน้มเช่นเดิม นั่นคือ เปอร์เซ็นความผิดพลาดของแบบจำลองที่มีค่าน้อยที่สุดคือ แบบจำลอง Thevenin สูงขึ้นมาคือ แบบจำลอง PNGV และค่าความผิดพลาดเยอะที่สุด คือ แบบจำลอง RC โดยในข้อมูลแต่ละชุดจะใช้ค่า Forgetting factor ที่ปรับจนให้เหมาะสมที่สุดแล้วดังตารางที่ 4



รูปที่ 25 กราฟแสดงค่า Mean absolute percentage error ของข้อมูลจากการทดสอบทั้ง 7 ครั้ง



ตาราง 4 แสดงค่า Optimized forgetting factor กับ MAPE (%) ของข้อมูลแต่ละชุด

ข้อมูล	แบบจำลอง	Optimized forgetting factor	MAPE (%)
1	<i>Thevenin</i>	1.0000	0.0624
	<i>RC (2nd- order parallel RC)</i>	0.9005	1.3535
	<i>PNGV</i>	0.9000	3.4068
2	<i>Thevenin</i>	0.9988	0.0700
	<i>RC (2nd- order parallel RC)</i>	0.9005	1.3777
	<i>PNGV</i>	0.9000	3.6068
3	<i>Thevenin</i>	1.0000	0.0735
	<i>RC (2nd- order parallel RC)</i>	1.0000	1.7587
	<i>PNGV</i>	0.9000	3.4246
4	<i>Thevenin</i>	0.9061	0.1153
	<i>RC (2nd- order parallel RC)</i>	1.0000	5.0764
	<i>PNGV</i>	0.9000	2.1298
5	<i>Thevenin</i>	1.0000	0.0803
	<i>RC (2nd- order parallel RC)</i>	0.9454	2.3012
	<i>PNGV</i>	0.9000	3.3785
6	<i>Thevenin</i>	0.9220	0.0985
	<i>RC (2nd- order parallel RC)</i>	1.0000	4.6367
	<i>PNGV</i>	0.9000	2.3861
7	<i>Thevenin</i>	0.9032	0.0874
	<i>RC (2nd- order parallel RC)</i>	0.9058	1.9294
	<i>PNGV</i>	0.9000	3.3520

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำแบบจำลองของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีด้วยแบบจำลองเทียบเท่า วงจรไฟฟ้า โดยจำลองแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีที่ประกอบด้วยขั้วแอโนด (Negative Electrode) ทำจากโลหะสังกะสี ขั้วแคโทด (Positive Electrode) ทำจากแมงกานีส (เฟสเดลต้า) และใช้ซิงค์ ซัลเฟต ($ZnSO_4$) ละลายในน้ำความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ แบตเตอรี่ที่เตรียมขึ้นมาจะนำมาทดสอบ Hybrid pulse power characterization (HPPC) เพื่อนำข้อมูลผลตอบสนอง พฤติกรรมทางพลวัตของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีมาใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของวงจรไฟฟ้าในแบบจำลองเทียบเท่าวงจรไฟฟ้าและเป็นอินพุตที่ในการทำแบบจำลองและใช้วิธี Recursive least squares (RLS) ในการหาค่าพารามิเตอร์แบบออนไลน์ของแบบจำลองทั้ง 3 แบบ ได้แก่ แบบจำลอง Thevenin, แบบจำลอง RC (2^{nd} -order parallel RC) และแบบจำลอง PNGV เพื่อทำนายค่าแรงดันไฟฟ้า (Voltage) และทำการเปรียบเทียบความเหมาะสมของแบบจำลองทั้ง 3 แบบ ว่าแบบจำลองใดมีประสิทธิภาพมากที่สุดที่จะจำลองปฏิกริยาภายในแบตเตอรี่ได้เหมาะสม เพื่อทำนายแรงดันไฟฟ้าได้แม่นยำที่สุด โดยใช้วิธี Mean absolute percentage error (MAPE) ในการวัดค่าความผิดพลาด

5.1 สรุปผลการทดลอง

แบบจำลอง RC (2^{nd} -order parallel RC) ใช้คู่ขนาน R_1C_1 จำลองผลตอบสนองของปฏิกริยาฝั่งแคโทด (Concentration polarization) และคู่ขนาน R_2C_2 จำลองผลตอบสนองของปฏิกริยาฝั่งแอโนด (Activation polarization) จากผลการทำนายพบว่ามีค่าความผิดพลาดจากการทำแบบจำลอง คือ 1.3535 % (> 0.130 %) โดยใช้ค่า Forgetting factor คือ 0.9005 ซึ่งเป็นค่าที่ถูกรับให้เหมาะสมที่สุดแล้ว เนื่องจากในแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีปฏิกริยาที่ขั้วแอโนดเกิดขึ้นเร็วมาก ส่วนทางกับปฏิกริยาที่ขั้วแคโทด ดังนั้น ปฏิกริยาที่ขั้วแคโทดจึงเป็นตัวกำหนดอัตราการเกิดปฏิกริยาของระบบ จึงทำให้ปฏิกริยาที่ขั้วแอโนดที่เกิดขึ้นไม่สามารถสังเกตเห็นได้ชัด ส่งผลให้การใช้คู่ขนาน RC จำนวน 2 คู่เกิดค่าความผิดพลาดมากที่สุดเมื่อเทียบกับแบบจำลอง Thevenin ซึ่งเป็นแบบจำลองที่ใช้คู่ขนาน RC เพียง 1 คู่เข้ามาจำลองปฏิกริยาที่ขั้วแคโทด (Concentration polarization) ซึ่งพบว่าแบบจำลองสามารถทำนายแรงดันไฟฟ้า (ความต่างศักย์ของระบบ) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยมีค่าความผิดพลาดอยู่ที่ 0.0624 % ส่วนแบบจำลอง PNGV ที่มีคู่ขนาน

RC จำนวน 1 คู่ เช่นกัน แต่ทำการเพิ่มตัวเก็บประจุ Co เข้ามาเพื่อจำลองปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมากขึ้นในช่วงที่ 3.) ดังรูป 12 ข.) พบว่าผลการทำนายที่ได้มีค่าความผิดพลาดเกิดขึ้นมากที่สุดเมื่อเทียบกับอีก 2 แบบจำลอง นั่นคือ ค่าความผิดพลาดอยู่ที่ 3.4068 % เนื่องจากการปฏิกิริยาดังกล่าวไม่ได้เกิดขึ้นซ้ำมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดขนาดนั้น ดังนั้นการเพิ่มตัวเก็บประจุเข้ามาจึงไม่มีความจำเป็นเพราะเป็นการเพิ่มตัวแปรให้กับแบบจำลอง เมื่อตัวแปรมากขึ้นแต่สมการเท่าเดิม ส่งผลให้ค่าระดับความเสรี (Degree of freedom) สูงขึ้น ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าแบบจำลอง Thevenin มีความเหมาะสมที่สุดในการจำลองพฤติกรรมพลวัตของแบตเตอรี่ไอออนสังกะสีในการทำนายแรงดันไฟฟ้า (Voltage) แบบออนไลน์ และเหมาะสมที่จะนำแบบจำลองนี้ไปต่อยอดใช้ในระบบบริหารจัดการแบตเตอรี่ได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

Recursive least square เป็นระเบียบวิธีในการปรับค่าสัมประสิทธิ์ของวงจรรองแบบปรับตัวได้รูปแบบหนึ่งซึ่งอยู่ในกลุ่ม Adaptive filter Algorithm วิธีแบบ RLS เป็นวิธีที่สามารถลู่เข้าหาคำตอบได้เร็วที่สุด เหมาะสำหรับงานที่ต้องการความเร็วในการลู่เข้าหาคำตอบสูง เนื่องจากวิธีจะต้องกำหนดค่าเริ่มต้นเอาไว้ แต่ก็ต้องแลกมาด้วยความซับซ้อนและมีข้อจำกัดในการใช้งานอยู่มาก เช่น ไม่สามารถกำหนดข้อจำกัด (Constraints) เพิ่มเติมได้ในระหว่างการทำแบบจำลอง เหตุนี้เองจึงส่งผลให้การทำนายค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลอง RC (2^{nd} -order parallel RC) ค่าพารามิเตอร์บางตัวจะมีค่าติดลบเกิดขึ้น ทำให้ผลการทำนายที่แสดงออกมาเกิดค่าความผิดพลาดสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นการเลือกใช้ระเบียบวิธีระบุค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการทำแบบจำลองเป็นอย่างมาก

ภาคผนวก

1. การคำนวณสำหรับการเตรียมขั้วแคโทด

ตัวอย่างการคำนวณสำหรับการเตรียมขั้วแคโทดน้ำหนัก 1 กรัม โดยมีอัตราส่วนดังนี้

ตาราง 5 แสดงสัดส่วนของส่วนประกอบของขั้วแคโทด

วัสดุ	สัดส่วน (% โดยน้ำหนัก)
เดลต้า-แมงกานีสออกไซด์ (δ -MnO ₂)	80
คาร์บอนกัมมันต์ (carbon black)	10
ตัวประสาน (binder) (PVDF)	10
ตัวทำละลาย (solvent) (NMP)	5

$$\text{จะได้ เดลต้า-แมงกานีสออกไซด์ } (\delta\text{-MnO}_2) = \frac{1 \times 80}{100} = 0.8 \text{ กรัม}$$

$$\text{คาร์บอนกัมมันต์ (carbon black)} = \frac{1 \times 10}{100} = 0.1 \text{ กรัม}$$

$$\text{ตัวประสาน (binder) (PVDF)} = \frac{1 \times 10}{100} = 0.1 \text{ กรัม}$$

$$\text{ตัวทำละลาย (solvent) (NMP)} = \frac{1 \times 5}{100} = 0.05 \text{ กรัม}$$

2. การคำนวณการเตรียมอิเล็กโทรไลต์

สำหรับการเตรียมอิเล็กโทรไลต์ 1 M ZnSO₄

จำนวนอิเล็กโทรไลต์ที่ต้องการ (V) 20 ml

ความเข้มข้นที่ต้องการ (C) 1 M

น้ำหนักโมเลกุลของ ZnSO₄ 7H₂O (Mw) 257.58 g/mol

จากสมการ C = mol/V

$$= g / (Mw \times V)$$

$$\text{แทนค่า } 1 = g / (257.58 \times 0.02)$$

จะได้ $g = 5.15$

นั่นคือ น้ำหนักของ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ที่ต้องชั่งมาละลายในน้ำกลั่น (DI water) แล้วปรับปริมาตรให้ได้ 20 ml ตามที่ต้องการ

3. การคำนวณกระแสที่อินพุต

จากการกำหนดกระแสอินพุตในการทดสอบ HPPC จะใช้กระแส 100 mA/g และ 300 mA/g จึงต้องเปลี่ยนเป็นหน่วย mA ก่อนจึงจะป้อนข้อมูลเข้าเครื่อง Battery tester โดยมีขั้นตอนดังนี้

ชั่งน้ำหนักขั้วแคโทดก่อน = 0.0226 กรัม

น้ำหนักแกรไฟต์พรอย = 0.0158 กรัม

จะได้น้ำหนักสารที่เคลือบบนแกรไฟต์พรอย = $0.0226 - 0.0158 = 0.006725$ กรัม

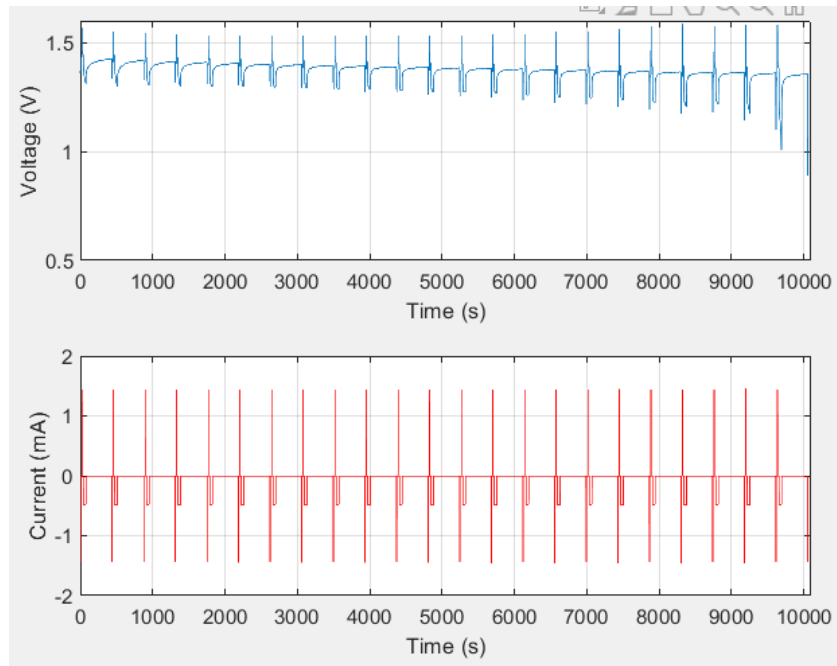
แมงกานีสไดออกไซด์ที่ขั้วแคโทดมี 80 %

จะได้ว่า $0.006725 \times 0.8 = 0.00538$ กรัม (Active material)

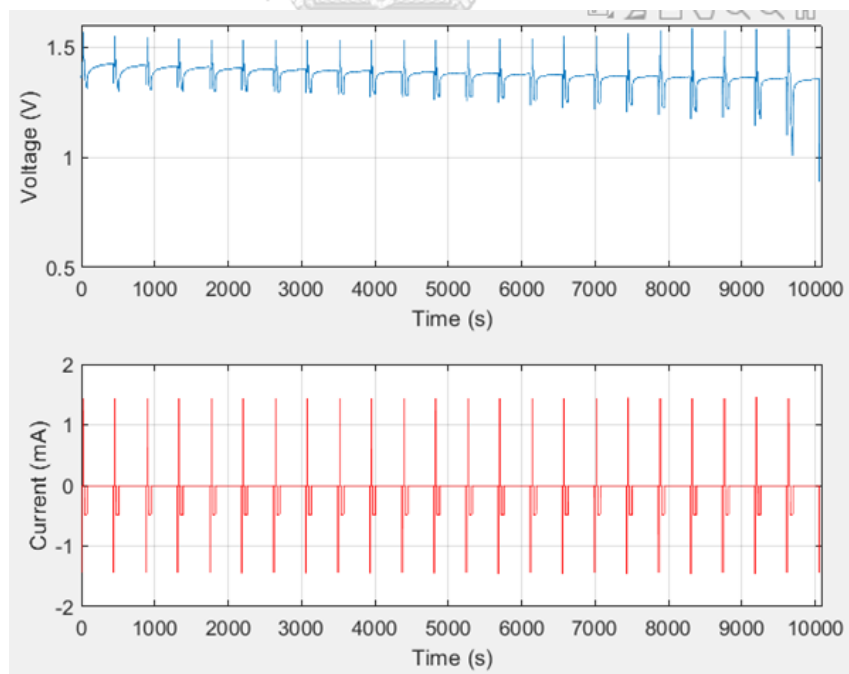
ที่กระแส 100 mA/g จะได้ว่า $(100 \text{ mA/g})(0.00538 \text{ g}) = 0.538 \text{ mA}$

ที่กระแส 300 mA/g จะได้ว่า $(300 \text{ mA/g})(0.00538 \text{ g}) = 1.614 \text{ mA}$

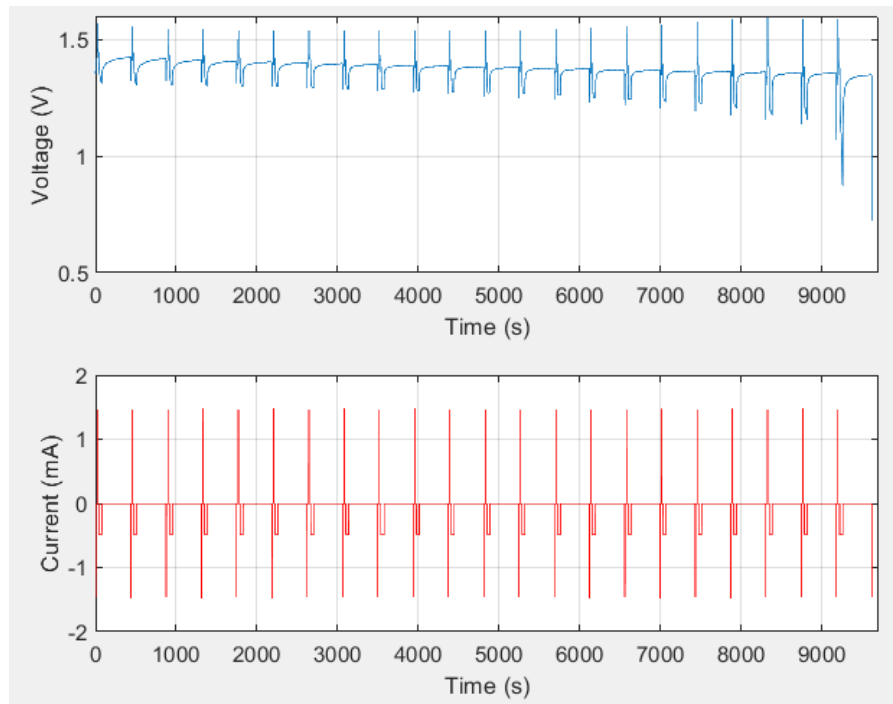
3. ข้อมูลจากการทดสอบ HPPC



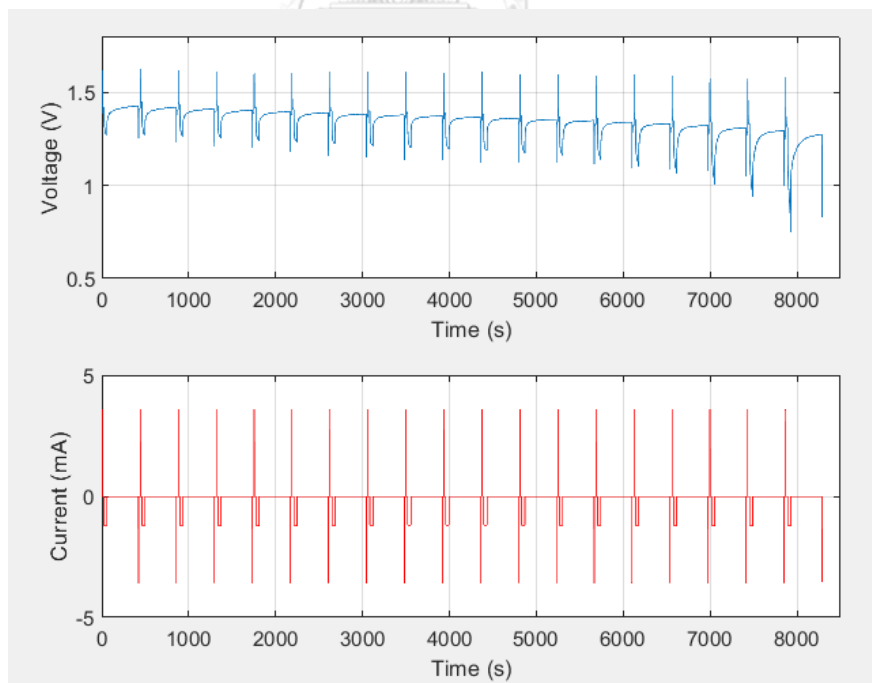
รูปที่ 26 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 1



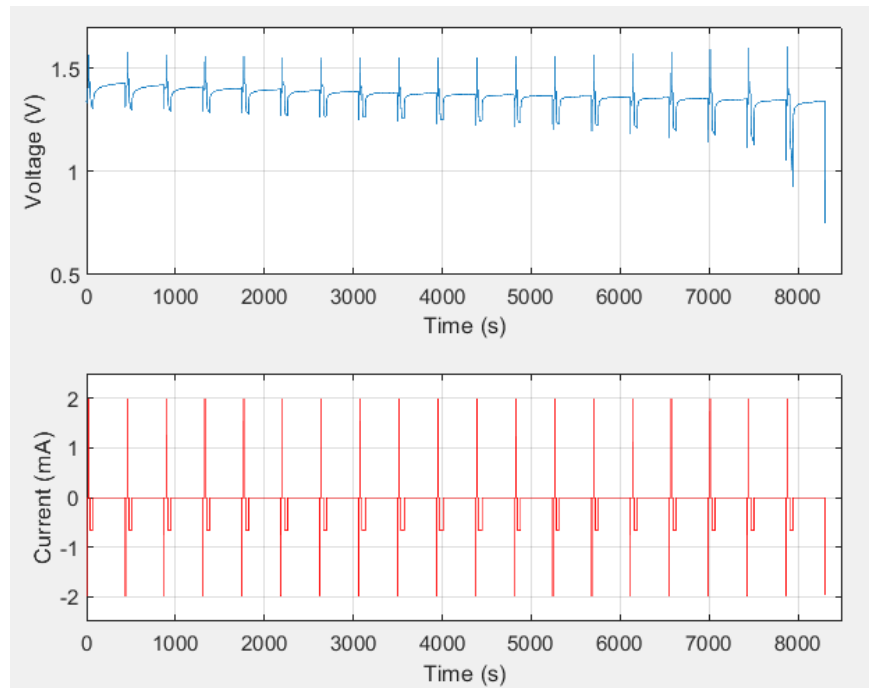
รูปที่ 27 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 2



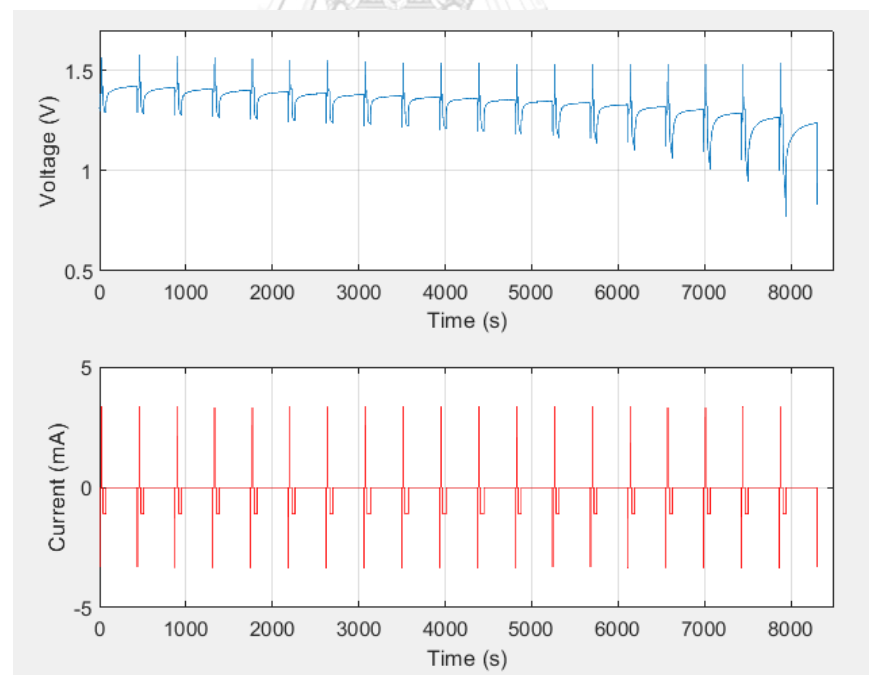
รูปที่ 28 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 3



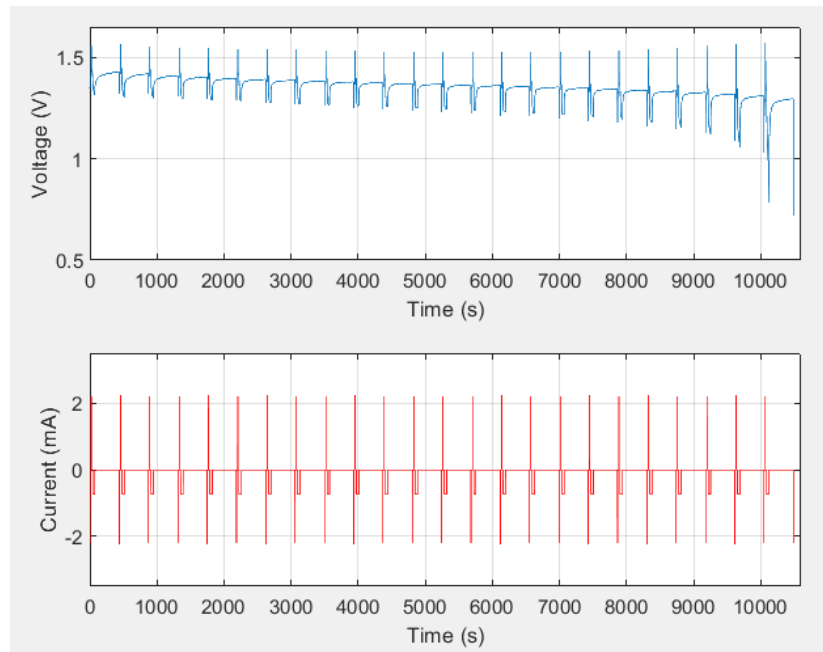
รูปที่ 29 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 4



รูปที่ 30 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 5



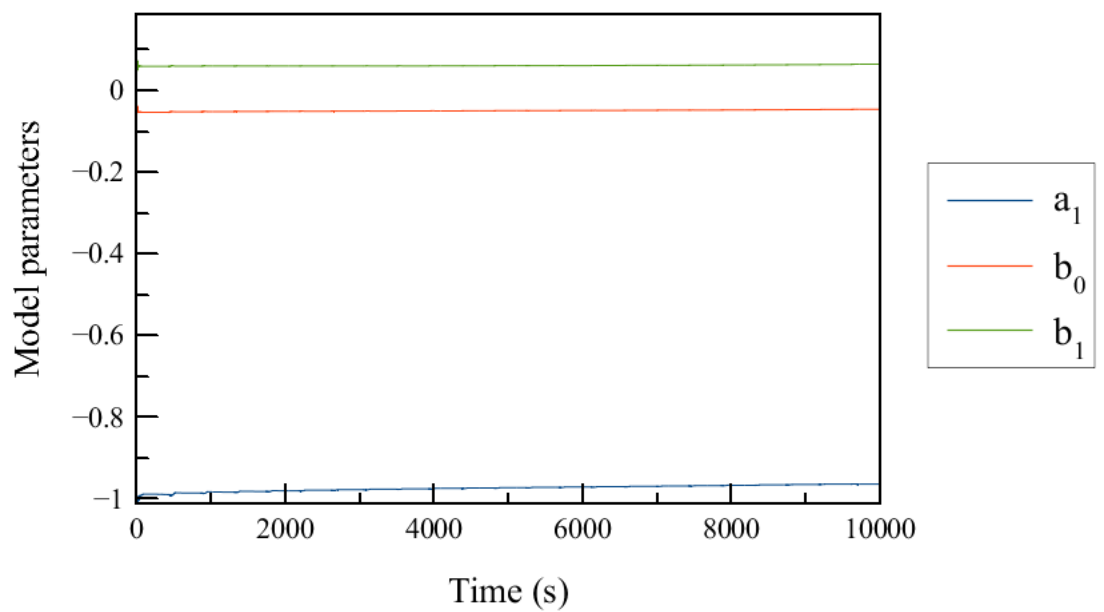
รูปที่ 31 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 6



รูปที่ 32 การทดสอบ HPPC ของข้อมูลชุดที่ 7

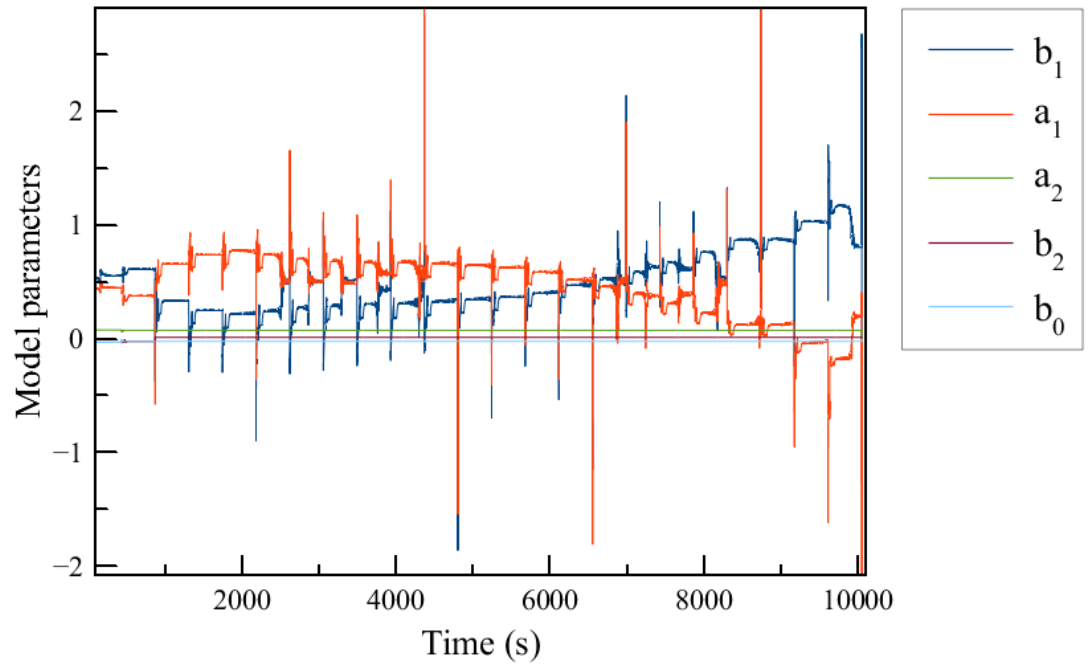
4. ชุดค่าพารามิเตอร์ที่เกิดจากการทำ Recursive least square ของข้อมูลชุดที่ 1 ของแต่ละแบบจำลอง

4.1 แบบจำลอง Thevenin



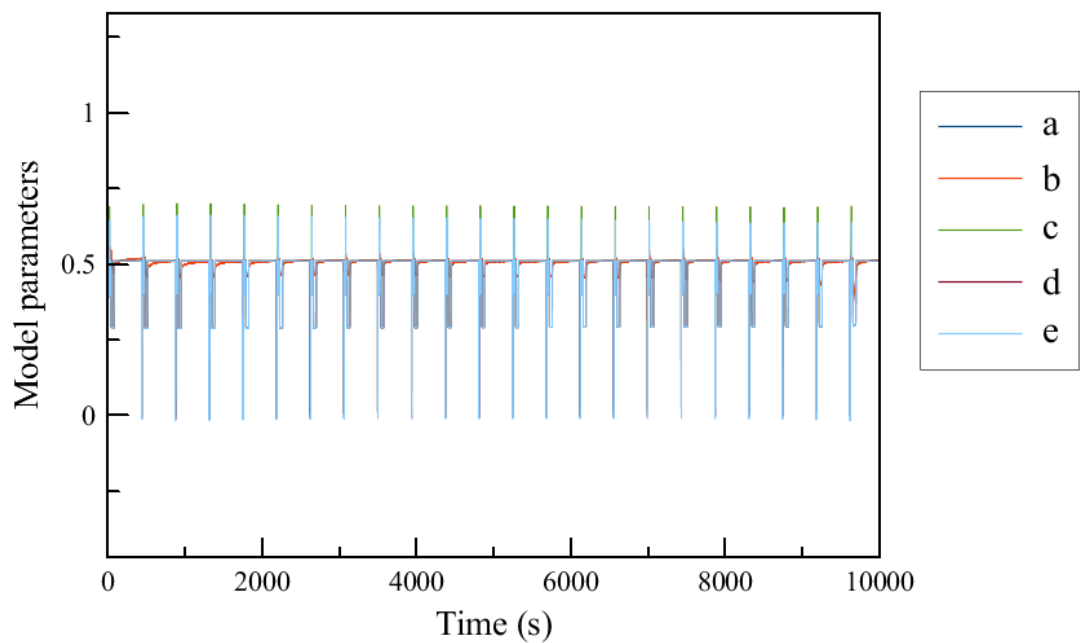
รูปที่ 33 กราฟแสดงค่าชุดพารามิเตอร์ของแบบจำลอง Thevenin ณ เวลาใดๆ

4.2 แบบจำลอง RC (2nd-order parallel RC)



รูปที่ 34 กราฟแสดงค่าชุดพารามิเตอร์ของแบบจำลอง RC ณ เวลาใดๆ

4.3 แบบจำลอง PNGV



รูปที่ 35 กราฟแสดงค่าชุดพารามิเตอร์ของแบบจำลอง PNGV ณ เวลาใดๆ



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บรรณานุกรม

- Alfaruqi, M. H., Gim, J., Kim, S., Song, J., Pham, D. T., Jo, J., Xiu, Z., Mathew, V., & Kim, J. (2015). A layered δ -MnO₂ nanoflake cathode with high zinc-storage capacities for eco-friendly battery applications. *Electrochemistry Communications*, 60, 121-125. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.019>
- Dai, H., Wei, X., & Sun, Z. J. J. o. T. U. (2010). An inner resistance adaptive model based on equivalent circuit of Lithium-ion batteries. 38(1), 98-102.
- Gao, W., Jiang, M., & Hou, Y. (2011). Research on PNGV model parameter identification of LiFePO₄ Li-ion battery based on FMRLS. 2011 6th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications,
- He, H., Xiong, R., & Fan, J. J. e. (2011). Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach. 4(4), 582-598.
- Jia, Y.-j., Da Xie, Y.-j. G., Ai, Q., Jin, Z.-j., Gu, J. J. P., & Energy. (2011). Classification and Characteristics of Equivalent Circuit Models for EV's Battery. 32(6), 516-521.
- Jin, F., Yongling, H., & Guofu, W. (2013). Comparison Study of Equivalent Circuit Model of Li-Ion Battery for Electrical Vehicles. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 6(20), 3756-3759. <https://doi.org/10.19026/rjaset.6.3587>
- Kao-ian, W., Kheawhom, S., & Olaru, S. (2019). Identification of Zinc-Ion Battery via Equivalent Circuit Model. 2019 23rd International Conference on System Theory, Control and Computing (ICSTCC),
- Kao-ian, W., Pornprasertsuk, R., Thamyongkit, P., Maiyalagan, T., & Kheawhom, S. J. J. o. T. E. S. (2019). Rechargeable zinc-ion battery based on choline chloride-urea deep eutectic solvent. 166(6), A1063.
- Khamsanga, S., Pornprasertsuk, R., Yonezawa, T., Mohamad, A. A., & Kheawhom, S. (2019). δ -MnO₂ nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqueous zinc ion batteries. *Scientific reports*, 9(1), 1-9.

- Ko, J. S., Sassin, M. B., Parker, J. F., Rolison, D. R., Long, J. W. J. S. E., & Fuels. (2018). Combining battery-like and pseudocapacitive charge storage in 3D MnO_x@carbon electrode architectures for zinc-ion cells. *2*(3), 626-636.
- Meng, J., Luo, G., Ricco, M., Swierczynski, M., Stroe, D.-I., & Teodorescu, R. (2018). Overview of Lithium-Ion Battery Modeling Methods for State-of-Charge Estimation in Electrical Vehicles. *Applied Sciences*, *8*(5). <https://doi.org/10.3390/app8050659>
- Ming, J., Guo, J., Xia, C., Wang, W., & Alshareef, H. N. (2019). Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *135*, 58-84. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.002>
- Quanshi, L. C. Q. B. C. J. C. J. o. M. E. (2005). COMPARISON OF CURRENT INPUT EQUIVALENT CIRCUIT MODELS OF ELECTRICAL VEHICLE BATTERY [J]. *12*.
- Root, M. (2011). *The Tab Battery Book: An in-depth guide to construction, design, and use*. McGraw-Hill New York.
- Šarařín, P., Húdik, M., Revák, M., Žák, S., & ŠevĀík, P. (2017). Modelling and identification of linear discrete systems using least squares method. 2017 Federated Conference on Computer Science and Information Systems (FedCSIS),
- Sun, X., Ji, J., Ren, B., Xie, C., & Yan, D. (2019). Adaptive forgetting factor recursive least square algorithm for online identification of equivalent circuit model parameters of a lithium-ion battery. *Energies*, *12*(12), 2242.
- Thanagasundram, S., Arunachala, R., Makinejad, K., Teutsch, T., & Jossen, A. (2012). A cell level model for battery simulation. European Electric Vehicle Congress,
- Xiong, T., Wang, Y., Yin, B., Shi, W., Lee, W. S. V., & Xue, J. (2020). Bi₂S₃ for aqueous Zn ion battery with enhanced cycle stability. *Nano-micro letters*, *12*(1), 1-9.
- Xu, C., Li, B., Du, H., & Kang, F. J. A. C. (2012). Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery. *124*(4), 957-959.
- Yabuuchi, N., Kawamoto, Y., Hara, R., Ishigaki, T., Hoshikawa, A., Yonemura, M., Kamiyama, T., & Komaba, S. J. I. c. (2013). A comparative study of LiCoO₂ polymorphs: structural and electrochemical characterization of O₂-, O₃-, and O₄-type phases. *52*(15), 9131-9142.

Yang, Q., Xu, J., Cao, B., & Li, X. (2017). A simplified fractional order impedance model and parameter identification method for lithium-ion batteries. *PLoS One*, 12(2), e0172424.

You, H. W., Bae, J. I., Cho, S. J., Lee, J. M., & Kim, S.-H. (2018). Analysis of equivalent circuit models in lithium-ion batteries. *AIP Advances*, 8(12).

<https://doi.org/10.1063/1.5054384>





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	Panida Poolpipat
วัน เดือน ปี เกิด	9 Jan 1996
สถานที่เกิด	NakhonSriThammarat
วุฒิการศึกษา	B.Eng (Chemical Engineering) Faculty of engineering and industrial techology Silpakorn University
ที่อยู่ปัจจุบัน	119/2 M.4 Tha Ngio sub-district, Mueang Nakhon Si Thammarat district, Nakhon Si Thammarat 80280



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY