





# 華岡工程學報第二十六期

# 目錄

## 一、數位及機電科技

1.	邀請回顧論文-台灣高科技產業發展下之科技管理策略
	袁建中、林伯恒、魏煒圻
2.	以網狀格線量測應變驗證試片中央類橢圓孔前端之彈性-彈塑性應力轉換
	陳文璟、陳金冠
3.	受分佈力之預扭 Timoshenko 樑之彎曲變形分析
	陳為仁
4.	鋰離子電池充電行為的指數-高斯近似模型
	蘇泰宇、吳易璋、翁志祁
5.	WLAN 結合藍芽功能之定位系統
	劉仲鑫、羅健云
6.	太陽光能追蹤器設計
	張珩、許菱軒
7.	以單自由度複合式平台執行三維路徑演生
	鐘文遠
8.	以無線感測網路實現家庭監測系統
	蘇國和、張峻銘
9.	倒單擺系統線性化 MATLAB 誤差分析
	傳鶴齡、林津生、吳佳隆
10.	鋰電池充電剩餘時間的三段式模型
	趙奕昕、翁志祁
11.	隨意式無線網路效能之探討
	劉仲鑫、張勝翔

中華民國臺北市士林區陽明山華岡路 55 號

# 中國文化大學工學院印行

中華民國 99年 6月 出版

# 華岡工程學報第二十六期

	トタ
Ε	歃

# 二、材料及奈米科技

12.	NiAlFe 介金屬合金對硫酸之腐蝕特性研究
	邱亮維、曹春暉
13.	利用熱蒸法成長硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線並對其結構與光學性質加以分析
	鄭尹瑋、黃盟文、張立偉、林瑀宏、施漢章95
14.	微奈米壓印技術於光學薄膜應用
	余王傑、洪昭南 101
15.	單效吸收式冰水主機之解析模式
	李銘偉、鄧凱仲、謝品華、王子奇109
16.	直接成長奈米碳管在甲醇燃料電池之應用
	鄭沂聖、蔡弘毅、王丞浩、林麗瓊、陳貴賢、施漢章117
17.	鈦酸鍶鋇膜添加鈦鋇氧化合物與可調微波濾波器之可調性分析
	雷健明、余少維
18.	LPCVD 爐管中晶圓溫度分佈之模式建立
	黄毓珊、王國彬、陳俊瑜、王子奇131
19.	利用化學氣相沉積法合成五氧化二釩奈米棒及性質分析鑑定之研究
	吳建璋、黃盟文、張立偉、施漢章141
20.	氧化銦奈米結構的合成及特性分析
	陳彦里、張立偉、黃盟文、施漢章147
21.	低温燃料電池用 Pt/C 觸媒之電催化特性分析
	何佩紋、李鴻達、徐沛紳、施信民、林仁斌

中華民國臺北市士林區陽明山華岡路 55 號

# 中國文化大學工學院印行

中華民國 99年6月出版

# CHINESE CULTURE UNIVERSITY **Hwa Kang Journal of Engineering**

Vo	June 26 June 2010
	CONTENTS
<b>I.</b> 2	Digital and Mechatronic Technologies
1.	Invited Review Paper-The Strategic Management of Technology in the Development of
	High-Tech Industry in Taiwan
	Benjamin Yuan, Boheng Lin, and Alex Wei01
2.	Verification of the Conversion of Elastic to Elastic-plastic Stresses in front of a Central,
	Quasi-elliptical Hole with the Strain Measurement Using a Network Grid
	W. C. Chen and J. G. Chen
3.	Bending Behavior of Twisted Timoshenko Beams under Distributed Transverse Loads
	W. R. Chen
4.	An Exponential-Gaussian Approximate Model for the Charge Behavior of a Lithium-Ion
	Battery
	T. Y. Su, Y. J. Wu and C. C. Weng27
5.	The positioning performance analysis of WLAN combined with Bluetooth features
	C. H. Liu and C. Y. Lo
6.	Design of a Solar Energy Tracker
	H. Chang and L. H. Shu43
7.	3D Path Generation with Single DOF Hybrid Platform
	W. Y. Chung 51
8.	Implementation of Home Monitor System Using Wireless Sensor Network
	K. H. Su and J. M. Jang59
9.	The Inverted Pendulum Error Analysis With MATLAB
	H. L. Fu, C. S. Lin and C. L. Wu-67
10	Tri-Section Model for Describing Remaining Charge Time of a Lithium-Ion Battery
	Y.S. Chao and C. C. Weng73
11	The study of effectiveness for ad-hoc wireless network
	C. H. Liu and S. S. Chang83

# PUBLISHED BY COLLEGE OF ENGINEERING, CHINESE CULTURE UNIVERSITY HWA KANG, YANG MING SHAN, TAIPEI, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA

# CHINESE CULTURE UNIVERSITY **Hwa Kang Journal of Engineering**

Volume 26 June 2010
CONTENTS
II. Materials Science and Nanotechnologies
12. The corrosion characteristics of NiAlFe based intermetallics in sulfuric acid
L. W. Chiu and C. H. Tsau91
13. The Structure and Optical Properties of Thermal Evaporated ZnS/ZnO Core-Shel
Nationales
1. W. Cheng, M. W. Huang, L. W. Chang, T. H. Lin and Han C. Shin
14. Introduction to Micro/nano-imprint Technology for Optical Tinn Film Applications
Jay W. Yu and Franklin C. N. Hong
15. Analytic modeling of single-effect absorption chillers
M. W. Lee, K. J. Deng, P. H. Shiesh, T. C. Wang
16. Direct Growth of CNTs Applied in Direct Methanol Fuel Cell
Y. S. Jeng, H. Y. Tsai, C. H. Wang, L. C. Chen, K. H. Chen and H. C. Shih 117
17. Investigating the Tunability of (BaSr)TiO <sub>3</sub> film Combined with BaO-TiO2 and the
Tunable Microwave Filter
C. M. Lei and S. W. Yu
18. Modeling of Wafer Temperature Distribution in a LPCVD Furnace
Y. S. Huang, G. B. Wang, C. Y. Chen and T. C. Wang
19. Synthesis Characterization and Properties of V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Nanorods by Chemical Vapor
Deposition Method
C. C. Wu, M. W. Huang, L.W. Chang and Han C. Shih
20. Synthesis and characterization of indium oxide nanostructures
Y. L. Chen, L.W. Chang, M. W. Huang and H. C. Shih 147
21. Electrocatalytic Characterization of Pt/C Catalysts Used in Low-Temperature Fuel Cells
P. W. Ho, H. T. Li, P. S. Hsu, S. M. Shih and R. B. Lin

# PUBLISHED BY COLLEGE OF ENGINEERING, CHINESE CULTURE UNIVERSITY HWA KANG, YANG MING SHAN, TAIPEI, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA

華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) pp.1-8 邀請回顧論文 Invited Review Paper

# 台灣高科技產業發展下之科技管理策略

袁建中 林伯恒 魏煒圻

國立交通大學科技管理研究所

#### 摘要

台灣產業結構歷經多次轉型與改革,由農業轉型工業,再由工業轉型發展至科技產業 及知識產業,藉由政府各種政策工具之導引,並提供國家整體資源以建構高科技產業發展 環境,使得台灣科技廠商漸由「原廠委託代工」(OEM),發展至「原廠委託設計」(ODM), 進而演變至「自有品牌製造」(OBM),進而達到企業整體價值極大化。而企業面臨高科技 產業激烈競爭下,為解決或適應產品的生命周期短、技術發展快及經營風險高等管理議題 時,發展出眾多高科技企業經營模式與科技管理策略。本研究探討台灣科技產業發展要 素,進而歸納出科技管理重要領域及策略思維,並從科技產業發展脈絡中整理當代科技管 理發展方向。

關鍵詞:高科技產業;科技管理;知識管理;科技化服務

# The Strategic Management of Technology in the Development of High-Tech Industry in Taiwan

#### Benjamin Yuan, Boheng Lin, and Alex Wei

Graduate Institute of Management of Technology

#### Abstract

Taiwan industrial structure guided by governmental policies experiences crucial transformation from agriculture based industry to manufacture based industry and finally develops to high-tech industry and knowledge based industry. The eco system of Taiwan high-tech industry built by national resources causes the evolution of companies' role from OEM to ODM and OBM. Taiwan high-tech companies always pursue the maximum value and face the critical issue of management under the severe competition of high-tech industry. To solve the problem derived from product life time, frontier technology and business risk, the high-tech companies develop numerous business model and strategic management of technology. This study discusses the elements of industrial development and strategic thinking over the last three decades in Taiwan. Meanwhile, the modern issues of technology management are also generalized.

Keyword: High-Tech Industry; Management of Technology; Knowledge Management; IT Service Management

#### 袁建中等人:台灣高科技產業發展下之科技管理策略

Benjamin Yuan et al. : The Strategic Management of Technology in the Development of High-Tech Industry in Taiwan

## 一、背景

台灣早期天然資源貧乏、產業經濟規模小,產 業發展以農業、手工業及輕工業為主,科技技術 發展則著重在基礎科學及改善環境方面。政府初 期塑造有利於科技發展的環境,協助台灣從農業 轉型為工業,進而發展科技及技術密集產業,使 得台灣能在高科技產業中創造出傲人的成績。高 科技產業是一個變化多端的產業,這種產業的主 要特徵是,產品的生命周期短、技術發展快、經 營風險高。為因應技術、資源等的變遷,各公司 通常會採取不同的策略規劃與變革手法。由於台 灣科技產業不斷快速發展,企業越來越需要橫跨 工程與科學管理領域之人才,而「科技管理」正 是一門整合工程、科學、法律管理的專業學問, 科技管理教育目的也正是在於培育科技產業經營 與管理之整合性人才。科技管理是一門動態的學 科,持續發展的趨勢,常使全球市場因應科技的 發展而改變,在如此變動的環境中,適當的管理 是有所助益的,組織的成敗亦將取決於其對於變 革的處理能力上。本研究探討台灣科技產業發展 歷程中衍生之科技管理議題,及未來發展重要趨 勢。

### 二、文獻回顧

(一) 高科技產業及特性

產業(Industry)是指一群正在從事類似的經營活動之企業的總稱[22]。而所謂高科技產業是一個相對的、難以量化的模糊概念,迄今世界各國尙無一個統一而完整的定義[1]。[23]將高科技產品定義為技術密集度列為前面四分之一者; [24] 定義為技術密集度高於平均技術密集度者。另外,[25]則利用投入產出分析法,以一組產品代替單一產品衡量技術密集度。其中,研究發展支出包括產品之直接研究發展支出與其原料之間接研究發展支出。[26]表示對高科技產業之定義有六項條件, 分別為科學工程師及技術員佔全體員工比率高於 產業平均值;新產品的開發基於科學創新應用; 研發部門對企業的成功較其他部門來得重要;相 較其他傳統產業高度依賴學術機構來訓練人力資 源;擁有國際性、跨國市場;產品生命週期短。

高科技產業的特性乃包含兩種因素的不確定 性,即科技與市場的不確定性[27]。高科技產業大 多涉及跨領域的先進技術,具有以下的性質:(1) 前瞻性—發展初期風險高,成長階段高利潤、成 長爆發力強;(2)國際競爭激烈—分工細密,產業 內交易比例高,產業群聚效果大;(3)高資本密集— 形成市場進入的規模性與結構性障礙;(4)技術密 集導向—研發經費投入高,產業間技術移轉須具 備承接能力,形成技術差距門檻;(5)知識導向— 特別注重智慧財產權保護;(6)速度導向—市場切 入時機影響產業成敗甚鉅;(7)產品具高度揮發 性—產品生命週期短,長期價格有趨跌現象[2]。

#### (二)科技管理範疇

科技管理(Management of Technology, MOT)是 一個結合各種知識,諸如科學技術、工程學、管 理學以及實務等跨領域的學科[28]。基本上是以 「科技」為核心,探討其對管理的衝擊,並從企 業角度探討如何把科技運用在各種管理的領域 [3]。除了探討科技對管理本質的改變與衝擊外, 針對高科技產業環境快速變動、產品生命周期較 短,以及潛在競爭者與技術變革難以預測的特 性,管理者必須有別於傳統管理保守穩健的思維 與心態,隨時面對各種變革的挑戰[4]。另一方面, 也要運用科技融入公司營運之中,有效掌握資 訊、傳遞服務、創造成功[5]。

# 三、科技產業發展下之科管議題

#### (一) 科技產業環境與發展

台灣在過去半世紀中歷經不同產業結構變遷, 從早期的產業結構以農業為主,逐漸轉變為輕工 業(60 年代)、重化工業 (70 年代)、策略性製造工

#### 華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

### Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) pp.1-8 邀請回顧論文 Invited Review Paper

業(80年代)至高科技產業(90年代後)<sup>1</sup>。而所謂 科技產業或是高科技產業在我國政府部門(經濟部) 的詮釋下為投入相當程度的研究發展(R&D)經 費,並應用現代化的科技資訊、微電子、生化等 技術於生產過程的技術、知識密集之產業。三十 多年來,台灣高科技產業在政府建構完善的科技 策略規劃與推動政策,並整合民間企業的創新活 力下,科技產業產值持續高度成長,現已成為全 球知名的高科技研發創新與生產重鎭。

#### 1、科技政策導引產業發展

我國科技發展政策始於 1959 年之「國家長期發 展科學計畫綱領」並由當時之「國家長期科學發 展委員會」負責政策之推動工作,後改組為「國 家科學委員會」成為一常設機構負責全國科學技 術之整體規劃與執行。在台灣,科技政策歷來均 以基礎建設、重點領域科技、人力資源為三大發 展主軸,其形成脈絡為順應科技發展趨勢、符合 社會需求,由微觀之重點發展,朝向宏觀式平衡 發展[6]。早期的「獎勵投資條例」以技術引進為 目的,且偏重獎勵勞力密集產業,對於提升產業 技術能量與具體作法並不明確。之後政府持續推 出各種提升產業技術能力的措施與法案。種類極 為繁多,也顯示政府單位對企業提升技術能力的 重視(經濟部)<sup>2</sup>。「獎勵投資條例」在 1990 年底實 施屆滿,緊接著政府又同時制定了「促進產業升 級條例」加以銜接,以鼓勵企業投資、促進產業 升級及健全經濟發展的特別法案。但是過去作為 科學技術政策與執行法規,大多以行政命令、方 案或計畫的方式執行,欠缺一套較有體系性的基 礎法律規範[7]。為求科技資源之運用有效與穩定 起見,需要將科技政策工具,透過國會監督予以 法制化。因此在1996年9月第五次全國科學技術 會議中提出制定「科學技術基本法」,從科技政 策的基本方針、科技發展規劃與協調機制與科技 發展投入的穩定、科技研發人事、財務的適度彈 性及智慧財產權的歸屬與運用等方向制定施行原 則。「科學技術基本法」的制定對於技術的發展、 產業的創新、著作權保護等具備關鍵的影響作用。

#### 2、國家資本支撐產業發展

高科技產業一般認定具備高獲利、高成長及高 風險特性,企業的營運資金短絀一直是政府在扶 持科技產業的最大瓶頸,為了解決資金匱乏的問 題,政府以國家資本作為基礎支持科技產業的發 展。為了提供產業新創時期所需資金,更成立行 政院開發基金、將交通銀行改制為開發銀行,以 負責辦理中長期開發性貸款與創業投資業務,進 而促使產業升級轉型[8]。其中行政院開發基金為 主要提供資金者,配合執行的金融機構是交通銀 行(之後開放中華開發銀行及台灣工業銀行), 替需 要創業資本融資的科技產業提供放款服務。此外 爲鼓勵企業研發,行政院開發基金另制定「主導 性新產品輔導開發辦法」採直接補助的方式協助 企業研究發展。在資金挹注之外,政府透過租稅 獎勵的誘因引導企業投資在研發創新,利用賦稅 負擔減輕方式增加廠商盈餘,使廠商將盈餘投資 在研究發展上進行更多樣的創新活動。

#### 3、科研機構開拓產業新興技術

70 年代之後,政府相繼成立重要國家科技相關 機構,做為產業界在新興技術開發上的實驗團

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 1960年代以「出口導向」的「勞動密集產業」為主;1970 年代則為積極發展「資本密集產業」,包括:一貫作業鋼廠、 大造船廠與石油化學工業等,並於1973年成立工業技術研究 院,為日後之高科技產業奠定基礎;1980年代,則以符合二大 (市場發展潛力大、產業關連效果大)、二高(技術密集度高、 附加價值高)、二低(能源密集度低、污染程度低)等六個條 件,選定機械工業、資訊工業為「策略性工業」進行推動發展, 其間又經過1984年、1986年與1988年三次修正,增加生技工 業與材料工業為「策略性工業」;策略性工業在租稅與貸款方 面享有吸引海內外華人投資高科技產業。1990年代台灣政府訂 定「十大新興工業」、「八大關鍵性技術」作為發展高科技工業 之重要政策,以協助製造業突破瓶頸,開拓新的成長空間並引 導製造業調整結構,提升技術層次。2000年後通過「知識經濟 發展方案」,作為台灣未來經濟發展的方針。

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>例如訂定策略性工業發展政策;設立行政院科技顧問室;公 佈科學技術發展方案;成立新竹和台南工業園區;設立工業技 術研究院,生物開發中心,資訊工業策進會等研究機構;推動 工業生產自動化;頒布鼓勵民間開發新產品條例;以政府採購 中的補償性交易(offsets)措施來實施工業合作計劃,提升產 業技術能力;科技研究發展專案計劃;協助國內傳統工業技術 升級計劃;主導性新產品開發輔導計劃;關鍵零組件發展方 案;產學合作計劃;工業技術人才培訓計劃等等。

#### 袁建中等人:台灣高科技產業發展下之科技管理策略

Benjamin Yuan et al. : The Strategic Management of Technology in the Development of High-Tech Industry in Taiwan

隊。工研院、中央研究院、中山科學院等機構致 力於前瞻科學及應用技術之研發,成為產業能力 及企業競爭力的源頭。此外,科研機構培養跨領 域研究人才,強化研究發展潛力,優秀菁英從而 擴散至國內廠商並為產業舉才。而科研機構的研 究成果,在科學技術基本法實施後轉化成為科研 單位重要的智慧財產,提高技術商品化的價值。

4、高科技發展利基

綜觀台灣發展高科技產業歷程,不論是漸進或 急進的產業科技發展,其核心思維為發展高附加 價值之科技產業,政府相對應的科技政策及環境 塑造,奠定產業發展的利基並造就台灣在眾多資 訊電腦產品執全球領先定位。[9]指出台灣發展成 為科技島的利基(1)產業結構轉型與升級(2)資訊科 技產業已有基礎(3)科學工業園區的良好經驗(4)政府的支持政策(5)高級人力供應充裕(6)生產能力受國際肯定(7)與大陸和東南亞的產業分工。

台灣的高科技產業對整體經濟成長亟具影響力(見 表1),惟近10年來國內廠商為降低製造成本、擴 大營運規模並發展全球運籌之生產模式,海外生 產製造的比重增加,但是屬於台灣廠商的核心業 務—研發活動與品牌塑造,仍以台灣為基地。台 灣製造業在產業價值鏈中多年來都是以製造為競 爭優勢,從與國外企業採垂直分工的「原廠委託 代工」(OEM),演變至「原廠委託設計」(ODM)。 近年來有更多台灣企業努力朝向自創品牌生產定 位「自有品牌製造」(OBM),以提高研發及品牌 的附加價值。

表1 台灣高科技產業概況

年	80	83	85	88	89	90	91	92	93	94	95
生產總値(新台幣 億元)	17,554	23,029	29,720	37,923	46,133	39,744	44,301	52,889	62,466	64,422	68,994
占製造業比重 (%)	35.3	40.4	44.7	50.6	54.3	53.6	54.9	54.5	54.8	54.3	54.2

資料來源:行政院主計處

企業透過科技管理方式期望降低營運風險,並 因應高科技產業因全球競爭與不確定性而產生之 市場變化迅速產業生命週期短、企業投入時機之 評估選擇、資本密集及知識密集之研究開發、高 精密度與信賴度之產品品質、以人才為本重視人 員的管理與教育、強調智慧財產權之競爭優勢等 特性,以導引企業資源做最適分配使其產生最大 市場價值。

(二) 科技管理議題

1、智慧產權成為競爭利器

智慧財產權(Intellectual Property Rights, IPR),係 指人類精神活動之成果而能產生財產上之價值 者,並藉由法律所創設之一種權利。台灣在通過 「科技基本法」及「研發成果歸屬及應用辦法」 之後,政府出資之科技研發成果得以轉移給學研 機構,改善科技研發成果之質與量,更促使學研 機構與企業於研發工作上達成互補合作之效應, 從而衍生出不同的專利發展與應用策略。同時, 智慧財產局為強化智慧財產權之保護及健全智慧 財產權法制工作,陸續完成專利、商標、著作權、 積體電路電路布局、營業秘密等相關法令。因此, 對於高科技產業而言,研發的目的在於能使技術 或產品創造市場價值,完全符合「產生財產上價 值」之特性。優先取得智慧財產權的企業可經由 下列幾種方法增加企業競逐市場能力(1)專利交互 授權形成企業結盟(2)收取權利金以建構競爭障礙 (3)藉由現存專利發展新技術縮短研發時程(4)限制 專利權實施地域保護本國企業(5)審慎布局做為市

#### 華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

# Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) pp.1-8 邀請回顧論文 Invited Review Paper

場獨佔的工具[10]。[11]根據技術市場潛力、持有 所有權意圖、市場風險及外部市場化等四項構面 歸納出技術市場發展策略包括內部研發、購倂、 合資、少數股權購買、策略聯盟、授權、研發合 約及技術交易。專利權不僅由傳統的著重可製造 往前推移到新技術領域之殖入,也自製造業延伸 至服務業,然而,許多新興電子商務公司對於專 利的訴求例如:B2C中特殊營業模式等,顯已打破 原本專利權之傳統[12]。

#### 2、發揚創業家精神

90年代初期台灣開始接觸育成中心概念[13],政 府透過補貼、獎勵等政策工具,導引公民營機構 設立育成中心做為培育新創企業的機制,尤其在 科技廠商的育成上,結合學研機構的研究開發能 量、縮短科學技術商品化的時程。所以育成中心 的核心在於協助科技新創事業成功進行技術商品 化的過程,其培育要素涵蓋(1)育成中心經理的商 業及管理本領(2)提供債務與融資的管道(3)內部的 志願服務(4)社區團體的支持(5)創業者的聯絡網路 (6)創業者的教育訓練(7)成功的形象(8)租戶公司 的選擇過程(9)與大學保持密切的關切(10)明確的 進度的里程碑、簡潔清楚的政策與步驟[14]。台灣 在新創事業培育環境上,除創業育成機制外,創 業投資結合資金、技術、管理、與創業精神等力 量,成為支持創新活動興高科技產業發展所形成 的新型態投資模式[15]。台灣創投事業始於80年 代,之後由行政院開發基金中直接提撥24億元資 金作爲「種子基金」,鼓勵創業投資事業之參與, 以提供創業投資公司之設立使用,並帶動民間資 金的投入。因此創投透過(1)投資新興而且快速成 長中的科技公司(2)協助新興的科技公司開發新產 品、提供技術支援及產品行銷管道(3)承擔投資的 高風險並追求高報酬(4)以股權的型態投資於這些 新興的科技公司(5)經由實際參與經營決策提供具 附加價值的協助[16],造就台灣科技產業黃金20 年。再者,政府透過學校創業教育之學習模式, 引導至創業競賽並展現創業精神,讓台灣的大學 生能在投入職場前,有機會磨練與培育在進入真 實市場所需具備的相關能力,包括技術商品化能 力、商品展售能力、團隊溝通、領導能力與新事 業規劃能力等,以創業競賽平台彌補學校缺乏創 新與創業能力的培養環境[17]。

#### 3、知識管理展現無形價值

知識已經取代以往的勞力、天然資源及資金, 成為現今企業發展的要素,而管理的重點也已經 從傳統的管理人、事等有形資產,轉而成為管理 知識等無形資產[29]。因此在科技產業內,企業必 須在組織內部進行知識管理,將公司的智慧資產 有效地記錄、分類、儲存、擴散及更新,以創造 出無人可以模仿之競爭優勢。「知識」不僅是專 業、學歷、技術或專利,更是日新月異、動態改 變的新工具、新流程、新資源、新思維與新行動。 在知識經濟時代關鍵的管理趨勢將存在於全球化

(Globalization)、協同合作(Collaboration)、 創新(Innovation)、顧客化(Customerization)、 溝通(Communication)、虛擬化(Virtualization)、 個人化(Individualization)、委外(Outsourcing)、 社會網路(Social-networking)、知識分享 ((Knowledge-sharing)等。雖然台灣科技企業透 過知識管理,使公司內部以實驗及快速多成果的 原形試製,累積眾多技術知識,但是近年來更多 探討的是開放式創新(Open Innovation)觀念,應用 外部的研發成果以創造更大的價值、並如何將內 部與外部的想法發揮到最好、建立一個好的模式 將優於攻占市場[30]。

#### 4、科技產業策略

1990年代,在歐、美、日本等先進國家進行 國際間產業價值鏈移轉的背景因素下,台灣科技 產業採取快速追隨者策略成功地帶動個人電腦、 半導體、網路通訊和顯示產業的發展,並逐漸建 立起製造服務、創新設計製造和全球運籌能力。 2000年後,全球化帶動大量的新興國家加入國際 間的競爭,其低土地成本、充沛的相對低勞動工 資與產業聚落化效應,使得台灣隨著資通訊產業

#### 袁建中等人:台灣高科技產業發展下之科技管理策略

Benjamin Yuan et al. : The Strategic Management of Technology in the Development of High-Tech Industry in Taiwan

上中下游製造快速外移而逐漸流失去過往優勢。 面對此全球化競爭的必然發展趨勢,台灣科技產 業由快速追隨者轉型為創新突破者成為未來發展 策略的課題。

科技產業之創新並不僅侷限於技術層面,客戶 需求的掌握、服務模式的精進乃至商業模式的創 新,皆為產業突破創新的可能發展方向。除了主 導整個產業的研發方向和掌握自有品牌外,另外 在標準制定、智慧財產權掌握、關鍵零組件開發、 創新材料研發、外形內裝設計、品牌塑造等領域, 結合本身和參與其價值平台的廠商共同形塑未來 產業創新形貌,因而能夠生生不息地邁向創新突 破的發展。然而,台灣科技產業發展歷程中是由 大量精細分工的中小企業配合代工客戶需要進行 製程或產品設計創新,進而在整體產業體系中某 個特定環節形成局部領先全球的創新優勢,一直 缺乏主導整體產業發展的領導企業,以至於在原 生科技的創新或商業模式的創新則相對不足。因 此,當台灣產業已發展到無法繼續仰賴代工模式 成長時,如何正確地掌握顧客價值、結合適當的 產業技術、以更有效率的交易形式連結、並以創 新的商業模式切入市場,是當前台灣科技產業思 考如何突破微利化桎梏的重要課題。

5、研發與技術管理

高科技產業是一個變化多端的產業,產品的生 命周期短、技術發展快、經營風險高,持續地並 成功地推出新產品被視為是一個公司競爭優勢的 重要來源,也是生存的重要條件[31]。透過不同的 開發模式將資源利用最適化以獲致最佳績效一直 是研發管理的重心,而落實到新產品開發績效 上,則有不少研究指出知識管理與新產品開發績效 上,則有不少研究指出知識管理與新產品開發績 效的關係密切。在研發管理議題上,不可遺缺的 則是技術前瞻與技術預測,技術前瞻可由單純的 技術預測(forecast)、描繪技術道路圖(Technology Roadmap)而逐步演變成一種發掘願景議題,提供 技術地圖以及策略應對的一種系統。而技術預測 旨在對於技術的變化進行預測與評估以解決企業 面對未來的不確定性,在台灣的科技產業中有許 多成功經營的企業,利用技術預測的方法[18],規 劃企業本身的技術發展藍圖,主導成為產業的標 準規格,以築高競爭門檻阻絕競爭者進入。

### 四、當代科技管理趨勢

#### (一) 傳統產業在知識經濟時代的轉型

科技管理的發展與科技產業的趨勢密不可分, 在政府全力推動新興科技產業發展之餘,也開始 關注傳統產業的轉型與新發展方向。台灣已有眾 多傳統企業本於核心技術,展開多元化應用與服 務,提高產品技術能量並建構競爭障礙,例如由 材料化學領域跨入生技醫療領域。而傳統產業為 求企業經營永續發展,其發展策略應包含(1)成熟 的傳統製造產業繼續發展的基本策略,就是透過 新科技或資訊科技的擴散,用以改善加工技術, 提高生產力,並強化組織效率。(2)製造業可整合 中、下的服務功能,合併或整合,由硬體製造, 轉向以智慧資產創造附加價值的製造服務型產 業。(3)企業經營必須採取全球化管理策略,及組 成全球化合作的經營團隊。(4)由於產品生命週期 縮短,改變了企業競爭型態的基礎,而以時間為 競爭要素,因而企業必須充實產品的快速開發能 力[19]。

#### (二)科技化服務應用創造新商機

隨著資訊應用基礎環境的成熟,全球產業正興 起一股「科技化服務(IT-enabled Service, ITeS)」新 浪潮,藉由科技的整合應用與發展創新之商業營 運模式,為產業創造新商機,並帶來服務國際化 發展新契機。期能結合台灣高科技製造的優勢, 為產業創造新藍海,提升產業附加價值。資策會 分析台灣因為已具備網路行動通訊基礎環境、人 口規模適當、科技接受度高、資訊電子產業發達, 創新能力與產業活動力強及電子商務服務成熟等 六項條件,已經具備成新世代網路創新服務在亞 華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) pp.1-8 邀請回顧論文 Invited Review Paper

太區最合適之POC TESTBED,繼而衍生出的新興 應用與服務將會涵蓋 (1)Native Digital Consumers (2)Mobile Internet Access (3)Pervasive Mobile Service (4)Cloud Computing (5)Social Network等服 務趨勢[20]。

(三) 新興產業發展下之智權議題

隨著全球科學技術進步快速,發展出眾多新應 用的市場機會,其商業特性包含(1)科技快速更 新,產品上市時間快 (2)改變過去的行銷規則 (3) 經營型態與營運模式變動快速,(4)考量未來的成 長潛力(5)重視環境不確定性[21]。因此過去智慧財 產權範圍不及或規定不週延之新興技術或應用層 面,將面臨市場考驗及產業挑戰。以生技產業爲 例,專利權的申請範圍、專利標的規範、專利舉 發制度等,都會針對生技產業特性進行修改<sup>3</sup>。另 在網路經濟時代下,創新經營模式所延伸之智權 保護及管理議題,例如數位版權,其重要性將與 日俱增。

### 五、結論

台灣已從開發中國家, 蛻變為工業化國家, 期 間經濟快速發展,每人國民所得由50年代177美 元,提升至2005年15,676美元,在IMF經濟評比中 名列全球第16大經濟體,並在WTO中位居第16大 貿易國。台灣的科技發展造就了全球矚目的經濟 奇蹟,並佔有全球經濟價值鏈及供應鏈中不可或 缺的地位, 半導體科技及資訊科技已儼然成為當 今全球研發及生產之重要夥伴。台灣的中小企業 體系中產業群聚, 創業精神及創投產業,全球佈 局等經驗的確是台灣科技產業的特色。愈來愈多 科技企業朝著策略聯盟邁進,藉由各公司不同的 優點達到互補的效果, 使其能在本身專精的領域 有更出色的發揮。隨著整個環境的變動及科技的 進步,科技管理將促使產業界尋求更好、更有效 的管理方式,來幫助企業成長並且產生市場最大 價值。

### 參考文獻

- [1] 楊朝祥(2005),「高科技產業與人才創新–
   一台灣模式與經驗」,昆山兩岸產業合作論 壇講稿。
- [2] 趙文璋(2001),「加入 WTO 後我國高科技產業發展趨勢」,台銀季刊,第五十二卷,第 四期,頁1-17。
- [3] 袁建中(2007),「科技與創新管理:策略應 用」,湯姆生出版社,頁9。
- [4] 袁建中(2006),「科技管理」,雙葉書廊, 頁9,11。
- [5] 陳鴻基(2006),「科技管理」,行政院國家 科學委員會網站。
- [6] 許和鈞(2005),「科技政策與科技預算整合 程度暨管考架構之研究」,行政院國家科學 委員會專題研究計畫成果報告,頁9。
- [8] 陳瑞隆(2006),「我國產業發展中政府之角
   色」,國家菁英季刊,第二卷,第三期,頁
   17-38。
- [9] 蔡宏明(1997),「發展台灣成為科技島的策略與挑戰」。
- [10] 謝佩君(2001),「智慧財產權對產業競爭之 影響」,科技發展政策報導,頁 358-364。
- [11] 翁興利,吳瑞山(2003),「智慧財產權在技 術市場之發展策略」
- [12] 陳怡之(2001),「知識產業發展-智慧財產 權之策略思維」,科技發展政策報導,頁 933-940。
- [13] 袁建中(1994),「中小企業創新育成中心規 劃報告」,經濟部中小企業處。
- [14] 溫肇東(1996),「技術創業者在育成中心之 加値研究」。
- [15] 劉常勇(1998),「創業投資評估決策之研究」,行政院國家科學委員會專題研究計畫

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>經濟部智慧財產局針對專利法進行修法,將動植物基因研發 與改良標的,納入可申請專利權,且將可保障生技業者投入的 研發心血,藉此扶持生技產業。智慧局也將針對舉發制度進行 修法,未來舉證可望做部分請求項目侵權,如果審查結果是產 品涉及侵權,但技術沒有違法,將可望保留研發技術的專利, 而產品則會撤銷專利註冊。

#### 袁建中等人:台灣高科技產業發展下之科技管理策略

Benjamin Yuan et al. : The Strategic Management of Technology in the Development of High-Tech Industry in Taiwan

成果報告。

- [16] 「2007 台灣創投產業年鑑」,台灣創業投資 同業公會,頁 35-37。
- [17] 林伯恒(2003),「中小企業創新育成年鑑」,經濟部中小企業處,頁 194-199。
- [18] 袁建中(2005) 、「技術預測方法與實例」、 美商麥格羅希爾出版社。
- [19] 彭百顯(2007),「面對知識經濟時代,台灣 經濟如何轉型」,新世紀智庫論壇第 39 期, 頁 101-108。
- [20] 蘇偉仁(2009),「服務業結合網路科技化之 商機」,資策會。
- [21] 許芳銘(2007),「新興產業營運計畫之評估 模式—以網際網路產業為例」,東吳經濟商 學學報,第56期,頁1-26。
- [22] Michael Porter (1985), Competitive Advantage.
- [23] D. H. Kelly (1977), D. van Norren, *Two-band model of heterochromatic flicker*, J. Opt. Soc. Am., Vol. 67, pp. 1081-1091.
- [24] Aho, M. and Rosen (1980), Trend in technology: Intensive trade with special reference to US competitiveness, Paris, OCDE, STIC/80/41.
- [25] Davis, S.F. & Palladino, J.J. (2000), *Psychology* (3rd ed.). Upper Saddle River, NJ. Prentice Hall.

- [26] Kleingartner & Anderson (1987), Technological discontinuities and organizational environments, Administrative Science Quarterly Vol.32,
- [27] Moriarty, R.T. and Kosnik, T.J.(1989), *High-tech marketing: concept, continuity and change*. Sloan Management Review, 30, 7-17.
- [28] Terek M Khalil (1996), International Competitiveness and the Management of Technology, Proceedings of the 50<sup>th</sup> International Congress of Industrial Engineering, Grenoble, France.
- [29] Peter Ducker (1993), Post-Capitalist Society, HarperCollins Publishers.
- [30] Henry Chesbrough (2003), Open Innovation: The New Imperative for Creating and Profiting from Technology. Boston: Harvard Business School Press.
- [31] Brown, S. L. and Eisenhardt, K. M. (1995), Product development: past research, present findings and future directions, Academy of Management Review, Vol.20(2), pp.343-378

# 以網狀格線量測應變驗證試片中央類橢圓孔前端之

# 彈性-彈塑性應力轉換

### 陳文璟、陳金冠

中國文化大學機械工程學系

#### 摘要

本文應用貼紙格線/數位相機/影像處理軟體,量測試片中央類橢圓孔前端之應力分 佈;來驗證以能量守恆法則,從彈性應力轉換而成之彈塑性應力之精確性。本文先應用能 量守恆法則,推導出彈性-彈塑性應力之轉換公式。再進一步將試片中央類橢圓孔前端應 力集中放大部位內,由彈性應力分佈公式計算得之彈性應力,轉換成彈塑性應力。吾人發 現:與先前論文針對具有中央圓孔之試片所得結果類似,轉換計算之彈塑性應力,較量測 應力略小。

關鍵詞:能量守恆法則、彈性應力分佈、彈塑性應力分佈、以網狀格線量測得之應力 分佈

# Verification of the Conversion of Elastic to Elastic-plastic Stresses in front of a Central, Quasi-elliptical Hole with the Strain Measurement Using a Network Grid

### Wen-Ching Chen<sup>\*</sup>, Jin-Guan Chen

Department of Mechanical Engineering, Chinese Culture University

\*E-mail: <u>wcchenn@faculty.pccu.edu.tw</u>

### Abstract

We verified the conversion of the elastic to the elastic-plastic stress profile in front of a quasi-elliptical notch on the basis of strain-energy conservation, with the strain measurement using a network grid, digital camera and image-handling software. First, we derived a formula to convert an elastic stress to an elastic-plastic stress based on the conservation of strain-energy. Then, we calculated the elastic-plastic stresses in front of the quasi-elliptical notch from the elastic-stress distribution derived from a published formula. Comparing with the measured

陳文璟等人:以網狀格線量測應變驗證試片中央類橢圓孔前端之彈性-彈塑性應力轉換 W. C. Chen et al.: Verification of the Conversion of Elastic to Elastic-plastic Stresses in front of a Central, Quasi-elliptical Hole with the Strain Measurement Using a Network Grid

stress distribution using the grid-tab/digital camera/image-handling software technique, such calculated elastic-plastic stress profile is a little bit lower than the measured stress profile. The results agree well with the previous conclusions we obtained for the central-circular notch.

Keywords: conservation of strain-energy, elastic stress distribution, elastic-plastic stress profile, the measured stress distribution using a network grid.

# 一、前言

在 Fail-Safe (損壞仍安全)與 Safe-Life (安 全壽命期限)之設計策略之下,有些結構可以容 忍 偶 發 之 凹 痕 前 端 小 幅 度 局 部 塑 性 變 形 (small-scale, local yielding)。因此凹痕前端之應力 集中因素 (theoretical stress-concentration factor,  $K_t$ )就不是傳統彈性分析中,凹痕前端之局部應力 (local, notch-root stress,  $\sigma$ )除以遠方平均應力 (remote, nominal stress, S)所能全面概括。而需 從局部應力集中與局部應變集中兩方面綜合考 量,因爲非線性之局部塑性變形令(公式 1)之局 部應力集中因素 (local stress-concentration factor,  $K_{\sigma}$ )與(公式 2)之局部應變集中因素 (local strain-concentration factor,  $K_{\varepsilon}$ )不再相等。

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma}{S} \tag{1}$$

$$K_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{e} \tag{2}$$

ε=凹痕前端之局部應變(local, notch-root strain),
 e=遠方平均應變(remote, nominal strain, e)。

如論文 [1] 所示,當凹痕前端之局部應力 ( $\sigma$ )超過降伏強度(yield strength, $\sigma_y$ )之後,局 部應變集中因素( $K_{\epsilon}$ )隨著受力增加而變大;但 局部應力集中因素( $K_{\sigma}$ )卻隨著受力增加而變小。

Neuber [2]曾導出(公式3):凹痕前端之應 力集中因素( $K_t$ )是局部應力集中因素( $K_\sigma$ )與 局部應變集中因素( $K_\epsilon$ )之幾何平均値(geometric mean)。

$$K_t = \sqrt{K_\sigma K_\varepsilon} \tag{3}$$

基於 K<sub>t</sub>守恆之直覺信念,此 Neuber's rule 廣被應用於具有凹痕結構之 Low-Cycle Fatigue (低週期疲勞)壽命之預估計算,且獲致相當程 度之成功 [1]。只要掌握 K<sub>t</sub>與遠方平均應力(S) 和平均應變(e),即可從(公式4)

$$K_t^2 Se = \sigma \varepsilon$$
 or  $\Delta K_f^2 \Delta S \Delta e = \Delta \sigma \Delta \varepsilon$  (4)  
和 (公式 5)之應力-應變函數關係

$$\varepsilon = \varepsilon_{elastic} + \varepsilon_{plastic} = \frac{\sigma}{E} + \left(\frac{\sigma}{K}\right)^{\frac{1}{n}}$$
 (5)

計算得凹痕前端之局部應力(σ)和局部應變(ε); 進而應用 Local Stress-Strain Approach [1]計算得精 準之疲勞裂痕衍生期壽命(N<sub>I</sub>)。

基於早年對於凹痕前端局部塑性變形量測之 困難,本文第一作者先前提出之疲勞總壽命(Nr= N<sub>I</sub>+N<sub>P</sub>, N<sub>P</sub>=疲勞裂痕成長期壽命)之預估計算模式 [3-5],雖可精確計算凹痕試片[3]、鑽井油管[4]、 TLP (Tension-leg Platform)海域平台繫帶管[5]之 疲勞總壽命,卻未能對其中疲勞壽命計算所依據 之凹痕前端之彈塑性應力分佈曲線加以驗證。如 今凹痕前端之局部塑性應力與應變分佈,顯然可 以如論文 [6] 所示,應用貼紙格線/數位相機/影像 處理軟體超微距近拍量測,因此此課題乃得以在 本文加以驗證。

應變之量測通常以應變片、或應變片伸長 計、或差動式(LVDT)伸長計為之。直至最近,吾 人在國科會資助下(計畫編號: NSC 92-2212-E-034-003,NSC 93-2212-E-034-004)成 功研發出以貼紙格線(grid tab)、數位相機、與 影像處理軟體(image-handling software)量測應 變之新方法[6-10]。將格線列印在紋身貼紙(一面 是延展性很好之透明薄膜光面、另一面是可以用 水沾濕除去之背部卡紙)之光面上, 裁成長條, 將光面朝下如同應變片黏貼到試件上,沾濕貼紙 之紙面除去背面卡紙,格線即呈現在試件表面。 在施力前後用數位相機以相同焦距拍攝格線影像 (或施力後,在拉伸格線旁置一原長參考格線一 併拍攝)、輸入電腦以影像處理軟體量測格線座 標、再以伸長除以原長,即可計算得應變。因紋 身貼紙便宜且黏貼容易、以數位相機遠距變焦近 拍(zoom in)拍攝不規則之局部位置亦不難。可 以提供一種簡易方便且經濟便宜之應變量測方 法;且可銜接應變片之小應變量測,量測較大應 變直至破斷。

本文作者繼論文[11]成功地應用上述格線應 變量測方法,量測試片中央圓孔前端之應力分佈 曲線,來驗證以能量守恆法則,從彈性應力分佈 曲線轉換而成之彈塑性應力分佈曲線;擬進一步 再度嚐試應用同樣之格線應變量測,來驗證具有 較大 K<sub>t</sub> 值之試片中央類橢圓孔之前端之彈性-彈 塑性應力之轉換之精確性。

## 二、實驗步驟

(一)應用貼紙格線與應變片互補量測試片之應力-應變曲線

本文第一作者在論文[9]比較應用貼紙格線 量測之應變值與應用應變片量測之應變值,發現 應用貼紙格線與影像處理軟體之應變量測方法可 適用於應變值大於 0.001 (1000με)直至試片破斷 之量測;而以應變片量測應變,只適用至其自試 片剝離(約2~5% 或0.02~0.05 應變值)。針對應變 片僅能量測小應變,無法量測大應變;而應用貼 紙格線可銜接應變片之小應變量測,量測較大應 變直至破斷。擬出應用貼紙格線與應變片互補量 測應力-應變曲線之方法(如圖1):針對無上下降 伏點之試片(如304不鏽鋼),採用應變片量測之 應變值至 0.2% 偏斜線(0.2% offset line)與應力-應 變曲線之交點(參考圖 2,此時應變值約為 0.0033,已在貼紙格線能精確量測之範圍內),接 續以貼紙格線量測之應變值直至試片拉斷。圖 2 展示 SSS-2 不鏽鋼試片如此互補量測合成之應力-應變曲線(在降伏點附近部份)。



圖 1 應用貼紙格線與應變片互補量測應力-應變 曲線:以遠距變焦鏡頭,拉近聚焦(zoom in) 摘 取 5-cm 貼紙格線之影像,應變片貼在試片另側



圖2 SSS-2不鏽鋼試片量測自格線與應變片,互 補合成之應力-應變曲線(降伏點附近部份)。

(二)驗證應用貼紙格線量測試片凹痕前端之局部 應力與應變之精確性

繼應用貼紙格線與應變片互補量測得 SSS-2 不鏽鋼試片之應力-應變曲線後,本文再應用上述 以貼紙格線、數位相機、與影像處理軟體量測應 變之方法(如圖 3),針對具有中央類橢圓孔之不 鏽鋼試片 SS3-1(如圖 4,試片寬 40.0 mm,試片 厚 2.98 mm,中央類橢圓孔大徑 11.54 mm,小徑 8 mm),在拉伸試驗過程之各瞬時,量測各瞬時其 凹痕前端應力集中部位之局部應變(ε)。



圖3 以超微距近拍 (Macro shooting) 擷取SS3-1 不鏽鋼試片中央類橢圓孔前端之網狀格線影像。

陳文璟等人:以網狀格線量測應變驗證試片中央類橢圓孔前端之彈性-彈塑性應力轉換 W. C. Chen et al.: Verification of the Conversion of Elastic to Elastic plastic Stresses in front of a Central, Quasi-elliptical Hole with the Strain Measurement Using a Network Grid



圖 4 SS3-1 不鏽鋼試片具有中央類橢圓孔洞(單位 mm); 白色虛線為彈性應力分佈計算用之橢圓。

首先在試片凹痕前端部位去油脂、磨光、沾酸蝕 液研磨後,用高度規在試片中央類橢圓孔前端部 位上刻劃出 x-方向中心線(圖 5),再以鹼性中和 液擦拭試片表面。然後將具 x-方向與 y-方向之長 條狀網狀格線貼紙以光面朝下,並將格線之 x-方 向中央線對準試片上之 x-方向中心線、同時將格 線之 y-方向最右線對準試片類橢圓孔前端外切, 將 x-y 向格線貼紙黏貼在試片上。然後將貼紙背部 卡紙沾濕除去,透明光面上之格線即如圖 5 所示 呈現在試片上。



圖 5 未施力前,中央類橢圓孔前端之網狀格線影 像。垂直格線用來定位格線在 x-方向位置;水平格 線用來量測 y-方向畫素座標,進而量測格線應變。

然後如圖 3 所示將 SS3-1 不鏽鋼試片安裝上 萬能拉伸試驗機進行拉伸試驗,並在拉伸試驗過 程之各預定瞬時,以1千萬畫素(3,649 x 2,736 pixels) 數位相機超微距近拍 (Macro shooting)擷 取中央類橢圓孔前端網狀格線影像。圖5 展示在 瞬時1(施力前),中央類橢圓孔前端網狀貼紙格 線如此擷取之影像。

再以影像處理軟體(Photoshop 7.0)打開各瞬 時擷取之格線影像檔,先量測瞬時1類橢圓孔正前 端在y-方向0.5mm間距(1格)之上下格線之y-方 向畫素座標間距,訂為原長(參考圖5);再量測 各拉伸瞬時,此類橢圓孔正前端在y-方向0.5mm間 距(相同之1格)之上下格線之y-方向畫素座標間 距(參考圖6),並分別計算出各瞬時類橢圓孔前 端之0.5mm間距之局部應變(ε)。



# 圖6 將各瞬時中央類橢圓孔前端網狀格線 影像以 Photoshop 打開,用來量測各位置之格線 應變。

然後利用上述量測得之應力-應變曲線,找出 相對應之局部應力( $\sigma$ );並從各瞬時凈面平均應 力(S)找出相對應之凈面平均應變(e)。再依 (公式1)和(公式2)分別計算得各瞬時類橢圓 孔前端之  $K_{\sigma}$ 、 $K_{\epsilon}$ ;進而依(公式3)計算得各瞬 時類橢圓孔前端之應力集中因素( $K_t$ )。結果發現 (圖7):當此類橢圓孔局部位置產生塑性變形 後,此法量測得之  $K_t$ 値與文獻[12]中之有限元素 法(FEM)之計算值 3.6 比較,相當穩合;其比 値之平均值為 1.03,其比値之標準誤差為 0.04。 不僅驗證了 Neuber's rule 和  $K_t$ 守恆之信念確實 為真。也確認了應用貼紙格線量測試片中央類橢 圓孔前端之局部應力與應變之精確性。



#### 圖7 SS3-1不鏽鋼試片之K<sub>o</sub>、K<sub>e</sub>、K<sub>t</sub>分佈曲線圖。

(三)超微距近拍試片中央類橢圓孔前端之網狀格線來量測應力集中區之應變分佈曲線繼驗證上述應用貼紙格線量測試片中央類橢圓孔前端之應力集中因素(K<sub>t</sub>)、局部應力、與局部應變之精確性後,吾人進一步應用相同之格線應變量測方法,將超微距近拍所得之SS3-1不鏽鋼試片中央類橢圓孔前端之網狀格線影像(參考圖5與圖6:垂直格線用來定位格線在x-方向位置;水平格線用來量測y-方向畫素座標,進而量測格線應變),來量測在拉伸試驗各不同瞬時,中央類橢圓孔前端之應變,建構得各不同瞬時,中央類橢圓孔前端之應變分佈曲線(參考圖8);並從應力-應變曲線找出其相對應之應力, 建構得各不同瞬時,中央類橢圓孔前端之應力分佈曲線以供後續之驗證比較。



圖8 SS3-1不鏽鋼試片在不同瞬時量測得之類橢圓

孔前端之應變分佈曲線。

# 三、以能量守恆法則轉換凹痕前端之 彈塑性應力

具有凹痕之試片或結構在承受荷力狀況下, 如圖 9 所示之凹痕前端應力分佈曲線,是決定是 否會造成損壞現象之關鍵性因素。而應力分佈曲 線通常可由光彈力學應力分析量測得來、或由有 限元素法計算得來。但由光彈偏光分析儀所量測 得之應力值是彈性值,針對凹痕前端部位之彈塑 性(elastic-plastic)應力分佈還須經由彈性-彈塑性 之計算轉換。由有限元素法計算得來之應力分佈 也同樣須經彈塑性之計算轉換。



## 圖9 凹痕前端由一系列微小元素承受之應力來 模擬凹痕前端之應力分佈。 [3-5]

(一)試片中央類橢圓孔前端之彈性應力分佈曲線

吾人根據文獻[12] 其中所載之試片中央橢 圓孔前端部位之彈性應力分佈公式來作分析:

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\theta} \left\{ 1 + \left[ \frac{a(a-2b)\left(x-\sqrt{x^{2}-c^{2}}\right)\left(x^{2}-c^{2}\right)+ab^{2}(a-b)x}{(a-b)^{2}\left(x^{2}-c^{2}\right)\sqrt{x^{2}-c^{2}}} \right] \right\}$$
(6)

 $\sigma_{\theta}$ =橢圓孔前端距橢圓孔中心 x 距離位置之彈性 應力,  $\sigma_{0}$ =整面平均應力(gross-section stress), a =橢圓孔大徑之半徑, b=橢圓孔小徑之半徑,  $c^{2}$  $= a^{2} - b^{2}$ , x = a + x' =橢圓孔前端位置與橢圓孔 中心之距離, x' =橢圓孔前端位置與橢圓孔前緣 之距離。

本文分析所使用之具有中央類橢圓孔之不鏽 鋼試片(圖4),其中央類橢圓孔大徑11.54 mm, 小徑 8 mm。拉伸試驗各瞬時之 σ。可以從各瞬時 陳文璟等人:以網狀格線量測應變驗證試片中央類橢圓孔前端之彈性-彈塑性應力轉換 W. C. Chen et al.: Verification of the Conversion of Elastic to Elastic-plastic Stresses in front of a Central, Quasi-elliptical Hole with the Strain Measurement Using a Network Grid

所施加之荷重除以試片整面截面積得之。將各瞬時整面平均應力 $\sigma_0$ 與一系列 x 值代入(公式 6),即可計算得中央類橢圓孔前端距類橢圓孔前緣各不同 x'距離位置之彈性應力 $\sigma_{\theta}$ 之近似值;再將 x'當橫座標、 $\sigma_{\theta}$ 當縱座標,即可建構得各瞬時凹痕前端之彈性應力分佈曲線。

(二)以能量守恆法則轉換彈性應力成彈塑性應力

#### 1.彈性應力-彈塑性應力轉換公式之推導

<u>彈性能密度</u>:可由圖 10 中, σ-ε斜線下之三 角形面積,積分得之公式(7)計算。

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} , \qquad d\varepsilon = \frac{d\sigma}{E}$$

$$\int_{0}^{\varepsilon} \sigma d\varepsilon = \int_{0}^{\sigma} \frac{\sigma}{E} d\sigma = \frac{\sigma}{2E}$$
(7)

 $\sigma_e$  =彈性應力,  $\epsilon_e$  =彈性應變, E =彈性係數。

<u>彈塑性能密度</u>:可由圖 10 中, σ-ε曲線下面 積,積分得之公式(8)計算。

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \left(\frac{\sigma}{K}\right)^{\frac{1}{n}}, d\varepsilon = \frac{d\sigma}{E} + \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \frac{1}{n} \sigma^{\frac{1}{n}-1} d\sigma$$
$$\int_{0}^{\sigma} \sigma_{ep} \sigma d\varepsilon$$
$$= \int_{0}^{\sigma} \sigma_{ep} \frac{\sigma}{E} d\sigma + \int_{0}^{\sigma} \sigma_{ep} \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sigma^{\frac{1}{n}} \cdot d\sigma$$
$$= \frac{\sigma}{2E}^{\frac{2}{2}} + \left(\frac{\sigma}{K}\right)^{\frac{1}{n}} \cdot \frac{\sigma}{n+1} \qquad (8)$$

 $\sigma_{ep}$ =彈塑性應力, $\epsilon_{ep}$ =彈塑性應變,K=應變 強化係數,n=應變強化指數。



# 圖10 應用能量守恆法則 (三角形面積=曲線下面 積) 將彈性應力轉換成彈塑性應力。 [4,5]

基於能量守恆法則, σ-ε曲線下面積之彈塑性能必

須等於σ-ε斜線下三角形面積之彈性能(參考圖 10):

$$\int_0^{\varepsilon_e} \sigma d\varepsilon = \int_0^{\varepsilon_{ep}} \sigma d\varepsilon$$

因此,彈塑性應力( $\sigma_{ep}$ )可由(公式 9),將 彈性應力( $\sigma_e$ )轉換計算得之:

$$\frac{\sigma_e^2}{2E} = \frac{\sigma_{ep}^2}{2E} + \frac{\sigma_{ep}}{n+1} \left(\frac{\sigma_{ep}}{K}\right)^{\frac{1}{n}}$$
(9)

2.彈塑性應力分佈曲線之計算

本文根據下述兩觀念[4,5]:(1)如圖 9 所述:凹痕前端由一系列微小元素 (micro-element)來模擬承受應力分佈,與(2) 如圖 10 所述:應用能量守恆法則(公式9) 將各微小元素承受之彈性應力轉換成彈塑性 應力。如此即可將(公式6)計算得之彈性 應力分佈曲線轉換成彈塑性應力分佈曲線。

轉換方法如下:(1)將凹痕前端 x 軸上 任一點之應力想像成由在該位置之微小元素 來承受,由(公式 6)計算得之彈性應力為 σ<sub>ei</sub>,此微小元素所承受之彈性機械能為 1/2(σ<sub>ei</sub>×ε<sub>ei</sub>),此即圖 10 彈性係數(E)斜線下之 右斜下陰影區涵蓋之面績。(2) 若此σ<sub>ei</sub> 超過 降伏點之應力(σ<sub>v</sub>),此微小元素所承受之應 力與應變即不再是 oei 與 Eei, 而須修正爲彈塑 性應力與應變σ<sub>epi</sub>、ε<sub>epi</sub>。(3) 如圖 10 所示, 此 $\sigma_{epi}$ 與 $\epsilon_{epi}$ 當是應力-應變曲線上之一點,應 力-應變曲線在此點內所涵蓋之面績(左斜下 陰影區)即是此微小元素所承受之彈塑性機 械能。(4) 基於能量守恆之原則,此彈塑性 機械能(公式8)與彈性機械能(公式7)應 維持相等。如此應用(公式 9)即可將凹痕 前端 x 軸上任一點之彈性應力σ<sub>ei</sub> 轉換成彈 塑性應力oepi。

本文針對上述中央類橢圓孔之不鏽鋼試 片 SS3-1(試片寬 40.0 mm,試片厚 2.98 mm, 中央類橢圓孔大徑 11.54 mm,小徑 8 mm), 在拉伸試驗過程中,凈面平均應力(S)與 降伏強度( $\sigma_{YS,0.2\%}$ )比在  $0.51 < S/\sigma_{YS,0.2\%} < 1$ 之各瞬時,將各瞬時之整面平均應力( $\sigma_o$ ) 代入(公式 6)計算得各瞬時之彈性應力分 佈曲線,然後應用(公式9)轉換成彈塑性 應力分佈曲線,再與應用貼紙格線/數位相機 /影像處理軟體量測得之各瞬時應力分佈曲 線比較。(參考圖11-14)



圖11 瞬時19,應力集中放大部位內,彈塑性應 力分佈曲線與量測應力分佈曲線之比較。



圖12 瞬時21,應力集中放大部位內,彈塑性應 力分佈曲線與量測應力分佈曲線之比較。



圖13 瞬時23,應力集中放大部位內,彈塑性應 力分佈曲線與量測應力分佈曲線之比較。



圖 14 瞬時 25,應力集中放大部位內,彈塑性應力 分佈曲線與量測應力分佈曲線之比較。

# 四、比較以能量守恆轉換之彈塑性應 力分佈曲線與應用貼紙格線量測之 應力分佈曲線

本文分析重點放在中央類橢圓孔前端應力集 中放大部位之內,因爲應力集中放大部位內之彈 塑性應力通常是造成損壞現象之主因。圖 11-14 分別展示瞬時 19(S/σ<sub>YS.0.2%</sub> =0.61)、瞬時 21  $(S/\sigma_{YS,0.2\%} = 0.72)$ 、瞬時 23  $(S/\sigma_{YS,0.2\%} = 0.83)$ 、 瞬時 25 (S/σ<sub>YS.0.2%</sub> =0.92) 在應力集中放大部位內 各位置之彈塑性應力與量測應力之比較。瞬時 19, 彈塑性應力與量測應力比値之平均値為 0.89, 標準誤差為 0.02。瞬時 21, 彈塑性應力與量測應 力比值之平均值為 0.88,標準誤差為 0.03。瞬時 23, 彈塑性應力與量測應力比值之平均值為 0.86, 標準誤差為 0.01。瞬時 25, 彈塑性應力與量測應 力比值之平均值為 0.84,標準誤差為 0.01。瞬時 19, 21, 23, 25 轉換計算所得之彈塑性應力與量測 應力之比較也展示於 log-log scale 之圖 15。比較結 果顯示,與先前論文[11]針對具有中央圓孔之試片 所得結果類似:以(公式6)計算之彈性應力經能 量守恆法則轉換成之彈塑性應力,較應用貼紙格 線/數位相機/影像處理軟體量測得之應力略小(誤 差在 -7%~-17%之内)。部分原因是因爲用來計 算彈性應力之橢圓孔比用來量測應力之類橢圓孔 略鈍(參考圖4)。

陳文璟等人:以網狀格線量測應變驗證試片中央類橢圓孔前端之彈性-彈塑性應力轉換 W. C. Chen et al.: Verification of the Conversion of Elastic to Elastic-plastic Stresses in front of a Central, Quasi-elliptical Hole with the Strain Measurement Using a Network Grid



# 圖15 瞬時19, 21, 23, 25 應力集中放大部位內之 彈塑性應力與量測應力之比較 (以整面平均應力 計算彈性應力)

若將凈面平均應力(S)取代整面平均應力 (σ₀)代入(公式6)來計算彈性應力,再經由(公 式9)同樣方法轉換成彈塑性應力,如此計算得之 彈塑性應力與量測得之應力比較,展示於圖16。 比較結果顯示:有較佳之結果,誤差在 +5%~ -13%之內。瞬時19,彈塑性應力與量測應力比値 之平均値提升為0.97,標準誤差為0.04。瞬時21, 彈塑性應力與量測應力比値之平均値提升為 0.97,標準誤差為0.03。瞬時23,彈塑性應力與 量測應力比値之平均値提升為0.94,標準誤差為 0.03。瞬時25,彈塑性應力與量測應力比値之平 均値提升為0.90,標準誤差為0.03。



圖 16 瞬時 19, 21, 23, 25 應力集中放大部位內之 彈塑性應力與量測應力之比較 (以凈面平均應力 計算彈性應力)

五、結論

 本文應用能量守恆法則,推導出彈性應力-彈 塑性應力之轉換公式(公式9)。

(2)本文進一步根據(公式9),將試片中央類橢 圓孔前端應力集中放大部位內各位置,由(公式6) 計算得之彈性應力轉換成彈塑性應力。

(3)比較SS3-1不鏽鋼試片中央類橢圓孔前端應力 集中部位內之彈塑性應力與量測應力,吾人發 現:(公式 6)之彈性應力經能量守恆法則轉換成之 彈塑性應力,較應用貼紙格線/數位相機/影像處理 軟體量測所得之應力略小,誤差在 -7%~-17%。
(4)若將淨面平均應力(S)取代整面平均應力(σ。) 代入(公式 6)來計算彈性應力,再經由同樣方法 轉換成彈塑性應力,如此計算得之彈塑性應力分 佈與量測得之應力分佈比較,則有較佳之結果, 誤差在 +5%~-13%內。

## 參考文獻

- J. A. Bannantine, J. J. Comer, and J. L. Handrock, Fundamentals of Metal Fatigue Analysis, Prentice Hall, 1990.
- [2] H. Neuber, "Theory of Stress Concentration for Shear-Strained Prismatical Bodies with Arbitrary Nonlinear Stress-Strain Law," J. of Appl. Mech., Trans. ASME, Vol. E28, 1961, p.544.
- W.-C. Chen and F. V. Lawrence, "A Model for [3] Joining the Fatigue Crack Initiation and Propagation Analyses," Fracture Control Program Report No. 32, College of Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, November 1979.
- [4] W. C. Chen, "Drillstring Fatigue Performance," SPE Drilling Engineering, June 1990, pp.129-134.
- [5] W. C. Chen, "Fatigue-Life Prediction for Threaded TLP Tether Connector," Proceedings of the 1989 Offshore Technology Conference, Houston, Texas, May 1-4, 1989, pp. 547-554.
- [6] 陳文璟、賴宇聖、何昇穎,以超微距近拍之

高畫素格線影像量測試片中央圓孔前端之應 力與應變分佈曲線,中國機械工程學會第二 十五屆全國學術研討會論文集,論文編號: C07-01,大業大學,彰化,大村,2008。

- [7] 陳文璟、鍾傑仲、陳正雄,應用貼紙格線/ 影像處理軟體與應用 LVDT 伸長計量測之應 力-應變曲線之比較,中國機械工程學會第二 十二屆全國學術研討會論文集,國立中央大 學,中壢,台灣,第 1065-1070 頁,2005。
- [8] 陳文璟、陳正雄、鍾傑仲,應用數位相機與 影像處理軟體量測真實應力-應變曲線,中國 機械工程學會第二十三屆全國學術研討會論 文集,論文編號:C10-006,崑山科技大學, 台南,永康,2006。
- [9] 陳文璟、鍾傑仲、陳正雄,應用貼紙格線與 應變片互補量測應力-應變曲線,華岡工程學 報第20期,中國文化大學工學院,第19-28 頁,2006。

- [10] 陳文璟、鍾傑仲、陳正雄、賴宇聖、何昇穎, 應用貼紙格線/數位相機/影像處理軟體量測 凹痕前端之應力與應變集中因素,中國機械 工程學會第二十四屆全國學術研討會論文 集,論文編號:C07-0027,中原大學,桃園, 中壢,2007。
- [11] 陳文璟、陳金冠,驗證以能量守恆法則轉換 試片中央圓孔前端之彈塑性應力分佈,中國 機械工程學會第二十六屆全國學術研討會論 文集,論文編號:C07-007,國立成功大學, 台南市,2009。
- [12] Jaap Schijve, Fatigue of Structures and Materials, Kluwer Academic Publishers, 2001, pp.45-70.

陳文璟等人:以網狀格線量測應變驗證試片中央類橢圓孔前端之彈性-彈塑性應力轉換 W. C. Chen et al.: Verification of the Conversion of Elastic to Elastic plastic Stresses in front of a Central, Quasi-elliptical Hole with the Strain Measurement Using a Network Grid

# **Bending Behavior of Twisted Timoshenko Beams**

# under Distributed Transverse Loads

#### W. R. Chen

Department of Mechanical Engineering, Chinese Culture University

#### Abstract

Static bending of a twisted beam subjected to distributed transverse loads is established by using the Timoshenko beam theory and applying the principle of minimum potential energy. The closed-form solution for the static deflection of cantilever twisted beam is then derived. The effects of the twist angle, thickness ratio and shear deformation on the static bending characteristics of twist beams are investigated and discussed.

Keywords: static bending, Timoshenko beam, twist angle, thickness ratio

# 受分佈力之預扭 Timoshenko 樑之彎曲變形分析

#### 陳爲仁

中國文化大學 機械工程學系

### 摘要

本文利用最小位能原理推導受分佈力作用之預扭 Timoshenko 樑的靜態彎曲方程式。並 求出一懸臂預扭樑受分怖力時彎曲變形的正解。文中探討扭角、厚度比及剪力變形對 預扭樑之靜態彎曲特性的影響。

關鍵詞:靜態彎曲、Timoshenko 樑、扭角、厚度比

### 1. Introduction

In the past decades, structural and dynamic analyses of the pre-twisted structures, such as blades of turbines, propellers, helicopters and fans, have attracted many researchers' attention. The reasons result from the important application of these structures in various fields and the complex behavior and modeling needed for them. Generally, the pre-twisted structures have been examined based on Euler-Bernoulli beam theory or Timoshenko beam theory when they are modeled structurally as pretwisted beams. A general review of the structural

#### W. R. Chen :Bending Behavior of Twisted Timoshenko Beams under Distributed Transverse Loads

and dynamic aspects of pre-twisted beams can be found in review paper by Rosen [1].

Two coordinate systems, the orthogonal system and the non-orthogonal twisted system, have been used in deriving the static bending equations of a twisted beam. The bending of a cantilever rectangular pretwisted beam subject to a uniformly distributed loading was investigated by Dunholter [2]. The system equations were obtained and expressed in the pretwisted coordinate system. A discretization method presented by Plunkett [3] was used to obtain the bending moments and deflections of a cantilever pretwisted beam under both transverse and axial loads. The actual beam system was modeled approximately by a lumped system which was then solved by a set of successive numerical integrations. The static bending of pretwisted beams of thin-walled sections was dealt with by Zickel [4]. The system equations were derived in the non-orthogonal pretwisted coordinate system. While the derivation was general, specific results were presented only for the simply-supported twisted beam subjected to a pair of equal and opposite moments at both ends, the twist angles considered ranging from 0 to 10 radians. By using the variational principle, the static equilibrium equations of a cantilever blade of narrow cross section were established by Carnegie [5] in Cartesian coordinate system. Over a range of twist angles between 0 and  $90^{\circ}$ , the theoretical solutions of the deflections for the blade subject to either a concentrated or uniformly distributed transverse load were compared with the experimental results. A reasonable agreement between the analytical and experimental results was observed. The approximate theory of bending was presented by Lawrence [6] to derive the element flexibility and stiffness matrices for a uniform beam element with a constant pretwist. This model was then used to calculate the deflections of a cantilever pretwisted beam under end loadings, which were compared with those obtained by use of a number of straight uniform

beam elements being piecewise twisted. It was observed that the errors due to segmental pretwist modeling were extremely significant for the coupling displacements and for bending predominated in the stiffer plane.

The bending theories of pretwisted beams mentioned previously were developed based on the Euler-Bernoulli assumption. The transverse shear deformation effects were not included. However, there are some situations, such as very short beams or higher vibrational modes, in which the assumption will result in increasing errors. In such situations the shear deformation effect has to be taken into account. The static bending of a cantilever pretwisted blade including the shear deformation was studied by Subrahmanyam et al. [7]. An exact solution was obtained for the blade under a uniformly distributed transverse force by directly integrating the bending moment equations. By carefully examining the derivation of the exact solution, it can be found that the solution is not accurate as a result of improper boundary conditions used.

A dynamic stiffness matrix was developed by Banerjee [8] and used to analyze the free vibration for a twisted Euler-Bernoulli beam. Lately, the dynamic stiffness formulation for a cantilever twisted Timoshenko beam was established by Banerjee [9] and employed to investigate its natural frequencies and mode shapes. Based on coupled displacement fields, a finite element model was developed by Yardimoglu and Yildirim [10] for a twisted Timoshenko beam to analyze its free vibration characteristics. By using the finite element method, the natural frequencies and mode shapes for a rotating twisted and tapered Timoshenko beam were studied by Rao and Gupta [11]. By applying the Euler-Bernoulli beam theory and finite element method, the static and dynamic stability of a rotating blade with an aerofoil cross-section was investigated by Sakar and Sabuncu [12, 13]. A finite element model was developed by Sabuncu and Evran [14] to deal with the static and dynamic stability of a rotating twisted Timoshenko beam with asymmetric aerofoil cross-sections.

The structural modeling of twisted beams mentioned previously and their bending response to static loads were mainly based on the Euler-Bernoulli beam theory. Though dynamic analyses of twisted Timoshenko beams were investigated by many researchers, they were focused on the studies of free vibration. Most of them did not take the effect of the distributed transverse force on the bending deflection of the twisted beam into account. Hence, in the present study the equilibrium equations of static bending of a twisted beam subjected to distributed bending loads is established by using the Timoshenko beam theory and applying the principle of minimum potential energy [15]. The equilibrium equations are then used to derive the closed-form solution for the uniform cantilever twisted beam under a uniformly distributed transverse force. The effects of twist angle, thickness ratio and length-to-thickness ratio on the static bending behaviors of the cantilever twisted beams have been investigated and discussed.



Fig. 1 Beam configuration and coordinate systems.

### 2. Equilibrium equations

The equilibrium equations of static bending for a pretwisted beam subjected to uniformly distributed transverse forces  $(f_x, f_y)$ , are established by including the shear deformation effect and applying the principle of minimum potential energy [15]. When deriving the equations the following assumptions are made. The linear case of small deformation is considered; the shear center of the beam coincides with its mass center; the plane cross-sections originally normal to the neutral axis remain plane due to shear deflection; the twist angle per unit length  $\beta_o$  ( $\beta_L/L$ ,  $\beta_L$  = total twist angle) of the beam is constant. The twisted beam configuration, the inertial coordinate xyz and the twist coordinate XYz is shown in Figure 1. The XYz frame is fixed to the beam and moves along the beam pretwist angle such that axes X and Y are in the principal directions of the beam cross-section.

The equilibrium equations of the Timoshenko beam in two orthogonal directions are derived by the application of the principle of minimum potential energy to the total potential energy ( $\Pi$ ) of the beam system, which leads to

$$\partial \Pi = \delta(U + \Omega) = 0 \tag{1}$$

Here U is the internal strain energy of the beam due to the shear and bending deformations;  $\Omega$  is the potential energy of the external forces. They are written in the inertial coordinate system xyz as follows. The prime denotes the differentiation with respect to the spatial variable z.

$$U = \frac{1}{2} \int_{0}^{L} \{ \kappa GA[(u'_{x} - \varphi_{y})^{2} + (u'_{y} - \varphi_{x})^{2}]$$
  
+  $EI_{xx}(\varphi'_{x})^{2} + 2EI_{xy}\varphi'_{x}\varphi'_{y} + EI_{yy}(\varphi'_{y})^{2} \}dz$  (2)

$$\Omega = \int_0^L (f_x u_x + f_y u_y) dz$$
(3)

陳爲仁:受分佈力之預扭 Timoshenko 樑之彎曲變形分析

#### W. R. Chen :Bending Behavior of Twisted Timoshenko Beams under Distributed Transverse Loads

Substitution of Eqs. (2) and (3) into Eq. (1), the static equilibrium equations of the pretwisted Timoshenko beam in an inertial frame are obtained throughout the domain as

$$[\kappa GA(u'_x - \varphi_y)]' - f_x = 0 \tag{4a}$$

$$[\kappa GA(u'_y - \varphi_x)]' - f_y = 0 \tag{4b}$$

$$(EI_{xx}\varphi'_{x})' + (EI_{xy}\varphi'_{y})' + \kappa GA(u'_{y} - \varphi_{x}) = 0$$
(4c)

$$(EI_{yy}\varphi'_{y})' + (EI_{xy}\varphi'_{x})' + \kappa GA(u'_{x} - \varphi_{y}) = 0$$
(4d)

and the boundary conditions at z = 0, L are:

either 
$$\kappa GA(u'_x - \varphi_y) = 0$$
 or  $u_x = 0$ , (5a)  
either  $\kappa GA(u'_y - \varphi_x) = 0$  or  $u_y = 0$ , (5b)  
either  $EI_{xx}\varphi'_x + EI_{xy}\varphi'_y = 0$  or  $\varphi_x=0$ , (5c)  
either  $EI_{yy}\varphi'_y + EI_{xy}\varphi'_x = 0$  or  $\varphi_y = 0$ , (5d)  
From Eqs. (4) and (5), it can be seen that the static  
bending of a pretwisted Timoshenko beam is  
governed by the coupled differential equations with  
variable coefficients depending on z. This makes this  
problem seem to be much complicated to be solved  
theoretically. However, based on the concepts by  
Carnegie [5] and Subrahmanyam et al. [7], an  
attempt is made next to obtain the closed-form  
solutions of the bending deflections for the uniform  
cantilever pretwisted Timoshenko beam.

#### 3. Closed-form solution

The static equilibrium equations and boundary conditions, derived in the previous section, will be used to yield the solutions of the static deflections for the pretwisted beams. Here, the example is concerned with the static bending of cantilevered twisted beams subjected to a uniformly distributed lateral load  $f_y$  along the negative y-axis. Thus, the static equilibrium equations become

$$[\kappa GA(u'_x - \varphi_y)]' = 0 \tag{6a}$$

$$[\kappa GA(u'_{y} - \varphi_{x})]' = f_{y}$$
(6b)

$$(EI_{xx}\varphi'_x)' + (EI_{xy}\varphi'_y)' + \kappa GA(u'_y - \varphi_x) = 0$$
 (6c)

$$(EI_{yy}\varphi'_{y})' + (EI_{xy}\varphi'_{x})' + \kappa GA(u'_{x} - \varphi_{y}) = 0$$
(6d)

The boundary conditions for z = 0 and z = L are

$$u_{x}(0) = u_{y}(0) = \varphi_{x}(0) = \varphi_{y}(0) = 0$$
  

$$\kappa GA(u'_{x} - \varphi_{y})|^{L} = V_{x}(L) = 0,$$
  

$$\kappa GA(u'_{y} - \varphi_{x})|^{L} = V_{y}(L) = 0$$
  

$$[EI_{xx}\varphi'_{x} + EI_{xy}\varphi'_{y}]|^{L} = M_{x}(L) = 0,$$
  

$$[EI_{yy}\varphi'_{y} + EI_{xy}\varphi'_{x}]|^{L} = M_{y}(L) = 0$$

Integration of Eqs. (6a, b) and substitution of the conditions at z = L leads to the shear forces

$$V_x = \kappa GA(u'_x - \varphi_y) = 0 \tag{7a}$$

$$V_{y} = \kappa GA(u'_{y} - \varphi_{x}) = -f_{y}(L - z)$$
(7b)

Then, making use of Eqs. (7a, b) in Eqs. (6c, d), integrating the resulting equations and imposing the conditions at z = L, we have the bending moments

$$M_{x} = EI_{xx}\varphi'_{x} + EI_{xy}\varphi'_{y} = -\frac{f_{y}(L-z)^{2}}{2}$$
(7c)

$$M_{y} = EI_{yy}\varphi'_{y} + EI_{xy}\varphi'_{x} = 0$$
(7d)

From Eqs. (6a, b)

$$u_x'' = \varphi_y' \tag{8a}$$

$$u_y'' = \varphi_x' + \frac{f_y}{KGA} \tag{8b}$$

Substituting Eqs. (8a, b) into Eqs. (7c, d), we obtain

$$EI_{xx}(u_{y}'' - \frac{f_{y}}{\kappa GA}) + EI_{xy}u_{x}'' = -\frac{f_{y}(L-z)^{2}}{2}$$
(9a)

$$EI_{yy}u''_{x} + EI_{xy}(u''_{y} - \frac{f_{y}}{\kappa GA}) = 0$$
(9b)

By introducing the boundary conditions at z = 0 into Eqs. (7a, b), the conditions for  $u_x$  and  $u_y$  at z = 0becomes

$$u_{x}(0) = u'_{x}(0) = u_{y}(0) = 0 \quad u'_{y}(0) = -f_{y}L/\kappa GA \quad (10)$$

In the present study the condition  $u'_{y}(0)$  is equal to  $-f_{y}L/\kappa GA$  but it was assumed to be zero in the paper by Subrahmanyam et al. [7]. The deviation of the displacements obtained by the author and Subrahmanyam et al. [7] arising from this difference will be discussed in the next section. Rearranging terms of Eq. (9) and making use of the relationships between the area moments and product of inertia  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  and  $I_{xy}$ , and the principal area moments of inertia  $I_{XX}$  and  $I_{YY}$ ,

$$I_{xx} = I_X \cos^2 \beta_o z + I_Y \sin^2 \beta_o z$$
(11a)

$$I_{yy} = I_X \sin^2 \beta_o z + I_Y \cos^2 \beta_o z$$
(11b)

$$I_{xy} = \frac{1}{2} (I_{YY} - I_{XX}) \sin 2\beta_o z$$
 (11c)

we obtain the differential equations for  $u_x$  and  $u_y$ , respectively,

$$u_x'' = \frac{((I_{YY} - I_{XX})\sin 2\beta_o z)f_y(L-z)^2}{4EI_{XX}I_{YY}}$$
(12a)

$$u_{y}'' - \frac{f_{y}}{\kappa GA} = -\frac{\left[(I_{YY} + I_{XX}) + (I_{YY} - I_{XX})\cos 2\beta_{o}z\right]f_{y}(L-z)^{2}}{4EI_{XX}I_{YY}}$$

(12b)

Double integration of Eqs. (12a) and (12b), and substitution of the boundary conditions (10) lead to the following expressions for displacements  $u_x$  and  $u_y$ 

$$u_{x} = -\frac{f_{y}L^{4}}{32EI_{xx}} (1 - \frac{I_{xx}}{I_{yy}}) (\frac{2(1 - \bar{z})^{2}\beta_{L}^{2}\sin 2\beta_{L}\bar{z}}{\beta_{L}^{4}} + \frac{-4(1 - \bar{z})\beta_{L}\cos 2\beta_{L}\bar{z}}{\beta_{L}^{4}} + \frac{-3\sin 2\beta_{L}\bar{z} + 2\beta_{L}\bar{z}(1 - 2\beta_{L}^{2}) + 4\beta_{L}}{\beta_{L}^{4}})$$
(13a)  
$$u_{y} = -\frac{f_{y}L^{2}(2\bar{z} - \bar{z}^{2})}{2\kappa GA} - \frac{f_{y}L^{4}}{8EI_{xx}} \left\{ \frac{1}{6}(1 + \frac{I_{xx}}{I_{yy}})[(1 - \bar{z})^{4} + 4\bar{z} - 1] + \frac{1}{4}(1 - \frac{I_{xx}}{I_{yy}})[\frac{1}{2}(1 - \bar{z})^{2}\beta_{L}^{2}]\cos 2\beta_{L}\bar{z}}{\beta_{L}^{3}} + \frac{-4(1 - \bar{z})\beta_{L}\sin 2\beta_{L}\bar{z} + 2\beta_{L}^{2}(2\bar{z} + 1) - 3}{\beta_{L}^{3}} \right\}$$
(13b)

Using  $\overline{z} = 1$  in Eqs. (13a, b) yields the tip displacements

$$u_{x}(L) = \frac{f_{y}L^{4}}{8EI_{XX}} \left\{ \frac{3}{4} (1 - \frac{I_{XX}}{I_{YY}}) (\frac{3\sin 2\beta_{L} - 2\beta_{L} + \frac{4}{3}\beta_{L}^{3}}{\beta_{L}^{4}}) \right\}$$

 $u_{y}(L) = -\frac{f_{y}L^{2}}{2\kappa GA} - \frac{f_{y}L^{4}}{8EI_{XX}} \left\{ \frac{1}{2} (1 + \frac{I_{XX}}{I_{YY}}) \right\}$ 

Table 1 Comparative results of tip deflection for a45°-pretwisted cantilever blade under a uniformlydistributed transverse load.

Reference	Relative Tip Displacement					
	u <sub>x</sub>	u <sub>y</sub>				
Present model	0.14748	0.96095				
Ref. [5]	0.14748	0.96082				
Ref. [7]	0.14748	0.96070				



Fig. 2 Variations of relative maximum tip deflection versus length-to-thickness ratio for the 45°-pretwisted cantilever blade under a uniformly distributed transverse load.

$$+\frac{3}{4}(1-\frac{I_{XX}}{I_{YY}})(\frac{\cos 2\beta_L + 2\beta_L^2 - 1}{\beta_L^4})\bigg\}$$
(14b)

Equations (14a, b) will reduce to the same results given by Carnegie [5] when the effect of shear deformation is neglected.

#### 4 Results and discussions

Static bending deflections of a typical turbine blade of narrow rectangular cross-section under a uniformly distributed transverse force are compared with theoretical results by Carnegie [5] based on Euler-Bernoulli beam theory and by Subrahmanyam

(14a)

陳爲仁:受分佈力之預扭 Timoshenko 樑之彎曲變形分析

#### W. R. Chen :Bending Behavior of Twisted Timoshenko Beams under Distributed Transverse Loads

et al. [7] using Timoshenko beam theory. The material and geometric properties of the blade are E =  $30 \times 10^6$ , G =  $12 \times 10^6$ , L = 6, b = 1, h = 0.068,  $\beta_L$  =  $45^\circ$ , k = 0.847458 [7]. From Eqs. (14a, b) the tip deflections are calculated for the blade subjected to a uniformly distributed transverse load  $f_y$  = 100 and nondimensionalized by the factor  $f_yL^4/8EI_{XX}$ . Table 1 shows the comparison of dimensionless tip displacements. It can be observed that the results obtained by the Timoshenko beam and Euler-Bernoulli beam model show only a slight difference. Because of the blade length considered, the contribution of the shear deformation effect to the deflections would be extremely small.

Fig. 2 gives the plots of the dimensionless tip displacements against the length-to-thickness ratio L/h for the three beam models. As expected, the solutions by the Euler-Bernoulli beam model [5] remain unchanged regardless of the lengthto-thickness ratio since the effect of shear deformation is neglected. The results by the two Timoshenko beam models show that the shear deformation effect is insignificant for the blades with 10 < L/h < 100, but becomes much significant as L/h near unity. However, the results by the presented model increase with the decreasing lengthto-thickness ratio, but the results by Subrahmanyam et al. [7] show an opposite tendency. The deviation between the two models results from the fixed-end boundary conditions used in deriving the displacements. In the present study, boundary conditions  $u_x(0) = u_y(0) = \varphi_x(0) = \varphi_y(0) = 0$  are adopted, but  $u_{x}(0) = u_{y}(0) = u'_{x}(0) = u'_{y}(0) = 0$  were utilized by Subrahmanyam et al. [7]. As can be seen in Eq. (7b), the shear force  $V_y$  at the fixed end for the beam under a uniformly distributed force f<sub>v</sub> along the negative y-axis is  $V_{\nu}(0) = \kappa GA(u'_{\nu}(0))$  $-\varphi_{x}(0) = -f L$ . Hence, the condition for  $u'_{y}(0)$  is equal to  $-f_v L/\kappa GA$  not the null value used by Subrahmanyam et al. [7] when  $\varphi_{y}(0) = 0$ . Meanwhile, it is well known that the independent variables for the displacement field of the Timoshenko beam are the total transverse displacements,  $u_x$  and  $u_y$ , and angles of rotation due to bending,  $\phi_x$  and  $\phi_y$ . Therefore, the fixed-end boundary conditions employed by the present model to yield the exact solutions should be proper.

In the next, the influence of the twist angle, thickness ratio, length-to-thickness ratio on the bending deflections of cantilever twisted beams is demonstrated. Three values of twist angle,  $\beta_L = 0^{\circ}$ ,  $45^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$ , are considered. For each example, the beam is subjected to the loading applied in the flexible-plane or stiff-plane direction as shown in Fig. 1. For convenience of comparison, the theoretical maximum tip deflections of the twisted blade evaluated by the Timoshenko beam theory are nondimensionalized by division by the theoretical maximum deflection of the corresponding straight blade calculated by the Euler-Bernoulli beam theory.

Fig. 3 depicts the curves of the relative tip displacement in the direction of applied load versus the thickness ratio h/b for three values of twist angle.



Fig. 3 Relative tip displacements versus thickness ratios for cantilever twisted beams under a uniformly distributed transverse force in (a) flexible-plane and (b) stiff-plane direction.







Fig. 4 Relative tip displacements versus lengthto-thickness ratios for cantilever twisted beams under a uniformly distributed bending force in (a) flexible-plane and (b) stiff-plane direction.

Fig. 3a gives the results of the beams with the load applied in the flexible-plane direction and Fig. 3b gives the results of the beams with the force applied in the stiff-plane direction. It can be seen that the relative maximum deflections are increased as the thickness ratio h/b is increased for any value of twist angle. Depending on the orientation of the load applied, the beam loaded in flexible-plane direction becomes stiffer and the blade loaded in stiff-plane direction becomes more flexible with the increasing twist angle for the thickness ratio h/b other than one. As expected, the relative tip deflection for a square-section blade (h/b = 1) is not affected by the

twist angle. As can be seen in Figs. (3a) and (3b), the two relative maximum deflections for the same beam loaded in flexible and stiff-plane direction become closer to each other as the twist angle increases. The reason is that the pretwist has a net beneficial effect on the bending stiffness of a twisted beam.

The effects of the length-to-thickness ratio (L/h) on the bending deflections of the beams loaded in the flexible-plane and stiff-plane direction are presented in Figs. 4a and 4b, which give the results for three values of twist angle. It can be observed in Fig. 4 that the relative maximum deflections decrease with the increasing length-to-thickness ratio for any value of twist angle. For the long beams with large L/h the relative maximum deflection obtained by the Timoshenko beam theory approaches that by Euler beam theory, but for short beams with small L/h the relative maximum deflection by the Timoshenko beam theory is greater as a result of the shear deformation. Hence, in order to accurately predict the static bending behaviors for a short twisted beam considered here, the shear deformation effect should be taken into account in the beam modeling.

#### 5. Concluding remarks

By using the Timoshenko beam theory and applying the principle of minimum potential energy, static equilibrium equations for a pretwisted beam subject to distributed bending loads are established. Closed-form solution of the bending deflections is derived for the uniform cantilever twisted beam under a uniformly distributed transverse force. The present Timoshenko beam model is then used to examine the influence of the twist angle, thickness ratio and shear deformation on the static bending behaviors of pretwisted cantilever beams.

Based on the results discussed earlier, several conclusions can be summarized as follows. The relative maximum deflection decreases for the beam 陳爲仁:受分佈力之預扭 Timoshenko 樑之彎曲變形分析

#### W. R. Chen :Bending Behavior of Twisted Timoshenko Beams under Distributed Transverse Loads

loaded in flexible-plane direction and increases for the blade loaded in stiff-plane direction with the increasing twist angle for thickness ratio other than one. The relative maximum deflection always increases when the thickness ratio is increased regardless of the twist angle. The static bending properties of the twisted beam subject to the distributed transverse force are affected by the shear deformation or length-to-thickness ratio L/h. When the length-to-thickness ratio is increased, the relative maximum deflection is decreased

#### References

[1] Rosen, A.: Structural and dynamic behavior of pretwisted rods and beams. Applied Mechanics Reviews. **44**, 483-515 (1991)

[2] Dunholter, R.J.: Static displacement and coupled frequencies of a twisted bar. Journal of Aero Science.13, 214-217 (1946)

[3] Plunkett, R.: A matrix method of calculating propeller-blade moments and deflections. Journal of Applied Mechanics. **16**, 361-369 (1949)

[4] Zickel, J. Bending of pre-twisted beams. Journal of Applied Mechanics. **22**, 348-352 (1955)

[5] Carnegie, W.: Static bending of pre-twisted cantilever blading. Proc Inst Mech Eng. **171**, 873-894 (1957)

[6] Lawrence, K.L.: Twisted beam element matrices for bending. AIAA J. **8**, 1160-1162 (1970)

[7] Subrahmanyam. K.B., Kulkarni. S.V., Rao. J.S.: Static bending of pretwisted cantilever blading. Proceedings of the Indian Society of Theoretical and Applied Mechanics Twenty-Fourth Congress. 37-64 (1980) [8] Banerjee, J.R.: Free vibration analysis of a twisted beam using the dynamic stiffness method. International Journal of Solids and Structures. **38**, 6703-6722 (2001)

[9] Banerjee, J.R.: Development of an exact dynamic stiffness matrix for free vibration analysis of a twisted Timoshenko beam. Journal of Sound and Vibration.270, 379-401 (2004)

[10] Yardimoglu, B. and Yildirim, T.: Finite element model for vibration analysis of pre-twisted Timoshenko beam. Journal of Sound and Vibration.
273, 741-754 (2004)

[11] Rao, S.S. and Gupta, R.S.: Finite element vibration analysis of rotating Timoshenko beams.Journal of Sound and Vibration. 242, 103-124 (2001)

[12] Sakar G. and Sabuncu M.: Dynamic stability of a rotating asymmetric cross-section blade subjected to an axial periodic force. International Journal of Mechanical Sciences. **45**, 1467–1482 (2003)

[13] Sakar G. and Sabuncu M.: Buckling and dynamic stability of a rotating pretwisted asymmetric cross-section blade subjected to an axial periodic force. Finite Elements in Analysis and Design. **40**, 1399– 1415 (2004)

[14] Sabuncu, M. and Evran, K.: Dynamic stability of a rotating pre-twisted asymmetric cross-section Timoshenko beam subjected to an axial periodic force.
International Journal of Mechanical Sciences. 48, 579-590 (2006)

[15] Reddy, J.N. Applied functional analysis and variational methods in engineering. McGraw-Hill Book Co., Singapore (1986)

# 鋰離子電池充電行為的指數-高斯近似模型

### 蘇泰宇、吳易璋、翁志祁

中國文化大學電機工程學系

#### 摘要

本研究在探討鋰離子電池充電電壓與充電時間的關係。研究過程中使用指數函 數與高斯函數模擬鋰電池的充電行為。指數函數是用來模擬鋰電池充電行為的前半 段,高斯函數則是用來模擬鋰電池充電行為的後半段。本研究模擬出來的結果與實 際的充電行為相近,誤差均小於 0.3%或 0.03 伏特,由此可見我們模型能適當的描 述鋰離子電池的充電行為,且本研究提供一個可靠的方法來預測鋰離子電池在任何 時間的充電電壓。未來我們將研究溫度對鋰電池充電的影響,以更精確的描述鋰電 池的充電行為。

關鍵字: 鋰離子電池、充電電壓、充電時間、指數-高斯、指數函數、高斯函數、 充電行為。

# An Exponential-Gaussian approximate Model

# for the Charge Behavior of a Lithium-Ion

# **Battery**

#### Tai-Yu Su, Yi-Jang Wu and Che-Chi Weng

Department of Electrical Engineering, Chinese Culture University

### Abstract

In this research, we study the relation between charge voltage and charge time of a Lithium-Ion battery. It combines an Exponential and a Gauss function to describe the charge behavior of a Lithium-Ion battery. The exponential is used to characterize the earlier part of the charge time, and the Gaussian is for the later part. From our simulation, the differences between our model and actual observation are less than 0.3% or 0.03V. Therefore, we believe our model is effective to describe the charge behavior. It provides a reliable way of predicting the charge voltage of a battery at any given time. In the future, we should study the effect of temperature on the charge of Li-ion batteries for better understanding their charge behavior.

Keywords: Lithium-Ion battery, charge voltage, charge time, Exponential-Gaussian, Exponential function, Gauss function, Charge behavior.

#### 一、前言

鋰 電 池 技 術 是 英 國 教 授 John B. Goodenough 在 1980 年提出。鋰電池因隔離層 系統的不同,又區分為鋰離子電池與鋰高分子 二次電池,兩者均以碳材為負極,配合鋰鈷、 鋰錳或鋰鎳氧化物等正極活性物質。鋰電池具 有能量密度高、操作電壓高、使用溫度範圍 大、無記憶效應、壽命長等優點,但單價較高。 鋰電池在充電的時候,電子經由充電器外部進 入電池負極,同時正極中的鋰離子則離開正 極,經由電解液通過隔離膜進入負極,鋰電池 的工作電壓為 3.6V<sup>[1]</sup>。鋰電池的最佳充電速 率為 1C,意思是一個 1000mAh 容量的電池應 以 1 安培的電流充電。

## 二、充電行為

單顆鋰電池充滿電為 4.2V,最低為 3V, 通常放電到 3.3V 就會停止。為了能夠描述在 任何時間點的充電狀態,我們分別探討不同廠 商提供的鋰離子電池充電樣本的充電行為。研 究過程中我們使用 MATLAB 為輔助工具,以利 得到模型的函數參數。

(一)樣本一:

樣本一為 3S2P,2600mAh 容量的電池組。 3S2P 意思是 3 個串聯、2 個並聯,mAh 為電池 容量單位。圖 1 為樣本一充電時的曲線,橫軸 為時間、單位為秒,縱軸為電壓、單位為毫伏 特。圖 1 充電從 10.6V 開始,充電到 12.5V 結 束。

研究初始,我們使用多項式來描述樣本 一的充電曲線,所得到最佳的結果如公式 (1),此多項式模型與樣本一的比較,如圖2。 但是在多項式模型的充電末端與樣本一有 0.9%或0.11V的差異,誤差顯然過大。



圖 1 樣本一充電時的曲線,橫軸為時間、縱 軸為電壓,充電從 10.6V 開始,到 12.5V 結束。



# 圖 2 用多項式模擬樣本一所得曲線與樣本一(圖 1)的比較,橫軸為時間、縱軸為電壓。

 $V(t) = (-4.963E - 19)t^{6} + (1.239E - 14)t^{5} + (1.29E - 10)t^{4} + (6.144E - 07)t^{3} + (0.001431)t^{2} + 1.657t + 11240$ 

(1)

其中: V(t)是充電電壓 t 是充電時間

所以我們採取兩段式模擬,先用指數函數 模擬充電曲線的前段,將所得到的指數函數減 去樣本一,然後再將兩者之差以高斯函數模 擬,最後用指數函數減去高斯函數,即可得到 接近樣本一的模型。

首先,我們先找出樣本裡比較曲折的地 方,也就是偏離指數函數軌跡的時間點,由此 分為前半部跟後半部,在樣本一裡我們取第 3000 秒時為分界點,用指數函數來模擬前半 部,得到模型如圖3,函數參數如公式(2)。



圖 3 樣本一的指數部分,用指數函數模擬樣 本一前 3000 秒所得曲線,橫軸為時間、縱軸 為電壓。

 $V(t) = 11740 * e^{0.00001435*t} - 1079 * e^{0.01174*t}$ (2)

其中: V(t)是充電電壓 t 是充電時間

之後我們用樣本一的指數部分(圖3)減 去樣本一(圖1),得到新的圖形(圖4)。接 著用高斯函數<sup>[2]</sup>模擬圖4得到樣本一的高斯部 分,如圖5,參數函數如公式(3)。

最後我們把樣本一的指數部分(圖 3)減去 樣本一的高斯部分(圖 5)可得出最終模擬出的 電壓模型(圖 6),參數函數如公式(4)。

圖 7 為樣本一(圖 1)與指數-高斯模型(圖 6)的比較,除了中段誤差接近 0.3%(0.03V)之外,其它誤差不超過 0.1%(0.01V)。



圖 4 樣本一的指數部分(圖 3)減去樣本一(圖 1)所得曲線。



圖 5 樣本一的高斯部分,用高斯函數模擬圖 4 所得曲線。

 $V(t) = 874.7 * e^{-((t-9446)/2066)^{2}} + 213.3 * e^{-((t-6507)/1346)^{2}}$ 





# 圖 6 用樣本一的指數部分(圖 3)減去樣本一 的高斯部分(圖 5)所得曲線,橫軸為時間、縱 軸為電壓。

$$V(t) = 11740 * e^{0.00001435t} - 1079 * e^{-0.01174t}$$
  
-(874.7\* $e^{-((t-9946)/2066)^2} + 213.3 * e^{-((t-6507)/1346)^2}$ )  
(4)  
其中: V(t)是充電電壓  
t 是充電時間

蘇泰宇等人:鋰離子電池充電行為的指數-高斯近似模型 T.Y.Su et al.: An Exponential-Gaussian approximate Model for the Charge Behavior of a Lithium-Ion



圖 7 樣本一(圖 1)與指數-高斯模型(圖 6)的 比較,橫軸為時間、縱軸為電壓。

(二)樣本二:

樣本二為 32SP,2600mAh 容量的電池組。 圖 8 橫軸為時間、單位為秒,縱軸為電壓、單 位為毫伏特。圖 8 充電從 10.9V 開始,充電到 12.5V 結束。





我們使用多項式來描述樣本二的充電曲線,所得到最佳的結果如公式(5),此多項式 模型與樣本一的比較,如圖9。在多項式模型 的充電末端與樣本二有 0.6%或 0.08V 的誤 差,亦不符期待。

我們仍採取兩段式模擬,先用指數函數模 擬充電曲線的前段,將所得到的指數函數減去 樣本二,然後再將兩者之差以高斯函數模擬, 最後用指數函數減去高斯函數,即可得到接近



圖 9 用多項式模擬樣本二所得曲線與樣本二 (圖 8)的比較,橫軸為時間、縱軸為電壓。

V(t) = (1.091E-15)t<sup>5</sup> + (-(2.256E-11))t<sup>4</sup> + (1.728E-07)t<sup>3</sup> + (-0.0006244)t<sup>2</sup> + 1.225t + 11130 (5) 其中: V(t)是充電電壓

t 是充電時間

首先,我們取樣本二第 2800 秒為分界 點,用指數函數模擬前半段,得到模型如圖 10,參數函數如公式(6)。





 $V(t) = 11710 * e^{(0.0001653*t)} - 824.1 * e^{-(0.003733*t)}$ (6)

其中: V(t)是充電電壓 t 是充電時間

之後用樣本二的指數部分(圖10)減去 樣本二(圖8),可得到新的圖形(圖11)。接

#### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 27-32

著用高斯函數模擬圖 11 得到樣本二的高斯部



圖 11 樣本二的指數部分(圖 10)減去樣本二(圖 8)所得曲線。



# 圖 12 樣本二的高斯部分,用高斯函數模擬圖 11 所得曲線。

 $V(t) = 1948 * e^{-(((t-10560)/2552)^{2})} + 321.2 * e^{-(((t-6414)/1748)^{2})}$ 

(7)

其中: V(t)是充電電壓 t 是充電時間

最後我們把樣本二的指數部分(圖 10)減 去樣本二的高斯部分(圖 12)得出最終模擬出 的電壓模型(圖 13) ,參數函數如公式(8)。

圖 14 為樣本二(圖 8)跟指數-高斯模型 (圖 13)的比較,其中最大誤差不超過 0.23%(0.02V),由此可見我們模型能適當的描 述鋰離子電池的充電行為。



圖 13 用樣本二的指數部分(圖 10)減去樣本 二的高斯部分(圖 12)所得曲線,橫軸為時間、 縱軸為電壓。

 $V(t) = 11710 * e^{0.00001653t} - 824.1 * e^{-0.003733t}$ 

$$-(1948 * e^{-((t-10560)/2552)^2} + 321.2 * e^{-((t-6414)/1748)^2})$$
(8)





### 圖 14 樣本二(圖 8)跟模擬出來的電壓模型 (圖 13)的比較,橫軸為時間、縱軸為電壓。

綜合上述樣本一與樣本二的指數-高斯 模型,我們得到一個通式,如公式(9),我們 同時也歸納兩個樣本的參數,如表1,方便讀 者參考及比較。

#### 通式:

# $V(t) = \mathbf{A} * e^{Bt} - C * e^{-Dt} - (E * e^{-((t-F)/G)^2} + H * e^{-((t-I)/J)^2})$ (9)

表1 指數-高斯模型中,樣本一與樣本二參數
T. Y. Su et al. : An Exponential-Gaussian approximate Model for the Charge Behavior of a Lithium-Ion

的比較。

	樣本一	樣本二
分界點	3000秒	2800 秒
А	11740	11710
В	0.00001435	0.00001653
С	1079	824.1
D	0.0117	0.003733
Е	874.7	1948
F	9946	10560
G	2066	2552
Н	213.3	321.2
Ι	6507	6414
J	1346	1748

## 三、結論

鋰離子電池的充電行爲如果使用多項式 模擬,模型與原樣本相差過大,最大誤差分別 是 0.9%或 0.11V 與 0.6%或 0.08V。所以,我 們利用指數函數與高斯函數,分兩階段模擬, 使其能更精確的描述鋰離子電池的充電行 爲。模擬分段分界點的選擇在本研究中十分重 要,因為不當的決定,會使模型誤差變大。經 過多次的實驗,我們選擇了充電曲線比較曲折 的地方,像是樣本一的 3000 秒時、樣本二的 2800 秒。我們模擬出來的結果與實際的放電 行為相近,兩個樣本模擬出來的模型與其原本 的數據誤差均小於 0.3%或 0.03V,由此可見我 們的模型更能適當的描述鋰離子電池的充電 行為,並且使我們能預測任何時間的充電電 壓。未來我們將繼續探討溫度對鋰電池充電的 影響,以更精確的描述鋰電池的充電行為。

## 参考文獻

[1]E 世代的能源-鋰電池 李文雄 2003/02/19 http://web1.nsc.gov.tw/ct.aspx?xItem=7853&ct Node=40&mp=1

[2]Che-Chi Weng, "A Gaussian-Polynomial Approximation Model for the Discharge Behavior of a Lithium-Ion Battery", Hwa Kang Journal of Engineering, vol19, June 2005, p.65-72  $\circ$ 

作者簡介:

蘇泰宇 (Tai-Yu Su)

作者目前就讀於中國文化大學電機工程學系 四年級,研究興趣是微處理機應用與半導體製 程。

#### 吳易璋 (Yi-Jang Wu)

作者目前就讀於中國文化大學電機工程學系 四年級,研究興趣是微處理機應用。

#### 翁志祁 (Che-Chi Weng)

作者於 1983 年由中國文化大學電機工程學系 畢業,1988 年取得美國德州大學電機工程碩 士學位,1993 年獲得美國新墨西哥州州立大 學電機及電腦工程博士學位。之後,隨即返回 母校中國文化大學任教,擔任電機工程學系專 任副教授。主要的研究領域包括:快取記憶 體,微處理機及應用,微控制器系統設計,計 算機結構,類神經網路以及多重處理器系統。

# WLAN 結合藍芽功能之定位系統

## 劉仲鑫、羅健云

中國文化大學資訊科學系

## 摘要

本文採用 Bluetooth 技術適合於短距離無線傳輸與室內定位系統,結合 WLAN 無線網路來做定位,並使用 NS2 模擬訊號強弱來分析它的定位效果。 **關鍵字:Bluetooth、WLAN、NS2** 

# The positioning performance analysis of WLAN combined with Bluetooth features

Chung-Hsin Liu, Chien-Yun Lo

Department of Computer Science, Chinese Culture University

## Abstract

In this paper, leaving the Bluetooth technology for short-range wireless transmission and indoor positioning system, combined with WLAN wireless network to do positioning and signal strength using the NS2 simulation to analyze the effect of its orientation. **Keyword: Bluetooth, WLAN, NS2** 

## 一、簡介

由於感測器技術和無線通訊不斷的進步,促使 無線感測器網路(Wireless Sensor Network)的應用 快速發展。無線感測器網路的應用相當廣泛、能 應用於工業控制飯店旅館,環境監測,數位家庭 等諸多領域。然而在無線感測器網路發展技術上 仍有許多問題需要去克服,例如定位技術的準確 度、安全性與電力損耗等。在本論文中,主要是 探討定位技術。在無線通訊定位技術最常見就是 全球衛星定位系統(GPS),汽車的衛星導航就是最 好的例子。不過 GPS 訊號易受建築物遮蔽,所以 室內的應用就它最大缺點之一,同時 GPS 還有耗 電、佔用體積等缺點,無法提供室內的定位服務, 再加上無線訊號網路的訊號涵蓋範圍要能完整的 覆蓋整個量測的區域,而室內的環境則常常有隔 間的阻隔導致訊號的衰減,甚至中斷。是故用於 即時定位系統的網路設計需考量不同串聯系統中 無線訊號範圍。另外即時定位系統需容納不少的 設備與待定位的物品,無線網路的系統的容量也 是考慮的要點,所以我們採用以輕、薄、短、小、 低單價為主的藍芽裝置提供不同於有線傳輸模式 的方式,不必使用任何有限的傳輸線路就能連接 各種數位設備,並結合 WLAN 無線網路來做定 位,使用 NS2 模擬訊號強弱來判定它的定位效果 是否有如預期。 劉仲鑫、羅健云: WLAN 結合藍芽功能之定位系統 C. H. Liua, C. Y. Lob: The positioning performance analysis of WLAN combined with Bluetooth features

## 二、實驗使用定位法

一般常用的室內定位方法有 TOA(Time of Arrival,訊號抵達時間)、TDOA(Time difference of Arrival,抵達時間差)、AOA(Angle of Arrival,抵達角度)和 RSS (Received Signal Strength,訊號強度)等,而其定位的方式就是利用許多的收發器去定出使用者的位置。[2][4]在此是利用訊號特徵法中的平均最近鄰居演算法(NNSS-AVG Nearest Neighboring Signal Strength)並結合 RF事件觸發法和路徑法等多種技術所開發的定位系統,來加強定位結果的正確性,最後將數據傳輸給 WinNOC 整合系統,給出最後的數值。

(一) 樣本比對定位法

這種方法不是量測目標物體與參考點之間的距離關係,而是比對目標物體所蒐集到訊號強度特徵與定位資料庫中各個訓練位置(Training Location)的特徵。因為每一個位置收到各個參考點的訊號強度特徵都不同,透過這個特性可以有效的減小因訊號強度不穩定所造成的定位誤差。一般而言,可以將定位過程分成兩個階段:1.訓練階段。2.定位階段。基本上收集的訓練位置愈多,愈多的訊號樣本,對於定位的結果愈準確。在整個定位過程中可以分為離線(Off-line)和即時(Real-time)兩部份。離線部份主要工作就是從接收器取得各Bluetooth 節點的訊號強度,然

後在把所收到的訊號強度建立成資料庫;至於 即時(Real-time)部份的工作則是從接收器取得 各 Bluetooth 節點的訊號強度。[2]



圖1 樣本比對法流程[2]

本文我們採用樣本比對法的演算法是平均最近 鄰居演算法(NNSS-AVG Nearest Neighbor in Signal Strength)我們利用此種演算法來降低訊號 飄移所造成的定位誤差,它是根據 NNSS(Nearest Neighboring Signal Strength),在訓練階段會為每個 訓練位置在定位模組中建立一個特徵向量,接著 在定位階段所計算出各個訓練位置和訊號樣本的 幾何距離,我們從中挑出 n 個最小的訓練位置, 然後平均這些座標,將平均結果作爲我們估測的 定位結果。[2]如果要在精確一些,可以增加訓練 位置的數量,但也不可以太多,反而讓特徵向量 太過相似,對於精確度沒太大的幫助。

#### (三)藍芽分散網

在 Piconet 中的所有設備皆共同分享 Piconet 的 1Mbps 傳輸速率,但當有更多的 Slave 加入 Piconet 時,每個 Slave 所分配到的傳輸速率將隨之下降, 藍芽標準所採用的解決方法,是使各個 Piconet 之 間的設備能夠互相通信。也就是說一個設備並不 只限於參與一個 Piconet。而這些互相連接的 Piconet 便形成了另一種藍芽網路型態稱之為分散 網(Scatter net)。由於藍芽採用了跳頻的技術因此 Piconet 間由於跳頻序列(Hopping Sequence )不 同,彼此之間的干擾將會降低。這種特色也使得 藍芽技術有著多重頻道(multiple channel)的觀念, 和目前其他的無線網路技術如 802.11b WLAN 的 單一頻道(single channel)有著很大的不同。藍芽的 網路拓樸是多變的,兩個設備之間若沒有建立連 結(使其跳頻順序相同)就算彼此皆在無線電波距 離內,一樣無法傳輸資料。因此同一群設備所形 成的藍芽分散網的網路拓樸將可以有各種不同型 態而且參與一個以上 Piconet 的設備,必須以 <ss1, ss2, ..., ssPDM(Time Division Multiplesing) 方式於各個 Piconet 切換,因為在同一時間內一個設備只能在

一個 Piconet 中是 Active 的狀態。







圖 3 連接控制狀態轉換圖

(四) WLAN 定位技術

無線區域網路(Wireless Local Area Network,WLAN),是由美國的國際電子電機協會(IEEE)所訂定的無線區域網路標準。目前應用於室內無線區域網路定位的相關技術大多使用 WLAN 技術來達成,其中有 RSSI(Received Signal. Strength Identifier)定位技術、資料庫建立與判斷。 [8]

1.RSSI 定位技術

由於無線基地台所發送的訊號強度會隨著距離 的增加而衰減,因此 RSSI 技術是透過判斷無線基 地台端所發送的訊號強度來計算 TAG 端與基地台 端的距離,而為了達到精準的定位判斷通常至少 須於固定的空間內佈置三台基地台以達到三角定 位與多角定位的效果。

2. 資料庫建立與判斷

在室內定位上,首先在所佈建的各個位置點收 集基地台的訊號強度値,再將收集的訊號強度對 應該座標點建立成相關位置點的強度値,判斷 TAG 收集到的基地台訊號強度與資料庫的各點位 置強度來分析 TAG 所在的位置。

## 3.藍芽簡介

藍芽技術最早由 Ericsson 及 Nokia 為聯結其行 動電話與其他可攜式裝置而發展的技術。藍芽以 輕、薄、短、小、低單價為主提供民眾不同於有 線傳輸模式的方式,不必使用任何有限的傳輸線 路就能連接各種數位設備,提高民眾的方便。藍 芽除了點對點傳輸外,還具有點對多點的方式, 傳輸時資料從發射點以球狀向四面八方進行傳 輸,透過全向性的無線電通訊和加密的特性,任 何只要具備藍芽的電子設備皆可通過藍芽做安全 的無線傳輸。[5]

藍芽特性說明:

(一)無繁雜接線:

採用無線通訊方式,裝有藍芽晶片的設備,其 傳輸範圍最高可達100 公尺。

(二)安全性佳:

可以設定加密保護,並且由於使用跳頻與展頻 技術(每分鐘變換頻率1600次),因而截收不易, 也不受電磁波干擾,故安全性較高。

(三)網路建構

可以一對一或一對多連接,最高可支援 8 個藍 芽裝置,(一個主控端加上七個用戶 8 端)。

(四)無方向性

#### 劉仲鑫、羅健云:WLAN 結合藍芽功能之定位系統

C. H. Liua, C. Y. Lob : The positioning performance analysis of WLAN combined with Bluetooth features

藍芽傳輸無方向性,不用像紅外線傳輸埠需要做"對準"的傳輸,而且藍芽傳輸 時所消耗的功率 亦較紅外線傳輸來得低,故可利用該技術來建立 互通性佳、成本低以及耗能低的連線。藍芽規定 主動要求連線的裝置為藍芽主裝置(Bluetooth Master),而被要求連線者為藍芽從屬裝置 (Bluetooth Slave)。一個藍芽主裝置可同時連結最 多7個主動模式的藍芽從屬裝置來形成一個微網 (Piconet)。

微網是通過藍芽技術連接起來的一種網路。一 個微網可以只是兩台相連的藍芽設備,比如一台 可攜式電腦和一部行動電話,也可以是八台連在 一起的設備。在一個微網中,所有設備的級別是 相同的,具有相同的權限,在這樣的網路內沒有 基地台的觀念。在微網初步建造時,其中的一個 藍芽設備為主設備(Master),其餘設備則為從屬設 備(Slave),但一具藍芽設備可成為 Master 或 Slave,規定是先提出連線要求的設備就叫 Master,被動與 Master 連結的設備就稱為 Slave。 在一個 Piconet 中, Master 最多可以與 7 個在 Active 狀態的 Slave 設備傳送資料,由於 PM\_ADDR 只有 8 個位元,所以一個 Piconet 最 多只能有 256 個 Park 狀態的 Slave。另外網路內 的傳輸速率為 1M bit/s,由 Master 分配給與各個 Slave 之間的連線速率,這說明當網路內的 Slave 越多的時候,每個連線的速率就越低。[6][7]



圖4藍芽堆疊架構圖

## 4. WinNOC系統

(一)WinNOC 系統架構:

WinNOC 系統同時整合 Bluetooth、RFID、藍芽 等無線感知設備所組成無線網路架構。WinNOC 系統主要以 Bluetooth Badge 和 Bluetooth Location Node 無線感測器收發模組來做室內定位系統,另 外搭配 Bluetooth Gateway Interface,透過 Ethernet 將 Bluetooth 資料傳送至 WinNOC 系統,WinNOC 得以掌握設備目前狀態及相關位置。[1]



圖 5 WinNOC 系統架構

WinNOC系統其主要包含三個部份:網路設備管理系統(Device Management)、使用者管理系統 (User Management)、網路設備清單系統 (Accounting Management)。是以『組織』、『地點』 來對網路設備和使用者作分類管理。 [1]



## 圖 6 Use-Case Diagram 表示地點,組織, 設備,使用者關係

(二) Bluetooth 定位系統(Bluetooth Real-Time Location System)

Bluetooth System 功能介紹: Bluetooth 即時定位系統由網路子系統(Network

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 33-42

Subsystem)與定位子系統(Position Subsystem)兩 大子系統所組成,茲詳細介紹如下:

1.網路子系統(Network Subsystem):

網路子系統由 Bluetooth Gateway 與 Bluetooth Location Node 所構成,下圖以 ZigBeez 方式呈現, 但轉換為藍芽意思是一模一樣的,因為 WinNOC 整合多種無線傳輸工具。



圖 7 網路子系統[1]

1.定位運算

Bluetooth 定位是採取『訊號特徵法』為基礎, 結合 RF 的技術與其他演算法來運算出定位的結 果。定位伺服器由下列三個主要元件所組成:

(1)Database Server (DServer)

負責接收來自 Bluetooth Getaway 的封包,並將 訊號處理後分別將定位的封包傳遞給 Position Server 處理及設備管理封包傳遞給 Message Server 處理。

(2)Position Server (PServer)

傳回給定位伺服器的定位訊號,比較所收到 Location Node Beacon 的信號強度,可得知 Badge 較接近那個 Location Node,而得到定位的結果。

(3)Message Server (MServer)

是收集設備回報的管理封包,來偵測各個設備 目前的狀態。



圖 8 定位伺服器架構

(四)訊號定位發送與接收

Bluetooth Badge 定位標籤為一個可充電 的定位標籤。定位標籤平常都處於休眠模式, Badge 會週期性的醒來,或是被 Location Node 所 發射的事件觸發訊號喚醒,而後進行定位訊號的 收集。 定位訊號動作流程 Bluetooth 的定位訊號 是利用 IEEE802.15.4 的信標(Beacon)來實作。 Bluetooth Badge 在被觸發喚醒或週期性的醒來後

## (1)Bluetooth Extension Gateway:

Bluetooth Extension Gateway 結合 Coordinator 與 Bridge 兩大功能,為 Bluetooth 網路的 系統 中樞,並能將 Bluetooth 訊號經由 Ethernet,傳送 到 WiNOC Location Server,同時透過集線器 (Switch Hub)可將 Bluetoothbadge 模組擴充和訊號 延伸。

(2)Bluetooth Location Node:

Bluetooth Location Node 扮演 Router 的角色,透 過 Bluetooth 的通訊協定,提供定位所需要的定位 信標(Beacon),來構建定位子系統。

(三)定位子系統(Position Subsystem)

定位子系統包括兩個部份 定位運算與定位訊 號發送和接收。

## 劉仲鑫、羅健云:WLAN 結合藍芽功能之定位系統

C. H. Liua, C. Y. Lob: The positioning performance analysis of WLAN combined with Bluetooth features

廣播信標要求(Beacon Request)封包,收到該要求 的 Location Node 則回應自己的信標(Beacon)。 Bluetooth Badge 將一段時間內所收集到的所有信 標,紀錄所接收到的 Location Node 的信標 (Beacon)及其收到的訊號強度來判斷,並透過 Bluetooth Gateway 網路傳回給 WiNOC Server 去 做進一步的計算。[1] 如圖以 UML Sequence Diagram 表示定位訊號動作流程。



圖 9 定位訊號動作流程

## 5. NS2 模擬 WLAN 結合藍芽之

## 定位系統

實驗以NS2模擬具有WLAN與藍芽功能以及單純只有Bluetooth功能的比較且在沒有訊號干擾的 情況下進行模擬,布置的方式以藍芽分散網的方 式布建,如下圖所表示的爲一個小型家庭區域, 在WLAN 結合藍芽的佈建圖中,n0、n1、n2、n3、 n4 爲WLAN 的接收器,其餘的 n5-n16 都爲藍芽 的接收裝置;在Bluetooth 佈建圖中,每個節點都 爲Bluetooth 的接收裝置,接著我們會使用一個可 動節點,假設它帶著發送器,並向區域中的某點 移動,途中我們以訊號的強弱與接收來判定它的 優劣。



## 圖 10 無干擾-₩LAN 結合藍芽以及單純 Bluetooth 布建圖

在單純 Bluetooth 的架構下,我們以 n17 為一個 移動的點從零秒開始移動,並且以每秒接收一次 附近節點傳送出來的封包訊息,封包大小為 1000, speed:50前進到座標(400,475)的位置上。



圖 11 無干擾- 單純 Bluetooth

下圖所顯示的是測試出來的效能,共有 1126 個 封包寄出,只收到 603 個,成功到達率為 53.5524%,封包延遲時間為每秒 1.402951s。



## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 33-42

圖 12 無干擾-單純 Bluetooth 之效能

在 WLAN 結合藍芽的架構下,我們以 n17 為一個移動的點從零秒開始移動,並且以每秒發送一次給最近節點的封包訊息,封包大小為 1000, speed:50 前進到座標(400,475)的位置上。



圖 13 無干擾- WLAN 結合藍芽

下圖所顯示的是測試出來的效能,共有1126個 封包寄出,收到956個,成功到達率為84.9023%,

封包延遲時間為每秒 0.566252s。



圖 14 無干擾- WLAN 結合藍芽之效能

上面的實驗當中,是以沒有什麼干擾的情況下 所做的實驗,接著我們再以同樣的佈建圖,但是 加上一個訊號干擾的傳輸點 n18,對 n15 進行訊號 干擾,使得在定位的圖中會有訊號微弱的情況來 實驗,

實驗和上面一樣,也是從結點 n17 到座標 (400,475),並且也是以訊號的強弱來測試它的定 位效能。



圖 15 1 设 - mLait 柏 占 监 才 以 5 Bluetooth 布建圖

在單純 Bluetooth -干擾型的架構下,我們也是以 n17 為一個移動的點從零秒開始移動,並且以每 秒接收一次附近節點的封包訊息,封包大小為 1000,speed:50前進到座標(400,475)的位置上。而 干擾節點 n18 以每秒封包大小 1500 進行干擾。





下圖所顯示的是測試出來的效能,共有 1251 個 封包寄出,只收到 567 個,成功到達率為 45.3237%,封包延遲時間為每秒 1.078495s。



## 劉仲鑫、羅健云:WLAN 結合藍芽功能之定位系統

C. H. Liua, C. Y. Lob: The positioning performance analysis of WLAN combined with Bluetooth features 圖 17 干擾-單純 Bluetooth 之效能

在 WLAN 結合藍芽-干擾型的架構下,我們也是以 n17 為一個移動的點從零秒開始移動,並且以每秒發送一次封包訊息給最近的節點,封包大小為 1000, speed:50 前進到座標(400,475)的位置上。而干擾節點 n18 以每秒封包大小 1500 進行干擾。



下圖所顯示的是測試出來的效能,共有 1251 個 封包寄出,收到 971 個,成功到達率為

77.6179%,封包延遲時間為每秒 0.702470s。

Total packet sends: 1251 Total packet receives: 971 Packet delivery fraction: 77,6179 Average End-to-End delay:0,702470 s first packet received time:0,017480 s

圖 19 干擾-WLAN 結合藍芽之效能

## 6.研究結果

本研究第一個實驗中所用的封包大小和速度 都不會很大,所以延遲圖變化不明顯,但封包一 樣會延遲跟遺失,只是量很少,但要是加大封包 的數量跟傳送的速度,延遲跟遺失都會增加,超 過負荷時,更會大量的遺失,從上面實驗發現, 在沒干擾的情況下,具有 WLAN 結合藍芽功能的 封包到達率有 84%確實比單純只有 Bluetooth 功能 的封包到達率 53% 來的好。接著在干擾的情況下 發現,雙方的效能都有些許變化,不過有 WLAN 結合藍芽功能的依然有 77% 的到達率與單純 Bluetooth 功能的 45% 沒相差多少,如下圖所示:



#### 圖 20 效能比較圖

再沒干擾的情況下,證明了具有 WLAN 結合藍 芽功能的比單純 Bluetooth 功能效率以及精準度來 的好。另外就是再延遲遺失封包方面,在沒干擾 的情況下有 WLAN 結合藍芽功能的延遲短而且遺 失封包也少,反之單純 Bluetooth 功能的就比較多; 而在干擾方面,單純 Bluetooth 的延遲也比具有 WLAN 結合藍芽功能來的大,遺失的封包也有明 顯的差距,如下圖所示:



#### 圖 21 延遲比較圖

在干擾的情況下,具有 WLAN 結合藍芽功能雖

然效能較低,卻能盡量減少封包遺失的數量來達 到訊號最後到達的最佳效果,所以在干擾的情況 下,具有 WLAN 結合藍芽功能的系統,效果還是 比純 Bluetooth 功能的來得好。當然如果我們還要 再精確的話,可以多設幾個點,但由於藍芽的節 點如果設的太多,會導致反效果,反倒影響其他 資料轉送,所以設立節點的拿捏,也需要我們警 慎思考。

## 參考文獻:

[1] 范智傑,「 Bluetooth 整合定位系統之研究」, 中國文化大學資訊管理研究所。

[2] 知城 - 無線區域及個人網路,隨意及感測器 網路之技術與應用。

[3] 吳世賢,「支援 RFID 定位之 3D 虛擬導覽系統」,真理大學數理科學研究所碩士班碩士論文。

[4] 黃俊淵,「無線區域網路室內定位平台之實現」, 國立高雄第一科技大學電腦與通訊學系碩士論 文。

[5] Chung-Hsin Liu, Sheng-Shiang Chang,
Zhao-Cheng Ye, <sup>¬</sup> The study for the optimal routing of Bluetooth Piconet <sub>→</sub> 4th ICCIT (Seoul, Korea) 24-26November, 2009.

[6] 劉仲鑫、侯雲茂,「藍芽環型網路路徑之研究」, 銘傳大學國際學術研討會,民 98。

[7] 張勝翔,「WiMAX 和 Bluetooth 換手之研究」, 中國文化大學資訊科學系,民 98 年 12 月。

[8] 黃秀園,簡鴻任,「無線區域網路定位技術的 TAG 端發展與研究」,亞洲大學電腦與通訊學系 碩士論文,中華民國九十六年六月。

# 太陽光能追蹤器設計

## 張珩、許菱軒

中國文化大學機械工程學系

## 摘要

本文中介紹太陽光能充電系統的光能追蹤系統設計,由於太陽會隨著時間季節的不同 而在天空的位置改變,所以為了提高太陽能吸收的效率,在本研究中提出一種低成本的追 蹤太陽光照射角度的設計方案,並以動力機構驅動太陽能充電系統以面對光源所在,進而 提升太陽光能的吸收,太陽光能追蹤系統包括幾個部分:連接太陽能光電板之介面、陣列 式光阻感測器(CdS)、電腦控制單元、以及用於調整太陽能光電板接收角度與方向的機械 驅動模組,本文的系統設計並包含偵測太陽能光電板上的光能量吸收特性,該追蹤系統的 設計方案主要針對中國文化大學的所在位置而規劃,但亦可循相同模式修改為其他任何地 點使用。

關鍵詞:太陽能、光追蹤器。

# **Design of a Solar Energy Tracker**

#### H. Chang and L.H. Shu

Department of Mechanical Engineering, Chinese Culture University

## Abstract

This paper describes the design of a low cost solar tracking photo-voltaic (PV) array system as part of an undergraduate senior project. The solar tracking system is interfaced with a solar panel, a mechanical driving mechanism, a signal amplifier and an analog to digital converter (ADC). Solar tracking is realized through "field" programming using LabView programming language on a lap-top computer and alternatively with a low cost solar radiation sensing transducer consisting of an array of photoresistors (CdS cells). Actuation of the panel tilt for azimuth tracking and rotation of the panel for solar tracking are operated with a gear motor-based control system for adjusting the PV mount system's position so as to collect maximum solar radiation. The gear motor controller module is built with state-of-the-art low-cost digital logic circuit with built-in flexibility to accommodate seasonal position adjustments of the PV mounts. The design includes a computer access for monitoring the power generation of the system at the Chinese Culture University of the Shilin District in Yang Ming Shan, but could be easily configured for any other locations.

Key words: Solar energy, Tracker

## 一、 前言

自從工業革命之後,人類大量地開採地球幾 千萬年儲存的化石燃料,雖然帶動了文明的進步 與繁榮,卻也造成了嚴重的環境汙染以及將要面 臨化石能源即將消耗殆盡的威脅。因此開發對環 境不會造成傷害、並且能可靠以及穩定的替代再 生能源已經是非常重要而且刻不容緩的事情。綠 色能源是潔淨的能源,不會對地球增加額外的負 荷以及污染,綠色能源包含了水力、風力、地熱、 潮汐能以及太陽能。其中太陽能的利用較不受地 理環境因素影響,在多樣化太陽能系統中,又以 光電轉換的太陽能系統對於小型至中型應用最為 廣泛。使用光能系統中重要的因素在於提高太陽 能吸收的效率,而太陽的照射角度在一年之間會 隨著不同的地域位置呈現周期性的變化,因此追 蹤太陽的位置與照射的角度以獲得最大的照射 量,對於光電能轉換式太陽能系統是重要的課題 えー。

(一)先前技術

林祺芳(2009)提出一種太陽能追日裝置,能 對太陽能板進行全方位導向,使太陽能板可以改 變受光面朝向太陽進行太陽能吸收之裝置,其包 括:基板、複數太陽能感測模組、至少一組之太 陽能聚焦模組及驅動裝置,其中該太陽能感測模 組係設置於基板上,且擺設有一預定角度,而太 陽能感測模組係與一控制晶片進行連接,該控制 晶片則可控制讓該基板改變水平角度之驅動裝 置,另外,於基板上係鋪設有至少一組之太陽能 聚焦模組,且於基板上背面設有驅動裝置,如此 位於基板上的複數太陽能感測模組能接收到任意 位置的太陽光,並產生不同電量且計算出不同之 電位差,再經由控制晶片計算後得知數據,以進 行調整驅動裝置的轉動圈數,並達到讓基板隨時 對準太陽光。

陸家樑、陸道擎(2008)則提出以單晶片控制 的仿日晷式太陽光追蹤裝置,主要的步驟是將太 陽光線經過感測器和類比/數位轉換器轉換成數 位信號,該數位信號傳送至微處理器並儲存到暫 存器中,經由單晶片內部程式的算術與邏輯演算,將輸出數位信號傳送至平面角度旋轉控制器 和仰角角度旋轉控制器,藉由平面角度旋轉馬達 和仰角角度旋轉馬達驅動旋轉軸,將使太陽能板 和太陽光線能保持在近乎垂直狀態。

莊榮瀚(2008)發展出一種太陽追蹤器之設計 與測試方法,追日方式是以電腦計算太陽軌跡, 並操作步進馬達來驅動齒輪組以轉動太陽能模 組,該追蹤器使用精度為0.1°的視準管作為角度 測量器材,同時利用數位相機記錄投射在視準管 內的太陽光點影像,再以人為判讀偏差角度,藉 此達成高精度控制的目的。

黃俊翔等(2009)提出一種全自動太陽追蹤系統設計與研發,是設計及研發一全自動太陽追蹤系統,可減少太陽能電池受到季節與時間太陽光入射角度因素而影響發電效率,此太陽能追蹤裝置可以隨著季節與時間變化,使太陽能電池發電 模組能對準陽光直射位置以達到最大發電效率, 利用建立了不同季節與時間之太陽位置座標數據 庫,並開發電腦軟體控制裝置以準確搜尋太陽位 置,並討論固定式與追蹤式之太陽電池模組發電 功率之比較。

綜觀先前技術,可以區分為日晷照射資料引 導式設計與光照感測式設計,都包括是以計算太 陽的照射能量分布的方式或以太陽角度記錄的方 式去讓太陽能板偏轉,均局限於地域的位置及太 陽能系統設置的方向,對於不同的地域或較高的 坡度位置,而計算的方式或太陽位置的記錄也要 全部更改或是重新置換,所以為了解決這個問 題,可以適應各種不同條件下追日系統的設計方 案,有探討的必要性。

## 二、 設計架構與原理

#### (一)設計架構

太陽光追蹤器必須包含兩項功能特徵,其一是 具備方位角(地經平度)調整之能力,藉以能夠隨季 節之變換,調整太陽能板的傾斜角度;其二為隨著 每天太陽光照角度的改變,能夠追蹤光照強度而改 變太陽能板的旋轉角度。

圖1取自於美國奧瑞岡大學太陽光輻射監測實 驗室網站(solar radiation Monitoring Laboratory) (http://solardat.uoregon.edu/SunChartProgram.html) 對 於太陽位置與路徑的計算,於2009年夏至到冬至6 個月的陽明山地區的太陽高度位置變化,由圖1與 圖 2 中所示夏季太陽位置較高,而冬季太陽位置則 向南方傾斜且位置較低,故在裝設固定太陽能板 時,首先應考量地域位置的太陽四季高度,太陽能 板的傾斜角與太陽高度照射角的和的理想值為 90 °,然而隨季節變化太陽高度照射角也隨之改變,故 於安置太陽能板時,該傾斜角應設計為面對太陽照 射時的±15°的範圍內,而傾向於夏季偏量較多的傾 斜位置,以獲取較大的效益。因此位於北半球的太 陽能板傾斜位置得以朝向正南方,而南半球的傾斜 位置則應朝向正北方,最佳的太陽光照效率應調整 隨太陽高度季節變化的同步傾斜角度,及根據地域 離析資料進行每天的追蹤旋轉角度設計。



圖1陽明山地區太陽夏季與冬季角度路徑



太陽光能追蹤器主要包括太陽能板、光感測器、電腦控制單元、機械動力驅動機構用於調整 太陽能板接收角度以及方向,圖3展示了本太陽光 能追蹤器的示意圖。

電腦控制單元以類比/數位擷取介面與感測器 及馬達驅動單元進行信號的控制,藉由四個光敏電 阻感測器連接於太陽能光電板模組,該光敏電阻以 90 度位置排列,在光照角度約略於 10 度的改變量 下,光敏電阻的電壓輸出約為 20%的差值,該四個 光敏電阻電壓藉由類比/數位擷取介面產生電壓信 號,由電腦控制程式擷取數據且依據該四個電壓值 與排列位置計算出目前的光照角度,該光照角度並 與目前太陽能光電板之角度位置比對,產生一輸出 信號決定追蹤之旋轉定位,該信號以數位/類比介面 傳輸至動力驅動模組,兩個驅動信號由動力驅動模 組之 PWM 所接收,D 信號決定太陽能光電板的旋轉 方向,而 S 信號則產生馬達的旋轉驅動,太陽能光 電板的旋轉角度則依據 PWM 脈波數達成。

初始設定時,首先由輸入之日期資料以設定太 陽能光電模組之傾斜角度,該傾斜角度由太陽高度 位置紀錄與太陽能系統架設條件所決定,傾斜角度 分割為12個分量,其中在兩個方向各6個分量,以 建立全年的傾斜角度範圍,在一年的日照期間將從6 月21日至12月21日往一個方向傾斜,接續由12 月22日至6月20日從另一方向傾斜。

每天的日照追蹤則藉由驅動馬達以旋轉太陽 能光電模組達成,以每隔日照角度15度變化時進行 驅動調整,隨季節變化每天之旋轉角度亦隨之改 變,此設定驅動角度可隨地域與設置而更動,所以 每日的旋轉調整量亦隨季節與架設條件改變。每日 日照結束後,太陽能光電系統即自動回歸初始設定 位置,以待次日的啓動。以陽明山爲例,平均每日 的太陽日照時數為3.5小時(sun hours/day),因此在夏 至6月21日的步進調整次數約為12次,而冬至12 月21日的調整次數約為6次,而自冬至後的每月的 適當日,調整次數再加1直至6月。

## 張珩、許菱軒:太陽光能追蹤器設計 H. Chang and L.H. Shu: Design of a Solar Energy Tracker



#### 圖 3 太陽光追蹤器架構

(一)太陽能板與光敏電阻配置

由圖 4 所示,4 個光敏電阻分別裝設在太陽能 板四個邊的位置且相對呈 90 度分隔,分別接收不 同 4 個方位的光照,藉由光照強度產生的電阻改 變,在不同位置的光敏電阻信號可用三角幾何代 數來估計太陽光照角度的變化。



圖 4 光敏電阻位置圖

1.光敏電阻(Cds)電路

光敏電阻電路主要偵測光敏電阻的分電壓,當 光照度改變時光敏電阻阻抗也隨之變動,電路設計 上使用光敏電阻與 10k 歐姆電阻串聯,並串接於供 給電壓(VCC),該光敏電阻的分電壓會因照光強度不 同而改變,將光敏電阻分別裝在太陽能板四個邊上 〔參照圖 4〕,並以類比/數位擷取界面(ADQ)來接收 類比電壓訊號的方式,接收光敏電阻照光的強度數 值〔參照圖 5〕,由電腦控制單元根據 4 個光敏電阻 分電壓的數值計算光照角度的位置。



圖 5 光敏電阻電路圖

#### (二)動力驅動模組

太陽能光電模組是由2個直流馬達驅動連結 的齒輪模組,分別沿X軸轉動調整太陽能面板的 傾斜角度(tilt),以及沿Y軸轉動調整面對光照 的旋轉角度(rotation),驅動馬達分別連接於橋 式驅動電路,該橋式驅動電路設有2輸入端信號, D信號控制馬達的正反轉,而S信號控制馬達的旋 轉輸出。動力驅動模組的結構圖如圖6所示。



圖6動力驅動模組結構

1.雙向直流馬達驅動電路

直流馬達驅動電路可以控制馬達的正反轉與 旋轉輸出,主要元件是以四個 NPN 電晶體所構成的 橋式電路,如圖 7 所示,本文中而所選用的 NPN 電 晶體為 TIP50, TIP50 是雙極性 NPN 電晶體(BJT), 橋式電路的運作原理如下:

Q1、Q2、Q3,Q4分別表示4個TIP50的連接 位置,J1、J2分別表示輸入的控制訊號,當J1 關閉

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 43-50

時,Q1、Q4 被啓動,電流由馬達的左邊流向右邊為 順時針旋轉,當J2 關閉時,Q2、Q3 被啓動,電流由 馬達的右邊流向左邊為逆時針旋轉。電路設計將 Q1、Q2 的集極接頭分別接上 5V 的電壓,Q3、Q4 的 射極接頭則共同接地,直流馬達則連接於Q1、Q2 的 射極接頭形成橋式電路,當J1 給高電位,J2 給低電 位時,Q1 和Q4 會變成通路,馬達電流由右流到左, 爲順時針旋轉,而J1 給低電位,J2 給高電位時,Q2 和Q3 會變成通路,則馬達電流由右流到左,爲逆時 針旋轉。



圖7雙向直流馬達驅動電路

(三)類比/數位接收信號和數位/類比發送信號

電腦控制單元主要是連接一數據擷取界面 (DAQ) NI USB-6009 來接收與發送控制信號,光敏 電阻電壓信號藉由類比/數位轉換接收到光照強 度並擷取傳送到電腦控制單元,而計算出的太陽 能光電模組的驅動信號也藉由數位/類比轉換傳 送到橋式驅動電路以控制馬達的轉動。

1.多功能 DAQ 資料擷取卡

參照圖 8,多功能 DAQ 資料擷取卡主要是把類 比與數位信號傳入電腦或電腦發送輸出。本研究所 選擇 DAQ 資料擷取卡的型號是 NI USB-6009,總共有 32 個接腳、14 位元解析度、48 kS/s 取樣率,類比信 號端具備 8 個類比輸入(AI)、2 個類比輸出(AO),類 比輸出端子具有 12 位元解析度、150 S/s 取樣率; 數位信號端具備有 12 個數位共用 I/O、32 位元計數 器,PO、P1 端子分別可以發送或接收 0、1 的訊號; 該 DAQ 擷取卡並提供高機動性的 USB 匯流排供電, 包括+5V、+2.5V、及 G 接地,並以一個 USB 插頭連 接到電腦,該裝置可由軟體程式驅動,包含 LabVIEW、 LabWindows / CVI,和適用於 Visual Studio.NET 的 Measurement Studio,NI-DAQmx 驅動軟體與 NI LabVIEW SignalExpress LE 互動式資料記錄軟體,相 容於本研究中所使用的軟體開發程式 LABVIEW 7.1。



圖 8 多功能 DAQ 資料擷取卡

2. 腳位接法

參照圖 9,光敏電路產生之電壓類比信號經由類 比/數位端子連接(AIO~AI3),而驅動電路的控制信 號 J1、J2 以數位輸出端子(PO、P1)發送信號給橋式 電路。



圖 9 腳位接法圖

(四)電腦控制單元

主要包含 LABVIEW 控制程式監控由光敏電阻 接收太陽光照所產生不同的電壓差,並由 DAQ 來接 收電壓大小,讓電腦程式去判斷太陽的位置進而將 訊號由 DAQ 資料擷取卡傳送至驅動電路,藉以驅動 直流馬達旋轉,直到光照角度正對於太陽能光電模 組時停止。

1. 人機操作介面簡介

本研究中自動檢測系統的程式人機介面設計 如圖 10,在圖中左上部控制單元內,共有 7 個控 制元操作鈕、4 個輸入數值、8 個數值、4 個布林 輸出值; Power 按鈕是啓動接收光敏電阻訊號,4 個 Manual 按鈕以手動驅動馬達,Auto Tracing 按 鈕開啓自動追蹤,Reset 按鈕使馬達重置到設定於 某年某月某日某時太陽的角度,Motor Rotational Speed 欄位輸入馬達轉速,4 個日期時間輸入欄位 用以設定年、月、日、時數值,左下方 4 個數値 顯示欄位是從光敏電阻接收到的原始數值,而右 下方欄位 4 個數值是經過運算以及整理過後的光 敏電壓數值,而最右下方的欄位的 4 個布林輸出 值是顯示馬達接收到的訊號。

Motor Rotati	onal Speed (Left and Right)	year	month	day (10	time 2 0
0 Antor Rotati	onal Speed (Up and Down)	3).	- J)	30	
0	can spoor (op all Down)				
Dower	Manual Left Auto Tracing	LEFT	LEFT1		LEFT
		0	0	())0	0
	Manual Dight	RIGHT	RIGHT1		RIGHT
	Manoar Kight	0	0	5)0	0
	9	UP	UP 1		UP
	Manual Up	0	0	÷)0	0
		DOWN	DOWN 1		DOWN
	Manual Down	0	0	÷)0	10

圖 10 LABVIEW 人機介面圖

#### 2.程式設計及攥寫

此程式設計的主要架構,包括角度計算方法和 邏輯控制,並監測光敏電壓與啓動時日期計算的角 度位置控制,當 Power 按鈕啓動時,控制程式啓動 至目前日期與時間的位置並啓動光敏電阻的運作, 當 Power 關閉時,馬達控制光電系統歸位與關閉光 敏電阻的運作。首先陳述 Power 啓動,如圖 11 所示, 當在 Power 啓動時同時啓動光敏電阻電路並藉由 DAQ 接收光敏電阻電壓訊號,接收到的數值會因光輻 射的影響會維持變動,任何光在接收時並不是在每 一秒都是穩定的狀態,而接受到的類比訊號會有不 穩定的現象,為了解決這個問題,將接受到的數值 以時間加權平均方法加以整理,並使用四捨五入法 取整數,藉以穩定並減少光敏電壓些許的跳動,而 避免影響到邏輯程式以及整體的判斷,參照圖 12。

當 Power 啓動,而 Auto Tracing 未啓動,就可 使用手動的方式使馬達轉到理想的位置,而這時可 以看著數據慢慢調整追蹤器的位置,這是當面板完 全照不到光時所使用的備用功能,參照圖 13。

接續上步驟,之後啓動AutoTracing,參照圖 15內容,而當光變動約略超過10度馬達驅動就會跟 著旋轉光電板,用所取的光敏電壓數值相比,如 LEFT1和 RIGHT1相比或UP1和 DOWN1相比(如圖 10),將會有四個布林輸出值,而LEFT和 RIGHT、UP 和 DOWN 分別分開作邏輯運算,但兩個邏輯運算的方 法是一樣的,該電壓訊號經過 LabView 程式的 Convert from Dynamic Data 轉換成可以使用布林陣 列運算的類型,再由規劃的布林邏輯程式運算,以 驅動馬達的轉動。

在邏輯運算的部分,如圖 14,用的是 AND 及 NAND 連接,運算的方法是當接收到的訊號相同時以及接 收訊號爲零時,馬達正反器會收到零的訊號,而不 會移動,也就是當馬達轉到太陽光的位置或者沒有 太陽時,光電板就會停止運動;當光敏電壓訊號改 變時,偵測的光敏電壓大於一閥値時的訊號設定爲 邏輯 1,小於一閥値時的訊號則設定爲零,而馬達則 以一輸出的驅動訊號是 HI 時轉動,而以一驅動訊號 爲 LO 停止以控制馬達的正反轉,當需要轉向左邊 時,左邊輸出產生訊號 HI,要轉向右邊,右邊輸出 就產生訊號 HI,上下轉動與左右轉動相同,左右跟 上下的操作方式也是一樣的,所以對於接收與發送 都可採用相同的邏輯布林式,如表一所示。

J1	J2	馬達動作
1	1	停止
1	0	正轉
0	1	反轉
0	0	停止

表一、馬達正反轉真値表



圖 11 LABVIEW Power 啓動程式



圖 12 LABVIEW Power 關閉程式



圖 13 LABVIEW 手動控制馬達程式



圖 14 LABVIEW 光敏電阻接收及轉換數值程式



圖 15 LABVIEW 自動追蹤控制程式

總體的操作如圖 16 所示,將 Power 打開,以啓 動光敏電阻系統並開始偵測光敏電壓値,同時顯示 於人機界面的左下方的 8 個數値輸出欄位,如果 Auto Tracing 按鈕是關閉狀態時,手動介面才可使 用,而可以進行以人工手動方式追蹤;當 Auto Tracing 按鈕啓動時,則自動關閉人工手動方式,並 開啓自動追蹤系統,在失去電力或系統錯誤產生 時,可藉由 Reset 的重置按鈕,將馬達歸位轉動到 最原始設定位置,以便重新啓動系統。



太陽光追蹤系統根據季節性的太陽的傾斜角

## 張珩、許菱軒:太陽光能追蹤器設計 H. Chang and L.H. Shu: Design of a Solar Energy Tracker

度與每天的日照角度改變而設計,運用光敏電阻 感測方法結合驅動電路與程式設計的觀念,控制 直流馬達的偏轉角度,使太陽能板模組能自動修 正到最佳的方向以增加太陽能的吸收效率。對於 光電轉換太陽能儲能產品,光能追蹤器的設計是 一個重要的課題,此系統構圖簡單且成本低廉, 頗具實用性。綜合太陽能的低污染性與轉換效 率,可說是再生能源的最佳選擇。

本研究中的系統可因應地域或設置條件改變 而進行彈性修正,更可藉由NI資料擷取卡同時監 控太陽能板能量吸收功率,更可結合多樣化綠能 裝置並提供一較佳提升能量效率的方案。

## 參考文獻

[1]楊淵洲(2009)。太陽能板自動追蹤太陽光系統。中華民國專利公告號 M354725。台北:中華民國智慧財產局。

- [2]林祺芳(2009)。太陽能追日裝置。中華民國專 利公告號 M358282。台北:中華民國智慧財產 局。
- [3]陸家樑、陸道擎(2008)。以單晶片控制之仿日 晷式太陽光追蹤裝置。中華民國專利公告號 M334300。台北:中華民國智慧財產局。
- [4]莊榮瀚(2008)。太陽追蹤器之設計與測試。國 立中央大學能源工程所碩士論文,未出版,桃 園縣。
- [5]黃俊翔、曾正揚、林哲群、李平安、楊東翰、 連水養(2009)。全自動太陽追蹤系統設計與研 發-提高太陽電池發電效率。明道大學材料學 與工程學系專題論文,未出版,彰化縣。

# 以單自由度複合式平台執行三維路徑演生

**鐘文遠** 中國文化大學機械工程學系

## 摘要

單自由度複合式運動平台乃為一新穎構想,而其設計與合成則為本研究重點。該機構主要 由運動平台、串聯式機械臂及數個支撐腿等三部份組成。路徑演生乃指平台上的特定點, 於運動時能依序通過空間中的若干個指定位置。若指定位置的個數不多時,便可採用所提 之平台,以降低成本。設計該機構時,包含形式合成與尺寸合成兩部分。藉由形式合成的 理論,可決定支撐腿的數目及其接頭的運動對形式,使整個機構的自由度降低為一。尺寸 合成則依據各支撐腿的運動對,依運動需求的指定、幾何關係和相關限制條件,決定接頭 安裝位置與支撐腿桿長等,以設計出能到達所有指定位置的複合式平台。所提出的平台, 已完成最多可符合五個路徑點的路徑演生。對於設計完成的複合式平台,亦使用三維軟 體,加以模擬測試及確認其功能。此外對每加置支撐腿一組支撐腿,造成複合式運動平台 的總自由度變化,加以整理歸納。

關鍵詞: 複合式平台、支撐腿、路徑演生

# **3D** Path Generation with Single DOF Hybrid Platform

## W. Y. Chung

Department of Mechanical Engineering, Chinese Culture University

E-mail: wchung@faculty.pccu.edu.tw

## Abstract

The design, synthesis, and test of single degree hybrid platform are focused. The hybrid platform proposed is a new concept and composed of a moving platform, a serial manipulator and several supporting legs. Path generation is to move a point on the platform through several specified 3D positions sequentially. If only few positions are specified, the proposed platform can be considered to reduce the cost. Designing this mechanism includes two steps. The first step is type synthesis and to determine the number of legs and the types of corresponding joints. Dimensional synthesis is then executed on the basis of movement requirement, geometrical relationship and constraints to determine the lengths of links and the coordinates of joints. Path generation up to five specified 3D positions is accomplished. Several examples are given and 3D software, such as Pro/engineering, is used to animate and verify the motion of the platform. The reduction of the DOF of the platform is also analyzed when various legs are added between the moving platform and fixed frame.

Keyword: hybrid platform \ supporting leg \ path generation

## 一、前言

爲了達成諸如路徑演生及物體導引等運動需 求,使用的機構最初以平面連桿組爲主。隨著機電伺 服系統及電腦控制的發展,近來多使用串聯式機械臂 以及平行式運動平台等。以下略述各類機構及其優缺 點。

平面連桿組的發展已有相當久的歷史[0],該機 構的合成可用製圖法[0]及數值法[0]以求得桿長、座 標及相關資訊。此外連桿機構亦可由運動特性,區分 為平面、球面[0]及空間連桿機構等。平面連桿機構雖 然物體僅能做平面運動,但其應用截至最近仍非常廣 泛[0;0;0;0;0]。至於空間連桿,其應用如太陽能 架[0]及物體導引[0]等;由於需先選定某一特定空間 連桿組,再以數值法求出桿長及相關座標;因而在設 計及應用方面,難度頗高且受到相當的限制。

串聯式機械臂多應用於生產線上,諸如 PUMA560 及 Fanuc S-900W 等[0;0]。若應用於如汽車製造等產 業,以使用俱有五個或六個自由度的機械臂[0]為主。 至於電子產業,由於動作較簡單,大多使用如 SCARA 等俱較少自由度的機械臂[0;0]。串聯式機械臂雖俱 多自由度,而能執行靈巧的搬運工作;但由於眾多驅 動器的配置、動力傳輸方式、複雜的控制系統軟硬體... 等因素,造成其採購成本昂貴,且多高於百萬台幣以 上,另外亦難以由使用者自行維修。

平行式運動平台,其平台連結有數個並列的支撐 腿,並由其所支撐。最初由Stewart所提出[0],俱有 六個自由度,可應用於飛行模擬訓練器等。之後便陸 續發展出具較低自由度的平行式運動平台,如僅具四 個自由度[0]或三個平移自由度的DELTA平台[0]。該 類平行式運動平台,雖能靈巧運動,但可達區間不大; 爲此,有雙組機器人的提出[0]。另外,亦有針對平面 需求而發展的俱三個自由度 [0;0]或兩個自由度[0] 的平台。然而平行式運動平台,因俱有多個驅動器, 同樣有系統複雜、成本高及難以自行維修等困擾。

有鑑於上述三類機構的優缺點,本計劃提出僅俱 單一自由度的平行式運動平台。由於其組成基礎可為 一運動平台接連於俱 3 個或至多 6 個自由度的機械 臂,或為多自由度連桿組,再將其與數支撐腿連結, 以降低其自由度為一,故稱其為單個自由度的複合式 平台。該平台將因俱有單一驅動器,所以系統簡單、 成本低且易維修。當與傳統連桿機構相較時,該平台 因對於空間的運動需求,可簡易的完成其設計;且當 運動需求變更時,亦能迅速得作調整,故具有相對的 優勢。

## 二、 三個指定點的路徑演生

一般機器平台皆以多個自由度為主[0];本研究 計畫則著重於單個自由度的複合式平台,並進行設計 與合成的探討。該類平台主要藉由支撐腿的增置,以 降低其自由度。並藉由機構合成的理論,使其能重覆 執行如路徑演生的特定工作。

路徑演生乃指物體上一點,於機構運動時,該點 會依序經過若干個指定位置。由於複合式平台乃三維 機構,因此可導引運動平台上之一指定點,經過空間 中若干特定位置。以下針對指定點經過三個、四個及 五個特定點,加以舉例說明。

指定物體上一點經過三個特定點為本計劃中,最 簡單的應用例。其步驟如下所述:

步驟 1: 如圖 1, F 為運動平台上(Moving Platform)一點。由於將物體上一點,移動到空間中任一指定位置, 僅需使用俱三個自由度的機械臂;因此可將該移動物 體設置於如圖 1 左側所示之三軸機械臂。



## 圖1物體上一點經過三個特定點之步驟1

步驟 2:設 A 為移動物體上另一點,當物體移動 以使點 F 到達三個特定點(如  $F_1 \times F_2 \gtrsim F_3$ )時, A 點則 到達如  $A_1 \times A_2 \gtrsim A_3$ 等三點。由於  $A_1 \times A_2 \gtrsim A_3 =$ 點可決定一圓,如圖 2(a)所示,令其圓心為  $A_0$ ;因此 可於  $A_0$ 處設置一旋轉運動對,如圖 2(b)所示。



圖2步驟2

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 51-58

步驟 3:將該A<sub>0</sub>A桿視為複合式平台之另一支撐,可得如圖 3 之運動平台。



#### 圖 3 物體上一點經過三個特定點之步驟 3

步驟 4: 進行自由度驗證。該複合式平台具有三個運動 件,亦即運動平台、桿  $A_0A$  及左側機械臂,共有 3\*6=18 個自由度。拘束部分,則有萬向(U)運動對(由\$1 及\$2 組成)一個,旋轉運動對兩個( $A_0$  及\$3),以及位於 A 點之球運動對一個;拘束值共為1.4+2.5+1.3=17。 因此該複合式平台僅餘一個自由度。旋轉驅動器可設 於\$1 或  $A_0$ ,當其轉動時,平台上之點 F 便可依序經 過點  $F_1$ 、  $F_2$  及  $F_3$ 。

## 三、 四個指定點的路徑演生

第二個應用例,為指定物體上一點經過四個特定 點。其步驟如下所述:

步驟 1: 如前例,將 F 點移動到空間中任一指定位置, 僅需使用俱三個自由度的機械臂;因此可將該移動物 體設置於如圖 4 左側所示之三軸機械臂。於移動平台 上另取兩點 A 和 B,則當物體移動以使點 F 到達四個 特定點(如  $F_1 \times F_2 \times F_3 \gtrsim F_4$ )時,點 A 則到達如  $A_1 \times A_2 \times A_3 \gtrsim A_4$ 等四點。

步驟 2:由於空間中任四點並非共圓,因此無法仿圖 2 之方法。對於空間中非共平面四點,最簡易者為可決 定一個球,因此可如圖四右側所示,在球心處設置萬 向運動對(universal pair)。同時該解為唯一且可被簡易 的求得。



圖 4 經過四個特定點之步驟 2

步驟 3: 進行自由度驗證。該複合式平台亦具有三個運 動件,亦即運動平台、桿  $A_0A$  及左側機械臂,共有 3\*6=18 個自由度。另外有 U 運動對(由\$1 及\$2 組成) 兩個,旋轉運動對一個( $A_0$ 及\$3),以及位於 A 點之球 運動對一個;拘束値共為 $2 \cdot 4 + 1 \cdot 5 + 1 \cdot 3 = 16$ 。因此該 複合式平台仍餘兩個自由度。當分析每加一根如  $A_0A$ 的 支 撐 腿 , 則 總 自 由 度 少 一 (6-3(S joint)-4(U joint)=-1)

所以須再加如圖 5 所示的支撐腿  $B_0B$ ,使其自由度變成為一,以符合所需。當旋轉驅動器設於任一個\$1 而轉動時,則平台上之點 F 可依序經過點  $F_1 \cdot F_2 \cdot F_3$  及  $F_4$ 。



圖 5 經過四個特定點之步驟 3

第三個應用例,仍為指定物體上一點經過四個 特定點。但將其中一個U接頭,置換為圓柱C接頭; 此機構的自由度仍為一。對於給定四個位置,如何設 計C接頭的安裝,現舉一數值例加以說明。

例題一:如圖 5 的 B 點依序經過四點座標為: B<sub>1</sub>:(8.9632, -0.1216, -2.8926)、B<sub>2</sub>: (8.8643, 1.7608 -2.9001)、B<sub>3</sub>: (8.3819, 4.1391, -2.0183)及B<sub>4</sub>: (7.9960, 6.3326, -0.0901)。若B<sub>0</sub>為C接頭,求B<sub>0</sub>所在的軸線 方程。

#### 鐘文遠:以單自由度複合式平台執行三維路徑演生 W. Y. Chung: 3D Path Generation with Single DOF Hybrid Platform

解:當指定圓柱體上四點的座標時,該圓柱體仍有無限多解。為求計算的簡易,設B0所在的軸線方向平行於其中兩點的連線,如B1及B2,因此可得C接頭為沿著單位向量(0.0525,-0.9986,0.0040)作滑動。

接著僅須求該軸線上的任一點座標。其方法為藉 由一通過原點,且其法向量為C接頭滑動單位向 量的平面。而後將B<sub>1</sub>~B<sub>4</sub>投影至該平面。由於B<sub>1</sub> 及B<sub>2</sub>的連線平行於法向量,因此兩點的投影將重 疊;所以共可得三個投影點。通過該三個投影點 的圓,其圓心便位於C接頭的滑動軸線上。此圓 心座標可求得為(14.3293, 0.7513, -0.2120),而其 對應的圓柱體半徑,亦即B<sub>0</sub>B桿長或B<sub>1</sub>~B<sub>4</sub>各點 到該軸線的距離,其值可求得為6.0338。

## 四、 五個指定點的路徑演生

第四個應用例,為指定物體上一點經過五個特 定點。因此如圖五的 A 點,將因 F 點的指定,而有 A<sub>1</sub>~A<sub>5</sub>五個點。由於任意五點並不能共球面,因此不 能使用 S 接頭。而需將 A<sub>0</sub>及 B<sub>0</sub>皆換為 C 接頭。以下 舉一數值例,說明給定一個已知點於五個位置的對應 座標時,如何設計 C 接頭的安裝。

例題二:如圖五的 A 點依序經過五點座標為: A<sub>1</sub>:(3.3314, -5.4216, 3.0632)、A<sub>2</sub>:(4.5508, -4.5071, 2.8307)、A<sub>3</sub>:(5.0735, -3.8855, 2.8460)、A<sub>4</sub>:(5.6866, -2.8493, 2.9694)及A<sub>5</sub>:(6.0155, -2.1265, 3.1434)。若 A<sub>0</sub>為圓柱C接頭,求A<sub>0</sub>所在的軸線方程。

解:當指定圓柱體上五個點的座標時,該圓柱體僅餘 有限個解。亦即決定空間中的圓柱體共有五個變 數。如以例題一的通過原點的平面爲例說明,其 法向量由兩個變數決定,其上的圓心座標亦爲兩 個變數,另外一個變數則爲圓柱體半徑。理論上, 對於任一點A<sub>i</sub>皆可代入圓柱體方程,再將五個非 線性方程式聯立求解,以推得圓柱體方程式。但 由於方程式的複雜度,直接求解的可行性極低, 因此不予考慮。雖然可用如最佳設計等數值方法 求解,但是該方法較適於處理二維的問題。
本研究所採取的方法,主要仍基於例題一的通過 原點的平面及投影法。該平面的單位法向量,由 兩個如經緯度的變數u和v表示,而可寫成

 $\mathbf{v_n} = [-\cos(u)\sin(v) - \sin(u)\sin(v) \cos(v)] \quad (1)$ 

至於投影面則由兩個與**v**n 垂直的單位向量 [cos(u)cos(v) sin(u)cos(v) sin(v)] 及 [sin(u) - cos(u) 0]所定義。當指定一組 u 和 v 的 值,便可定義通過原點的投影面,將A<sub>i</sub>投影至該 平面,如圖六(a)以a<sub>i</sub>所示。假若如圖六(b)中所 示,五個點能共圓時,即表示該法向量可為C 接 頭的軸線方向,而該圓心為C 接頭軸線上的一點。

至於解問題時,乃採用最佳設計的模式。以 u 和 v 爲變數。對於任一 u 和 v 組合,可得如圖六 (a)的投影結果。於投影面上,計算 $a_1 \times a_2 \gtrsim a_3$ 的 圓心,設爲點 $C_{123}$ ;另計算 $a_1 \times a_4 \gtrsim a_5$ 的圓心, 設爲點 $C_{145}$ 。目標函數則定義爲兩圓心的距離, 或表示爲

 $f(u, v) = |C_{123}C_{145}|$ (2)



於本題中,藉由最佳設計的搜尋,可找到的一 組解為 u=88.2498 and v=70.0768,其法向量為 [-0.0287,-0.9397,0.3408],如圖六(b)的圓心座標為 [3.9057,1.1123,3.3966]。而A<sub>0</sub>A的桿長為2.5719。

於數值例 1 及 2 中,乃對於複合式平台的各個 腳的末端點,給定於數個位置時的坐標,介紹如何設 計與基座相連結的接頭。現在舉一路徑演生的實例; 如圖四的 F 為平台上的一點,F 點依序經過如表一所 述的五個點。設該平台與三自由度機械手臂的樞接 處,為固設於平台上的座標系原點,而 F、A 與 B 於 移動平台上的座標如表二所述。 $A_0 及 B_0$ 為待求的圓 柱接頭裝設處。機械手臂的基座設於固定坐標的原 點,設第二及第三軸間的桿長為 10,則各軸相對應於 各個指定位置的角度,可計算為如表三所示。藉由表 三的機械臂運動,可算出 A 點於五個位置時,對應於 固定坐標系的座標;其數值即爲例題二的已知。同理, 可求得  $B_0$ 接頭的設計數據為:沿軸單位向量為 [0.5414, -0.4368, -0.7184] 、 軸 上 一 點 座 標<math>[-2.5095, -2.6694, -0.2682]以及桿長為 5.9815。該複

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 51-58

合式平台的機構配以所求得的數據,可用 PRO/E 軟體 加以建構及組裝,並加以模擬,其運動狀況如圖七所 示。

表一:	路徑演生的五個	F	點座標
-----	---------	---	-----

No	X 座標	Y座標	Z座標
1	9	5	1
2	8	7	2
3	7	8	3
4	5	9	5
5	3.5	9	7

表二:移動平台上的各點座標

點	X 座標	Y座標	Z座標
F	5	4	-3
А	5	-4	6
В	5	-8	6

表三: 三軸機械臂於五個位置的各軸角度

No	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$
1	12.11367	43.33372	-148.279
2	24.79340	47.63217	-143.593
3	32.42155	52.39223	-141.289
4	44.00446	61.89605	-137.192
5	50.64999	70.95027	-132.129





圖 7 路徑演生實例的模擬運動圖

## 五、 支撑腿的歸納與說明

於圖八中,將前述諸例曾提及的支撑腿加以整 理歸納。如圖八(a)標示為 S-U (-1), S-U 代表支撑腿 兩端分別為球型運動對及萬向運動對。(-1)則代表自由 度效應,乃指複合式平台每加置此支撑腿一隻,造成 複合式運動平台的總自由度變化;針對此例,每加 S-U 支撑腿一隻,總自由度少一。對於路徑演生,當平台 置於 3 軸機械臂時,其自由度為 3,因此加置之支撑 腿的自由度效應總和需為-2。至於支撑腿與指定位置 數的關係為:S-R(-2)支撑腿最多可指定三個位置;S-U (-1) 可指定四個位置;而 S-C(-1)最多可指定五個位 置。藉此,可說明複合式運動平台對於相同的任務需 求,皆能有多種解決方案。





(c) S-R (-2) 圖 8 各種支撐腿

鐘文遠:以單自由度複合式平台執行三維路徑演生

W. Y. Chung: 3D Path Generation with Single DOF Hybrid Platform

## 六、 成果及討論

本研究針對三維路徑演生的設計需求,設計複 合式的運動平台。複合式運動平台由數個支撐腿及一 運動平台所組成,各支撐腿可為俱雙接頭的單桿組合 或為串聯式的機械臂。該複合式運動平台的優點,乃 當運動指定的位置或姿勢有所改變時,仍可沿用相同 的機構形式,而僅須對接頭位置與支撐腿桿長加以調 整即可。

對於路徑演生,以通過三個點的路徑規畫為起始;本研究中,完成的複合式運動平台設計,可讓運動平台上的特定點,依序通過指定的五個點。對於完成的設計,皆運用 PRO/E 軟體,進行組裝及執行運動 模擬測試。

複合式運動平台的支撑腿,可有如圖八等多種 選擇。對同一任務需求,若選用自由度效應較低的支 撑腿,設計或相關運算通常較簡易,但支撑腿個數將 需較多。反之,自由度效應較高的支撐腿,雖設計或 相關運算較繁雜,但所需支撐腿個數較少。

於設計過程中,碰到的主要問題為分枝(branch) 的問題。對於指定的數個位置或姿勢,若設計出的機 構位於不同分枝,便為失敗的設計。由於該機構的特 性為多個支撐腿,分枝(branch)問題的分析將頗為複 雜,可為未來加以探討的課題。

## 参考文獻

[1] Beyer, R, 1963, Kinematic Synthesis of Mechanism, Chapman & Hall

[2] Tao, D. C., 1964, Applied Linkage Synthesis, Addison-Wesley

[3] Suh, C. S. and Radcliffe, C. W. 1978, Kinematics and Mechanisms Design

[4] Chiang, C. H., 1988, Kinematics of Spherical Mechanisms, Cambridge University

[5] 徐正會,陳國桂,2007,"輪椅自動調節腳架之分 析與設計",第十屆機構與機器學術研討會,B07。

[6] 洪芝青,顏鴻森,劉念德,2007,"混合八連桿型 步行機器馬之機構設計",第十屆機構與機器學術研討 會,B05。

[7] Dong, H. and Wang, D., 2007, "New Approach for Optimum Synthesis of S-x-bar dwell", 12<sup>th</sup> IFToMM

world congress, A898.

[8] Laribi, M. A., Mlika, A., Romdhane, L., Zeghloul, S., 2004, "A combined genetic algorithm–fuzzy logic method (GA–FL) in mechanisms synthesis", Mechanism and Machine Theory, pp. 717-735

[9] Soh G. and Mccarthy J, 2007, "Synthesis of Eight-Bar Linkages as Mechanically Constrained Parallel Robots", 12<sup>th</sup> IFToMM world congress, A653

[10] Comsit M., Visa I., 2007, "Design of the linkages type tracking mechanisms of the solar energy conversion systems by using Multi Body Systems Method", 12<sup>th</sup> IFToMM world congress, A582.

[11] Russel K. and Sodhi R. S., 2002, "Kinematic synthesis of RRSS mechanisms for multi-phase motion generation with tolerances", Mechanism and Machine Theory, pp. 279-294

[12] Craig J. J., 2005, Introduction to Robotics,  $3^{rd}$ , Prentice Hall

[13] Tsai, L-W, 1999, Robot Analysis, John Wiley & Sons

[14] Tsai L. and Morgan A., 1985, "Solving the Kinematics of the Most General Six- and Five-Degree-of-Freedom Manipulators by Continuation Methods," ASME J. Mech. Transm. Autom. Des., Vol, 107, pp. 189-200.

[15] Davis J. C. and Hofmeister C. A., 1997, Substrate Transport Apparatus with Dual Substrate Holders, US patent 5647724.

[16] Genov G. et al., 2000, Robot Having Multiple Degrees of Freedom, US patent 6037733

[17] Stewart D. 1963, "A Platform with Six Degrees of Freedom," Proc. Inst. Mech. Eng., London, Vol. 180, pp. 371-386

[18] Jaime G, Jose M. and Alici G, 2006, "Kinematics and singularity analyses of a 4-dof parallel manipulator using screw theory," Mechanism and Machine Theory, pp. 1048-1061

[19] Laribi M.A., Romdhane L., and Zeghloul S., 2007, "Analysis and dimensional synthesis of the DELTA robot for a prescribed workspace," Mechanism and Machine Theory, pp 859-870

[20] Xi F., Xu Y. and Xiong G., 2006, "Design and

華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 51-58

analysis of a re-configurable parallel robot," Mechanism and Machine Theory, pp. 191-211

[21] Li H., Gosselin C. and Richard M., 2006, "Determination of maximal singularity-free zones in the workspace of planar three-degree-of-freedom parallel mechanisms," Mechanism and Machine Theory, pp. 1157-1167

[22] Chung, W. Y., 2005, "The Position Analysis of Assur Kinematic Chain with Five Links," Mechanism and Machine Theory, Vol. 40, No. 9, pp. 1015-1029.

[23] Liu X., Wang J. and Pritschow G, 2006, "On the optimal kinematic design of the PRRRP 2-DoF parallel mechanism," Mechanism and Machine Theory, pp. 1111-1130

[24] Hunt, K. H., 1978, Kinematic Geometry of Mechanisms, Oxford University

[25] 蔣君宏,2002,平面機構之運動學與設計,高立。

## 鐘文遠:以單自由度複合式平台執行三維路徑演生 W. Y. Chung: 3D Path Generation with Single DOF Hybrid Platform

# 以無線感測網路實現家庭監測系統

## 蘇國和、張峻銘

中國文化大學機械系數位機電碩士班

## 摘要

本研究採用Intel PXA 270 ARM Based嵌入式系統結合無線感測網路,組成低耗電和 低價位的無線網路家庭監測系統。首先在Intel PXA270 開發板上建立一個嵌入式WinCE 系 統,負責網路監控,另外透過 Zigbee 主控制模組及 Zigbee 感測模組收集資料;軟體方 面,分為網際網路端和監測系統兩個部分,在網際網路端,採用SQL server和Web頁面來 開發應用程式,先將資料儲存於資料庫SQL Server中,再透過網際網路來得知感測器監測 的值。嵌入式系統上的程式部分,使用C 語言撰寫CGI,再利用GNU 專門爲ARM 所設計的 Cross Compiler Toolchain,編譯成讓Embedded WinCE 可執行的應用程式。本研究採用 模組化設計,建立即插即用的無線通訊模組,可達到省電低價位的要求,並可整合現有的 無線網路與電力線網路通訊技術,根據使用者監測的習慣,及系統設備間的依賴性與相關 性,設計家庭監測網路策略,達到數位家庭監測的目標。

關鍵字:嵌入式系統、無線感測網路、家庭監測系統、SQL Server、Web Server、Zigbee

# Implementation of Home Monitor System Using Wireless Sensor Network

## Kuo-Ho Su, Jiun-Ming Jang

Graduate Institute of Digital Mechatronic Technology, Chinese Culture University

## Abstract

An energy-saved and low cost wireless home monitor system is developed in this research. It is implemented through the combination of Intel PXA 270 ARM Based embedded system and wireless sensor network. The Intel PXA 270 platform, in which the WinCE system is adopted, is utilized to monitor the network. Furthermore, the Zigbee nodes and gateway are used to gather data. Main software is formed by the internetwork's terminal and monitor system. The SQL and Web servers are adopted to develop the application programs. In the embedded system, the C language is used to program the CGI, then the Cross Compiler Tool chain is utilized to compile the source programs. The proposed architecture possesses the following salient features: module design, plug-and-play wireless components, combination of WSN and power line, new energy-saved and low cost strategy for home monitor system.

Key words: Embedded System, Wireless Sensor Network, Home Monitor System, SQL Server, Web Server, Zigbee

## 一、前言

近年來,電腦產業與網際網路蓬勃發展,網 路已是生活中不可或缺的工具。透過網路做監測 的系統也逐漸興起。各行各業透過網路作監測的 案例,也越來越多。

本研究認爲無線感測網路家庭監測系統應具 有底下的特性:

- 1. 價位低廉
- 2. 操作容易
- 3. 省電
- 4. 即插即用
- 5. 不破壞原來的裝潢與配線

在監測過程中,Server 端常常是PC Based 的 設計方式,但如果在Server 端持續使用PC 來作 網路監控,將會面臨耗電的問題[1-2]。拜嵌入式 系統的蓬勃發展,耗電的問題將得以解決。

本文選用嵌入式系統為控制中樞,其優點有 即時和多工處理能力、集成度高、儲存區保護功 能強、低功率消耗等等,嵌入式系統不但和一般 的PC系統不同,嵌入式系統的功能為單一化、簡 單而且客製化,在體積、成本方面上的要求也較 為嚴謹,嵌入式系統的產品生命週期比一般電腦 系統長,更換率比家用桌上電腦也來的低;嵌入 式系統通常是面向特定應用的,所以設計和開發 必須要根據特定環境和系統的要求,所以適合在 家庭監測網路中作為網路管理與控制應用。嵌入 式系統的硬體和軟體都必須緊密設計,量身打造 產生客製化的產品,並且將環境的特點與客戶之 需求整合成適用的系統。

ZigBee 為無線網路通訊技術,近幾年來成 為大家矚目的焦點[4-6],它是一種低功耗無線傳 輸技術,其特色是網路擴充性強,可透過連結形 成龐大的智慧型網路,適用於工業控制、醫療保 健、家庭自動化等;Zigbee 在2005 年已正式被 納入IEEE804.15.4標準之無線通訊規範,其體 積、耗能、網路通訊節點、傳輸距離及速度等各 項已達到家庭網路控制之需求;目前Zigbee 聯盟 的業者已有數百家,包含了Atmel、Ember、TI、 Freescale 、 STMicroelectronics 、 NXP 、 Mitsubishi、Samsung、Siemens、Schneider、 Honeywell 等大廠;使用Zigbee無線通訊模組不 僅支援廠商多、安裝方便、通訊距離長、抗干擾 能力強、網路組織靈活,結合睡眠模式之功能, 模組工作可長達一年以上;Freescale甚至推出號 稱以硬幣般大小的鹼性電池可使用長達20年之 久。表一列出Zigbee與其他幾種常見的無線通信 協定比較。

特徵 協定	IEEE 802.11b	Bluetooth	ZigBee
電源持續力	hours	days	years
複雜度	Very complex	complex	Simple
傳輸距離	100m	10m	70m ~ 300m
資料傳輸率	11 Mbps	1 Mpbs	250 Kbps

表1 Zigbee與其他協定之比較[3]

## 二、系統架構

本研究提出之家庭監測系統為一套無線感測 器網路感應、採集、上報、儲存、應用。主要特 色有:操作容易、隨插即用、不破壞原來的裝潢 與配線。架構中主要是採用Intel PXA270 嵌入式 系統來開發,並使用WinCE 作業系統上的TinyOS 對內採用無線Zigbee 模組感測。使用者可以透過 機板上的嵌入式系統來取得監測資料,也能透過 Websever從網際網路中取得監測資料,整體架構 如圖一所示。



圖1 軟體架構圖

## 三、系統硬體

本監測系統所使用的嵌入式系統為Intel PXA270 開發板,在開發板上建立一個嵌入式

### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 59-66

WinCE 系統,負責網路監控部分,另外再加入無線感測網路Zigbee模組,負責感測外界資訊。透過Zigbee主控制模組及Zigbee感測模組完成收 集資料,整體硬體如圖二所示。



圖二 硬體架構圖

(一) PXA270開發板:

嵌入式系統採用Intel XSCALEPXA270 CPU, 時脈頻率為520MHz,內部集成了Wireless MMX 指 令集,支援MPEG-1、MPEG-2、MPEG-4、DIVx、XVID、 AVI、WMV9 等格式,可通過軟體昇級支持未來媒 體類型,實現多媒體加速;具有Intel SpeedStep 動態電源管理技術,SpeedStep 技術就是系統需 要多高的時脈,它就調節到多高的頻率,系統不 需要時,就將處理器時脈調節到最低。SpeedStep 技術可以將PXA270 的時脈在26MHz ~624MHz(最高) 之間自由調節,在保證CPU 性能的情況下,有效 降低耗能,記憶體為SDRAM 128Mb、NOR FLASH 64Mb, PXA270 擁有豐富的擴充介面包括 SD/SDIO/MMC、CF/PCMCIA、CMOS/CCD CAMERA、 MS/MSPRO、USB2.0、OTG、IDE、LAN、SIM接口、 KEYBOARD 等。

### (二) Zigbee模組:

Zigbee 是一種家庭區域網路,特別為取代不 斷增加的獨立遙控器而設計。當初建構Zigbee 是 為滿足市場對支援低資料速率、低功耗、安全可 靠的低成本無線網路的需求。為解決這樣的需求,Zigbee 聯盟[7]在IEEE 802.15.4 無線標準 之上開發了標準化的應用軟體。該聯盟與IEEE 密 切合作保證為市場提供一整合完整且可互相操作 的網路。本研究之Zigbee 模組採用MicroChip 公 司 [8] 的 PICDEMZ 開發版修改而成,主要由 PIC18F4620 微控制器與Chipcon CC2430 無線通 信IC 組成。本研究設計二種模組,分別如下: (1) Zigbee 主控制模組:連接開發版,作為控制 發射與接收Zigbee 所有訊號的主控端,其布局如 圖三所示。

(2) Zigbee 感測模組:感測家庭內溫度、濕度、 光源等等,其布局如圖四所示。



圖三 主控制模組布局圖



圖四 感測模組布局圖

## 四、系統軟體

軟體方面,分為網際網路端和監測系統兩 個部分,在網際網路端,採用SQL sever和Web 頁面 來開發其應用程式,先將資料儲存於資 料庫SQL Sever中,再透過Web頁面能夠透過網 際網路來得知感測器監測的值,而嵌入式系統 上的程式部分,使用C 語言撰寫CGI,再利用 GNU 專門爲ARM 所設計的Cross Compiler Toolchain,編譯成讓Embedded WinCE 可執行 的應用程式[9-10],執行此應用程式可讓嵌入 式系統Intel PXA270 代替PC,使其成為一個 嵌入式的監測系統。監測系統流程如圖五。



圖五 監測系統流程圖



Source的嵌入式操作系統,它是由加州大學的 伯利克分校開發出來的,主要應用於無線感測 網路方面。它是基於一種組件(Component-Based)的架構方式,使得能夠快速用於其他 應用。TinvOS的程序採用的是模組化的設計, 所以它的程序核心往往都很小(一般來說核心 的CODE和數據大概在400 Bytes左右),能夠 突破感測器儲存資源少的限制,還能夠讓 TinyOS很有效的運行在感測器網路上並且去 執行相關的管理工作等。 可以把TinyOS看成 是一個可以與感測器進行雙向傳輸的API接 口,它們之間可以做各種通訊。TinyOS在建構 無線感測器網路時,它會有一個基地控制台, 主要是用來控制各個感測器子節點,並聚集和 處理他們所採集到的訊息。TinvOS主要在控制 台發出管理訊息,然後由各個節點通過無線網 路互相傳輸,最後送到同一個目的。如圖六所 示。



圖六 TinyOS網路建構圖

## 五、研究結果

已完成在PC端燒入Zigbee主控制模組、感 測模組的類型、PID和所屬群組,以及在 Windows的監測作業。而Intel PXA270嵌入式 系統開發板則工作於WinCE的環境,其過程與 結果敘述如下。

在Windows 環境下要執行Linux 和寫 Shell必須要透過Cygwin,TinyOS是Linux的OS 軟件之一,所以要執行燒入動作的話必須要在 Linux環境下執行,Cygwin的環境如圖七所示。

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 59-66

ode size of app.o				
ODULE INFORMATION	N =	STATIC (	OVERLAYABLE	
CODE SIZE		18024		
CONSTANT SIZE				
XDATA SIZE		2577	683	
PDATA SIZE				
DATA SIZE				
IDATA SIZE				
NAME OF A DESCRIPTION				
BIT SIZE				
BIT SIZE otal sizes rogram Size: data	- a-9.0	xdata=	 2737 const=8 code=28864	
BIT SIZE otal sizes rogram Size: data ####### compiling	-9.0 y AMI	 xdata= c3App to	 2737 const=0 code=20964 o a antc3 binary #########	
BIT SIZE otal sizes rogram Size: data ####### compiling ####### Program 1	= a=9.0 g ANI hex f	 xdata=: c3App to ile buil	 2737 const=8 code=28064 o a antc3 binary ######### ld/antc3/app.hex fron AGT to ANTc3 node ####	
BIT SIZE otal sizes rogram Size: data ####### compiling ####### Program 1	= a-9.0 y ANI hex f	xdata=2 c3App to ile bui	 2777 Const-0 code-20064 0 a antt3 binary ######## 14/antt3/app.hex from AGT to ANTc3 node #### 	
BIT SIZE total sizes rogram Size: data HHHHHH compiling HHHHHHH Program ) 	= n=9.0 g ANI hex f	xdata= c3App to ile bui	 2737 Const-0 code-20064 o a antc3 binary HIHHHHH 1d/antc3/app.hex from AGT to ANTc3 node #### 	
BIT SIZE total sizes ogram Size: data mmmmmm compiling mmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmmm	= 9 ANI hex f	xdata=2 c3App to ile bui	 2737 const-0 code-28064 o a antc3 binary ######## 1d/antc3/app.hex from ACT to ANTc3 mode ####	
BIT SIZE rogram Size: data HHHHHH compiling HHHHHH Program 1 55D: Erasing flag SD: Erasing flag	a=9.0 g ANI hex f sh flas	xdata=2 c3App to ile bui	 2737 const-0 code-20064 o a antc3 binary ######## Id/antc3/app.hex from AGT to ANTc3 node #### 	
BIT SIZE rogram Size: attal size: attal size: data sitter attal compiling sitter attal attal attal attal sitter attal attal sitter attal attal sitter attal attal sitter attal	a=9.0 g ANI hex f sh flas rogra	xdata=2 c3fipp to ile bui h n OK	 2737 Const-0 code-20064 o a ante3 binary ######## 1d/ante3/app.hmx from AGT to ANTe3 mode #### 	

## 圖七 Cygwin 視窗圖

在進行燒入前需將Zigbee主控制模組與PC使用RS232和USB連接與供應電源,如圖八所示。



## 圖八 Zigbee主控制模組連結圖

連接後開起Cygwin執行燒入動作,輸入指令 make antc3 intall NID=01 GRP=00,如圖九 所示。也就是將Zigbee控制模組的節點ID設為 01並且屬於00這個群組。



## 圖九 紅色框框爲執行燒入指令

完成Zigbee主控制模組燒入動作,接著燒寫 Zigbee感測模組,以光原感測模組為例,先將 光源感測模組的CC2430端拆下,如圖十所示, 再將光源的CC2430裝在Zigbee主控制模組,進 行燒寫指令make antc3 ASO=LIGHT TYPE=3 install NID=08 GRP=00,如圖十所示,將此 感測模組設為結點8且屬於群組00(要與控制 模組為同一群組才可傳輸)。



**圖十 紅色框框為執行燒入指令** 指令兩個參數各代表的意義如下: ASO:感測器選擇,TH:溫濕度,T:單溫度, LIGHT:光,FLUX:流量,BLOOD\_PRESSURE: 血壓,ALTITUDE:海拔高度,HOARE:霍爾, RAIN:雨滴,FIRE:火焰。

TYPE:感測器資料類型號,1:TH溫濕度資料, 2:T溫度,3:LIGHT光,4:FLUX流量,5: BLOOD\_PRESSURE血壓,6:ALTITUDE海拔高度, 7:HOARE霍爾 8:RAIN雨滴 9:FIRE 火焰。 模組全數燒入完成後開啓,機板上有3個LED 燈號紅燈代表電源、藍燈代表傳輸與否、橘燈 代表連接與否,連結成功如圖十一所示。



圖十一 Zigbee主控制模組與Zigbee感測模組 連結圖

完成上述步驟後,在Windows開啓監測程式,

#### 蘇國和、張峻銘:以無線感測網路實現家庭監測系統

#### K. H. Su, J. M. Jang : Implementation of Home Monitor System Using Wireless Sensor Network

即可取得採集的數據和製作圖表,如圖十二、 十三所示。

Abrenetliktie 20		E168
290 FRD	Rest)	
00	89	
HEAR I BITAN	KRRS ONVA	
124 1	5.8 EM	
NUR CO	代表     代表     代表     代表     ののからや、芋牛(22 や 27 年)	
10 BTA	2000-2540 TP4 01-42:39 38 2000-545 TP4 01-42:49 38.1 2000-545 TP4 01-42:49 38.1 2000-545 TP4 01-42:10 38.1 2000-555 TP4 01-42:11 38 2000-555 TP4 01-42:11 38 2000-555 TP4 01-42:11 38	8
(1) NUA	2000/14/8 174 07 44 12 25 2000/54/6 174 03 44 22 2000/54/6 174 03 44 25 2000/54/6 174 03 44 53 2000/54/6 174 03 44 54 2000/54/6 174 03 44 54 200	
(6) #FF/d	-St-SA	
A		
2420 1	2010-05-06 15 57 1.1] 电影映影感 他14学节	

# 圖十二 光源數據採集



圖十三 製成圖表

Intel PXA270嵌入式系統則是在機板上燒入 WinCE程式,如圖十四所示。



## 圖十四 WinCE在嵌入式機板運行

圖十五為嵌入式作業系統WinCE 5.0架構,功 能為有效管理複雜的系統資源,完成行程管 理、處理器調度、儲存管理、設備管理、中斷 處理等作業系統任務。它包含了與硬體相關的 底層驅動軟體、系統內核、設備驅動介面、通 信協定、圖形介面、標準化瀏覽器等軟體模 組;在嵌入式作業系統中建立與無線通訊之間 的連線設定,再與家庭節能設備建立通信協 定,便能以此形成一個多點的網路系統;在使 用者方面,作業系統之設計包含人機介面可讓 使用者瀏覽網路使用狀況、家電使用狀態、電 力消耗功率、電力使用分析、遠端監控畫面以 及家電功能控制等功能;根據各列優勢考量 下,嵌入式系統較適用於家庭自動化網路管理 系統。

本研究提出之家庭監測系統使用嵌入式為控 制中樞,其優點有即時和多工處理能力、集成 度高、儲存區保護功能強、低功率消耗、產品 生命週期比PC長且更換率較低,而在資料蒐集 與傳輸方面,則採用具有低功耗、擴充性強、 可透過連結形成龐大智慧型網路的ZigBee無 線傳輸技術,故可使整個系統達到省電低價位 的要求,並可整合現有的無線網路與電力線網 路通訊技術,並根據使用者監測的習慣,及系 統設備間的依賴性與相關性,設計家庭監測網 路策略,達到數位家庭監測的目標。



## 圖十五 嵌入式系統WinCE的架構[12]

## 六、結論

在無線感測網路實驗監測中,以價格、耗 能與使用介面與網路架構上為設計考量,較能 容易親近於一般家庭生活之中;本文設計採用 嵌入式架構設計來取代PC,透過Web的架構可 以與Internet連繫。並且採用模組化的設計方

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 59-66

式,建立即插即用的無線通訊模組可達到省電 低價位的要求,整合現有的無線網路與電力線 網路通訊技術Zigbee,並根據使用者監測的習 慣,以及系統設備之間的依賴性與相關性,設 計家庭監測網路策略,以達到未來數位家庭監 測之目標。

## 參考文獻

[1] K. P. Wacks, "Utility load management using home automation", *IEEE Trans.on*. *Consumer Electronics*, vol. 37, no. 2, pp. 168 – 174, May 1991.

[2] I. Han, H. S. Park, Y. K. Jeong, and K. R. Park, "An integrated home server for communication, broadcast reception, and home automation", *IEEE Trans. on. Electronics, vol. 52*, no. 1, pp. 104–109, Feb. 2006.

[3] 鄭立,"ZigBee 開發手冊", 全華圖書, pp.21-22, 2008.

[4] C. L. Wu, L. C. Fu, and F. L. Lian, "WLAN location determination in e-home via support

vector classification", *Networking, Sensing and Control, 2004 IEEE International Conference,* vol. 2, pp. 1026 – 1031, 2004.

[5] D. Egan, "The emergence of ZigBee in building automation and industrial control," *Computing & Control Engineering Journal*, pp. 14 – 19, April-May 2005.

[6] X. Yang, and N. H. Vaidya, "A wakeup scheme for sensor networks: achieving balance between energy saving and end-to-end delay", *IEEE Proceedings Real-Time and Embedded Technology and Applications Symposium (RTAS* 2004), pp. 19 – 26, May 2004.

[7] ZigBee Alliance.
http://www.zigbee.org/en/index.asp
[8] MicroChip, http://www.microchip.com
[9] Boa Web Server, http://www.boa.org
[10] ANSI C Library for CGI, http://www.boutell.com/cgic/
[11] TinyOS, http://www.tinyos.net
[12] embfans.com, http://www.embfans.com/

Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 67-72

# 倒單擺系統線性化 MATLAB 誤差分析

## 傅鶴齡、林津生、吳佳隆

中國文化大學數位機電科技研究所

## 摘要

倒單擺在傳統控制理論上,乃是一經典的非穩定系統模式,但在推導倒單擺數 學模型時,為了數學推導上之便利,常會進行線性化之假設。此一假設的之數學模 型,與原有之數學模型之間會有所誤差,致使所得之控制參數在實際應用時,出現 效能降低或耗能變高,甚至超出系統本身的負載之問題。本研究探討其線性化造成 之誤差,其誤差與角度之間的成長關係以PID控制法為例,對於所得的線性化允許 角度進行驗證。

關鍵詞:綫性及非綫性模式、倒單擺、PID控制

# The Inverted Pendulum error analysis With

# MATLAB

## H. L. Fu, C. S. Lin and C. L. Wu

Graduate Institute of Digital Mechatronic Technology, Chinese Culture University

## Abstract

Invert pendulum system is a classical model in the traditional control theory. In order to facilitate the mathematical analysis, linear hypothesis often is used in the derivation of inverted pendulum mathematical model. But the hypothesis will create the error between linear with original non-linear mathematical model and result in performance decreasing. The discussion of this article obtains the specific quantitative data to provide the weight of abnormal response factors by comparing the models. This article focused on finding the relation between control error and the linear angle zero, by comparing and using PID control method to verify the estimated max linear angle zero range and the tolerance of the simplified model.

Keywords: Linear and nonlinear models, Inverted Pendulum · PID control method

## 一、前言

現今的科技發展趨勢,將整個日常生活

的一切,越來越趨向於智慧化、自動化,而欲 達成此目的最基本的就是「控制」的課題。也 因此,各式各樣的控制理論,不斷的被發展提
#### 傅鶴齡等人:倒單擺系統線性化 MATLAB H. L. Fu et al.: The Inverted Pendulum error analysis With MATLAB

出,從最早的基本控制率,PID控制理論,到 LQG、LOR,再到最近流行的:模糊控制、類神 經系統、專家系統···等。

本論文將重點放在「線性化限度」上, 對於推導數學模型中常使用的線性化假設條件sin  $\theta = \theta$ ,其線性化允許角度  $\theta$  對於系統控制上造成的誤差,進行研究希望可找出其隨口變化之趨勢,以供後人進行相關研究時,可以 直接參考使用。

而在所選用的系統模型上,本文則是採 用倒單擺系統,因其在傳統控制理論上,是一 極為經典的非穩定系統範例,常被用於驗證各 種控制理論的可行性及其控制效率。且倒單擺 系統的運動模式,亦是非線性現象,因此使用 倒單擺系統為模型來進行研究。

## 二、文獻探討

倒單擺一直以來,在於控制這門學科上 都是一個經典的例子。不論是傳統控制、極點 零點補償、PID控制,乃至於現在的類神經網 路或人工智慧專家系統,皆對於倒單擺系統的 控制做出許多相關研究。甚至在 1995 年的時 候 Kajita 跟 Tani 更對於兩段式擺臂的倒單擺, 進行控制上的研究,透過 Lagrange 方程式及 Polar Corrdinate 轉換等方式,成功的達到使其 穩定的目標。

而國內在 2003 年時,使用 Lagrange 方程 式[6]來推演倒單擺系統之數學模型。並在 -90°~+90°間找出控制強度的 24 個週期變 化,使其控制器可以在不改變系統之前提下進 行大角度控制。事實上,在於大角度的控制 上,我們所設計的控制器也可以達到良好的控 制效果。

另外,對於倒單擺系統中的車體部分之 定位,因傳統控制設計上,車體定位常易出現 誤差的狀況,也使用了現下時行的類神經網路 控制及模糊控制理論,進行改善。[7.8]

三、模擬分析

(一)穩定性分析

關於系統的條件參數,如下所列:

m=0.15 l=0.314 M=1.3+3.6e-4/(0.04^2) I=7.38e-8 g=9.80665 b=0.07 c=20 ,而倒單 擺系統於0(上舉狀態)的系統受力穩定性分 析如圖3。





#### 圖 3 系統 0° 度時之根軌跡圖及時間響應圖

由其根軌跡圖,系統之極點座落於虛軸 右方,且配合時間響應圖可以得知系統確實處 於非穩定狀態。且倒單擺車體內部馬達,其轉 移函數為:

Rpm(s)	0.33398
Volt(s)	$-\frac{1}{0.00542s+0.18989}$
馬達	之輸出 $I = 0.0098 Nt - m^2$ ,車輪
半徑為0.0	3 <i>m</i> ,故其轉移函數可化為:

 $\frac{F(s)}{r} = \frac{0.09819s}{r}$ 

 $Volt(s) = 0.02875s^2 + 1.007s$ 

則此倒單擺系統,其受馬達輸入電壓影 響之穩定狀況如下:



#### 華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 67-72



圖 4

系統之兩個極點座落於近虛軸之右半平 面,且根據其根軌跡圖之走勢,可確認系統於 一特定的 Control Gain 範圍之內可趨向穩定。

(二)線性化假設允許角度初步判定





圖 5 中,上半圖之藍色線為 sin θ 之函數 値,綠色線為 θ 之徑度量値。下半圖則是 sin θ 於線性化後造成之誤差百分比圖,便於 進行線性化角度允許値的範圍估計。其數學表 示式如下:

$$\frac{\left|\sin\theta - \left(\frac{\theta}{180^{\circ}} \times \pi\right)\right|}{\sin\theta} \times 100\%$$

 $\sin\theta$ 

根據此比較圖可知,只進行單次sin θ線 性化動作所造成之誤差度,若欲控制在 5%以 下的話,最大允許角度就必須小於20°。而因 系統模型推導過程中進行線性化動作不只一 處,且於線性化項前多帶有其他係數,誤差成 長的比例經過整個系統累積之後必定會再放 大,實際進行線性化動作的最大允許角度範圍 必定得進行下修。

因此我們暫時先將允許範圍往下設定於 -15°~+15°之間,而經過系統誤差累積之後 的實際允許範圍,在加上控制器進行全系統模 擬時,會再進行更爲精確的修正。

(三)控制器設計

先將整個角度區域區分如圖 3-4 所示



#### 圖 6 控制角度分區圖

I區主要負責動作為擺臂之上甩動作,較 為單純,直接提供馬達控制係數 Kp 即可。而 II 區已近入我們系統的角度感測器工作範圍 -90°~+90°,其動作除了將擺臂向上甩動 外,還需注意到進入 III 區時的速度問題,以 発速度過快造成擺臂動量過大,致使達到穩定 之時間變長。第 III 區的工作,乃是進行細部 調整,確保在控制角度 $\theta_c$ 的範圍內,擺臂可 以快速的達到0°穩定。在控制器的設計上, 我們以 PID 控制為基礎,其控制器的轉換方程 式可表為:

$$K_p + \frac{K_i}{s} + K_d s$$

但考慮到若是控制器分區操作,那角度 感測器實際上是隨時運作的,而將擺臂向上甩 動所需克服的力,大體上可視為圖7所示。

#### 傅鶴齡等人:倒單擺系統線性化 MATLAB H. L. Fu et al.: The Inverted Pendulum error analysis With MATLAB



#### 圖 7 擺臂受力示意圖

其中 F2 為其質心所受之重力,此為定 質。而 F1 則是由重力所造成向0°軸外偏移之 力,此力會隨角度變小而減小。

所以我們將 PID 控制器的控制參數作以下調整:

$$K'_{p} = A_{1} \sin \theta \times K_{p}$$
$$K'_{i} = A_{2} \sin \theta \times K_{i}$$
$$K'_{d} = A_{3} \sin \theta \times K_{d}$$

此處的三角函數運算,是由角度感測器 偵測値後直接進行運算,新的的控制參數在進 入系統控制迴圈時僅為一純數値,對於最初線 性化假設並不影響。

(四)控制器模擬驗證



圖 8 系統12°未控制前之跟軌跡圖及時間響 應圖 由圖 9 可確定系統原本在12°時,確實



圖 9 透過 PID 控制後跟軌跡圖及時間響應圖

peak\_time=0.1700
settling\_time =1.0300

max\_overshoot=0.2746

B Figure ) Be bit Dev bant Data Dentry Mater Bala D ge Black b (B, G, C) Se (C) D D (C)



## 圖 10 透過參數調整後 PID 控制之跟軌跡圖及 時間響應圖

peak_ti	me = 0.1	600	max_overshoot =0.4720
settling	_time =0	0.7400	
P=40	I=10	D=20	

由圖 9 及圖 10 可以確認,經過控制器的 控制後,倒單擺系統確實可以達到穩定狀態的 目標。而藉由兩圖之比較可以發現,經過參數 修正後的 PID 控制器,在 overshoot 量會被放 大,但相對的在 settling time 上可以得到更好的 效果,因此在系統承受度可以允許的狀況下, 進行參數修正可以達到提升穩定效果的目的。

## 四、結論與延伸

(1)線性化假設角度允許範圍

#### Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 67-72

在相同控制參數設定下,經過比較後, 我們得到線性化對於整個控制後系統 settling time 造成的誤差趨勢圖。如圖 11。

其計算是為:未線性化 settling time - 線 性化 settling time/線性化 settling time(另外要加 Bode 說明,以及從 Gm 思考允許角度範圍)。



圖 11 線性化假設對控制後系統造成之誤差趨 勢圖

雖於圖上看來,13°內誤差度依然極 小,但由於模擬本身與實際現實系統或多或少 會有些差異度,因此我們較為謹慎的取12°為 我們所設定的範圍。

(2)PID 係數設定

在限定 max overshoot 量不超過0.5的條件 下,得到較爲適當之控制參數爲 Kp=45、 Ki=10、Kd=30。其對於系統穩定性之影響如下 圖 12 所示, peak\_time = 0.1590、max\_overshoot =0.4890、settling\_time =0.7300:





## 五、參考文獻

- M. Chinchilla, S. Arnaltes and J. C. Burgos, "Control of Permanent-
- [2] Bernard Friedland, "Control System Design", McGraw-hill Company,1987
- [3] Goldstein, H., "Classical Mechanics ", Addision-Wesley Publishing Co.,Reading MA,1953
- [4] Design and Comparison of Stabilizing Controller for Two-link Inverted Pendulum", UIN-GIN LAI,NCKU,1993
- [5] U.S. Geological Survey Earthquake Hazards Program
- [6] Yaw-Dong Shih, Yi-Yan Chen, "The Stabilizing Dynamic System of Single Inverted Pendulum by Applying Vertical Forces", Tatung University, 2003
- [7] Chung-Chun Kung, Jui-Yiao Su "Fuzzy Sliding Mode Controller Design with Fuzzy Sliding Mode Observer", Tatung University, 1999
- [8] Wu Shin Jen, Zeng Guo Zhong "Upright and Position Control for Inverted-Pendulum System", Dayeh University, 2005
- [9] Using Matlab, Version 5, The Math Works Inc. 1999.
- [10] Using Simulink ,Version 3, The Math Works Inc. 1999.
- [11] Writing S-Function, Version 4, The Math Works Inc. 2000.
- [12] H. Osinga and J. Hauser, "On Geometry of Optimal Control: the Inverted Pendulum Example," Proc. of American Control Conference, pp. 25-27, 2001.

## 傅鶴齡等人:倒單擺系統線性化 MATLAB H. L. Fu et al.: The Inverted Pendulum error analysis With MATLAB

## 鋰電池充電剩餘時間的三段式模型

#### 趙奕昕、翁志祁

中國文化大學電機工程學系

#### 摘要

本研究是利用三個不同的次模型,來描述鋰離子電池充電時的三個階段,在不同的電 壓時,所需的剩餘充電時間。這三段曲線各有不同的特性,第一段是充電初期,定電流充 電會使電壓在短時間內急遽上升,一如電容充電的初期,相對於電壓的變量,剩餘充電時 間只會緩慢減少,此段是由二次多項式來描述。第二段是充電中期,定電流充電只能使電 壓中度上升,故所需充電時間也會中度的減少,此段乃由二次高斯函數來模擬。曲線的第 三段是充電的末期,此時,由於充電電流快速下降,電壓只能緩步上升,所以剩餘充電時 間會快速減少,故充電的末段乃由二次自然指數函數來描述。雖然我們研究的兩個樣本, 是來自不同的製造商,但是意外的發現它們在分割三段模型的結合點的電壓,卻是相同, 分別是 11700mV 與 12455mV,這點提高了本模型對類似電池組的通用性。結合三段模型 所得到的曲線,與原來的樣本做比較,我們發現模型與樣本非常相近:在相同充電電壓下, 所需充電時間的最大誤差樣本一為 1.36%、樣本二為 2.64%;而平均誤差在樣本一、樣本 二分別為 0.39%、0.71%。在相同充電剩餘時間之下,充電電壓的最大誤差樣本一為 16.15%、樣本二為 2.80%。本模型的表現,對於使用者或電池組製造商,要預測還要多少 時間可以完成充電,提供了一個準確且有效的模型。

關鍵詞: 三段式模型、充電剩餘時間、二次多項式、二次高斯函數、二次自然指數函 數

## **Tri-Section Model for Describing Remaining Charge Time of a Lithium-Ion Battery**

#### Y.S. Chao and C. C. Weng

Department of Electrical Engineering, Chinese Culture University

#### Abstract

This research uses three different sub-models to describe three sections of remaining charge time of a Lithium-ion battery under various voltages. Three sections of the charge curve each has its own characteristics. In the first section, at its initial charge period, with a constant charge current, like the charge of capacitor, the voltage rises rampantly. In comparison with the change of battery voltage, the charge remaining time drops slowly. This section is described by a second order polynomial. The second section is the middle stage of charging. Still with the constant charge current, the voltage is increased mildly. The charge remaining time also drops mildly. This section is simulated by a second order Gaussian. The last section of charging, with deceasing charge current, the voltage can only rise slowly. Therefore, the remaining time drop 趙奕昕、翁志祁:鋰電池充電剩餘時間的三段式模型

Y.S. Chao and C. C. Weng : Tri-Section Model for Describing Remaining Charge Time of a Lithium-Ion

Battery

quickly. Although two sample data come from different manufacturers, surprisingly, the combine points for both samples are the same. They are 11700 mV and 12455 mV. This feature greatly increases the versatility of our model to similar battery packs. After combing these three sub-models and comparing with the original data, we found that their curves are very close for both samples: with the same charge voltage, the maximum remaining charge time error is less than 1.36% for sample 1 and 2.64% for sample 2; and with the same remaining charge time, their maximum voltage error is less than 16.15% for sample 1 and 2.80% for sample 2. The average difference from sample 1 is 0.39% and from sample 2 is 0.71%. The performance of our model provides users or battery pack manufacturers an accurate and effective way to predict the remaining charge time under various voltages.

# Key Words : Tri-Section Model Remaining Charge Time second order polynomial, second order Gaussian function, second order Exponential function

## 一、研究目的

鋰離子電池是一種二次電池,它可以供多次 充放電,充電過飽對電池壽命都會有影響。而每 次充電所需時間,則可因不同的充電條件而改 變,但是一般而言,每個電池組製造商都會有某 些固定的充電條件1。至於在某特定的充電條件 下,其充電過程中,還需多少時間才可以充滿電, 則鮮能提供準確的預測2。為了提供使用者或電池 組製造商一個有效的解決方案,以預測充電到什 麼電壓時,還需多少時間才可以把電池組充滿, 我們需要建立一個準確的模型來描述鋰電池組在 充電時的剩餘充電時間與電壓之間關係的曲線, 由此即可推算在充電到某電壓時,還需多少時間 完成充電 3,4,5。

#### 二、研究原理與方法

在觀察兩個電池充電樣本時,我們發現充電 的過程可以分成三個階段,它們分別是充電初 期、充電中期和充電末期。充電初期定電流充電, 一如電容充電的初期,會在短時間內使電池電壓 急遽上升,相對於電池電壓的改變量,剩餘充電 時間只會緩慢減少;充電中期也是定電流充電, 其充電電壓不再快速上升,而是中度上升,所以 剩餘充電時間也中度的減少;充電末期因為充電 電流快速下降,使得充電電壓只能緩慢上升,所 以剩餘充電時間就會變得快速減少。所以我們決 定將曲線分為三段來模擬,曲線縱軸為剩餘時 間,以秒為單位,曲線橫軸為電壓,以毫伏特(mV) 為單位,曲線由左而右,我們依序將其稱為前段、 中段和後段,而我們的模擬則依前段、後段和中 段的順序進行,最後再將這三段結合為一個模型。

在前段,我們利用樣本電壓和樣本剩餘時間 來模擬剩餘時間的曲線,而該段樣本電壓的取樣 條件我們設為樣本剩餘時間大於7500秒時和樣本 電壓差與樣本剩餘時間差之比值必須大於等於 1,由於樣本中前段曲線與開口向左的拋物線相 似,所以,我們用二次多項式來模擬前段曲線。 在此條件下我們將取樣的樣本電壓和其對應的樣 本剩餘時間去做二次多項式的模擬,其所得到的 結果是最吻合我們的樣本曲線。

在後段,我們利用樣本電流和樣本剩餘時間 來模擬剩餘時間的曲線,而該段樣本電流的取樣 條件我們設為樣本電壓大於等於 12435 毫伏特下 對應的樣本電流,因為樣本中的後段曲線與自然 指數下降時的曲線相似,所以,我們用二次自然 指數來模擬後段曲線。在此條件下我們將取樣的 樣本電流和其對應的樣本剩餘時間去做二次自然

華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 73-82 指數函數的模擬,其所得到的結果是最吻合我們 的樣本曲線。

在中段,我們利用樣本電壓和樣本剩餘時間 來模擬剩餘時間的曲線,而該段樣本電壓的取樣 條件我們設為將前段和後段模擬過的樣本排除後 所剩下還沒模擬過的樣本通通設為中段,而這個 中段在模擬時還必須往前和往後分別加入 5 筆樣 本電壓和其對應的樣本剩餘時間,因為從樣本 中,中段曲線略由兩個開口相反的拋物線所組合 而成的,即曲線中有兩個轉折點,而用一次高斯 函數僅能模擬出一個轉折的曲線,所以,我們將 中段曲線用二次高斯函數來模擬。在此條件下我 們取樣的樣本電壓和其對應的樣本剩餘時間去做 二次高斯函數的模擬,其所得到的結果是最吻合 我們的樣本曲線。

在三段結合的部分,我們將得到的前段、中 段和後段模擬出來的剩餘時間的公式做結合,其 結合條件我們設為在樣本電壓小於等於 11700 毫 伏特時將樣本電壓代入前段的模擬公式所得到的 剩餘時間、在樣本電壓介於 11700 和 12455 毫伏 特之間時將樣本電壓代入中段的模擬公式所得到 的剩餘時間和樣本電壓大於等於 12455 毫伏特時 將樣本電流代入後段的模擬公式所得到的剩餘時 間,而這些剩餘時間的集合即是我們在樣本電壓 和樣本電流下所模擬的剩餘時間。

我們將充電初期和充電中期的結合點設為電 壓為 11700 毫伏特、充電中期和充電後期的結合 點設為 12455 毫伏特,這是我們對鋰電池充電所 觀察到的結果,我們在結合曲線時還要求不能讓 曲線產生跳躍的現象,而曲線跳躍現象是指在結 合點沒有取好的情況下,造成結合點附近的資料 點忽高或忽低。所以,我們為了避免曲線有跳躍 的現象,將結合點取於11700毫伏特、12455毫伏 特。

## 三、研究樣本之充電行為

樣本一:

第一個樣本是 Samsung SDI 公司生產的鋰 電池,每個電池容量為2600 mAh,其組態為3S2P (即3個串聯、2個並聯),此樣本是在電池溫度為 攝氏 26 度開始充電,充電完成時電池溫度是攝氏 34 度。

我們將樣本一的樣本電壓和樣本充電剩餘時 間繪製成圖1。



圖1. 是樣本一充電時電壓跟充電剩餘時間的關係 圖,橫軸是電壓(毫伏特),縱軸是充電剩餘時 間 (秒), 其充電從 10467 mV 開始充至 12585 mV 結束。

我們利用樣本一的樣本電壓和樣本剩餘時間 來模擬充電初期剩餘時間的曲線,而充電初期樣 本電壓的取樣條件我們設為樣本剩餘時間大於 7500 秒時和樣本電壓差與樣本剩餘時間差之比值 必須大於等於1,在此條件下我們將取樣的樣本電 壓和其對應的樣本剩餘時間去做二次多項式的模 擬,其模擬公式結果為公式(1)。

 $R_t(V) = -0.0001526 \times V^2 + 3.218 \times V - 8962 \quad (1)$ 

在公式(1)中 Rt(V) 是指在該樣本電壓下剩 餘的充電時間 (Remain Time),單位是秒。V 是 指樣本電壓 (毫伏特)。

我們將充電初期的樣本電壓代入公式(1)

趙奕昕、翁志祁:鋰電池充電剩餘時間的三段式模型

Y.S. Chao and C. C. Weng: Tri-Section Model for Describing Remaining Charge Time of a Lithium-Ion

中,即可得到在該樣本電壓下之充電剩餘時間, 再將所得到的充電剩餘時間與充電初期的樣本電 壓繪製成圖 2。



#### 圖 2. 是樣本一充電初期的電壓與模擬的充電剩 餘時間的關係圖。

充電初期模擬完後,接下來先模擬充電末 期,我們利用樣本一的樣本電流和樣本剩餘時間 來模擬剩餘時間的曲線,而充電末期樣本電流的 取樣條件我們設為樣本電壓大於等於12435毫伏 特下對應的樣本電流,在此條件下我們將取樣的 樣本電流和其對應的樣本剩餘時間去做二次自然 指數函數的模擬,其模擬公式結果為公式(2)。

 $R_t(I) = 2518 \times e^{0.0001618 \times I} - 4237 \times e^{-0.002126 \times I}$ (2)

在公式(2)中 Rt (I) 是指在該樣本電流下剩 餘的充電時間 (Remain Time),單位是秒。 I 是 指樣本電流 ( 毫安培 )。

我們將充電末期的樣本電流代入公式(2) 中,即可得到在該樣本電流下之充電剩餘時間, 再將所得到的充電剩餘時間與



#### 圖 3. 是樣本一充電末期充電電壓與模擬的充電 剩餘時間的關係圖。

等充電初期和末期模擬完後,再來模擬充電 中期,我們利用樣本一的樣本電壓和樣本剩餘時 間來模擬剩餘時間的曲線,而充電中期樣本電壓 的取樣條件我們設為將充電初期和充電末期模擬 過的樣本排除後所剩下還沒模擬過的樣本通通設 為充電中期的數據,而這個充電中期的數據在模 擬時還必須往前和往後分別加入5筆樣本電壓和 其對應的樣本剩餘時間,在此條件下我們取樣的 樣本電壓和其對應的樣本剩餘時間去做二次高斯 函數的模擬,其模擬公式結果爲公式(3)。

 $R_t(V) = -709.4 \times e^{-(\frac{v-12150}{192.3})^2} + 7848 \times e^{-(\frac{v-11540}{1176})^2}$ (3)

在公式(3)中 Rt (V) 是指在該樣本電壓下 剩餘的充電時間 (Remain Time),單位是秒。 V 是指樣本電壓 (毫伏特)。

我們將充電中期的樣本電壓代入公式(3) 中,即可得到在該樣本電壓下之充電剩餘時間, 再將所得到的充電剩餘時間與充電中期的樣本電 壓繪製成圖 4。

#### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 73-82



#### 圖 4. 是樣本一充電中期充電電壓與模擬的充電 剩餘時間的關係圖。

充電初期、中期和末期模擬完後,我們需要 將它們模擬出來充電剩餘時間的公式做結合,其 結合條件我們設為在樣本電壓小於等於11700毫 伏特時將樣本電壓代入充電初期的模擬公式所得 到的剩餘時間、在樣本電壓介於11700和12455 毫伏特之間時將樣本電壓代入充電中期的模擬公 式所得到的剩餘時間和樣本電壓大於等於12455 毫伏特時將樣本電流代入充電末期的模擬公式所 得到的剩餘時間,而這些剩餘時間的集合即是我 們在樣本電壓和樣本電流下所模擬的剩餘時間。

我們將得到的充電剩餘時間的集合和充電電 壓繪製成圖 5。



# 圖 5. 是樣本一充電電壓與三段模擬的充電剩餘時間的關係圖。

最後,我們將樣本一與模型繪製在圖 6 上, 我們發現兩個曲線是非常吻合的。我們在樣本電 壓固定的情況下,計算樣本一與其模型的充電剩 餘時間差,在樣本電壓為 12584 毫伏特時其誤差 最大,其最大誤差百分比為 1.36%,誤差了 109 秒; 而在相同的充電剩餘時間的情況下,計算樣本一 與其模型的充電電壓差,在充電剩餘時間為 7700 秒時其誤差最大,其最大誤差百分比為 16.15%, 誤差了 342 毫伏特



圖 6. 是樣本一與模型曲線圖。

(\_\_)

樣本二:

第二個樣本是 SONY 公司生產的鋰電池,每 個電池容量為 2600 mAh,其組態為 3S2P (即 3 個 串聯、2 個並聯),此樣本是在電池溫度為攝氏 27 度開始充電,充電完成時電池溫度是攝氏 34 度。

我們將樣本二的樣本電壓和樣本充電剩餘時 間繪製成圖 7。



圖7. 是樣本二充電時電壓跟充電剩餘時間的關係 圖,橫軸是電壓 (毫伏特 ),縱軸是充電剩餘時 間 (秒 ),其充電從 10688 mV 開始充至 12581 mV 結束。

我們利用樣本二的樣本電壓和樣本剩餘時間

Y.S. Chao and C. C. Weng : Tri-Section Model for Describing Remaining Charge Time of a Lithium-Ion Battery

來模擬充電初期剩餘時間的曲線,而充電初期樣 本電壓的取樣條件我們設為樣本剩餘時間大於 7500秒時和樣本電壓差與樣本剩餘時間差之比値 必須大於等於1,在此條件下我們將取樣的樣本電 壓和其對應的樣本剩餘時間去做二次多項式的模 擬,其模擬公式結果爲公式(4)。

 $R_t(V) = -0.0006385 \times V^2 + 13.71 \times V - 65890 \quad (4)$ 

在公式(4)中 Rt(V) 是指在該樣本電壓下剩 餘的充電時間 (Remain Time),單位是秒。V 是 指樣本電壓 (毫伏特)。

我們將充電初期的樣本電壓代入公式(4) 中,即可得到在該樣本電壓下之充電剩餘時間, 再將所得到的充電剩餘時間與充電初期的樣本電 壓繪製成圖 8。



#### 圖 8. 是樣本二充電初期的電壓與模擬的充電剩 餘時間的關係圖。

充電初期模擬完後,接下來先模擬充電末 期,我們利用樣本二的樣本電流和樣本剩餘時間 來模擬剩餘時間的曲線,而充電末期樣本電流的 取樣條件我們設為樣本電壓大於等於12435毫伏 特下對應的樣本電流,在此條件下我們將取樣的 樣本電流和其對應的樣本剩餘時間去做二次自然 指數函數的模擬,其模擬公式結果為公式(5)。

$$R_t(I) = 2109 \times e^{0.0002119 \times I} - 3765 \times e^{-0.00231 \times I}$$
(5)

在公式(5)中 Rt (I) 是指在該樣本電流下剩 餘的充電時間 (Remain Time),單位是秒。 I 是 指樣本電流 ( 毫安培 )。 我們將充電末期的樣本電流代入公式(5) 中,即可得到在該樣本電流下之充電剩餘時間, 再將所得到的充電剩餘時間與充電末期的樣本電 流所對應到的樣本電壓繪製成圖 9。



#### 圖 9. 是樣本二充電末期充電電壓與模擬的充電 剩餘時間的關係圖。

等充電初期和末期模擬完後,再來模擬充電 中期,我們利用樣本二的樣本電壓和樣本剩餘時 間來模擬剩餘時間的曲線,而充電中期樣本電壓 的取樣條件我們設為將充電初期和充電末期模擬 過的樣本排除後所剩下還沒模擬過的樣本通通設 為充電中期的數據,而這個充電中期的數據在模 擬時還必須往前和往後分別加入5筆樣本電壓和 其對應的樣本剩餘時間,在此條件下我們取樣的 樣本電壓和其對應的樣本剩餘時間去做二次高斯 函數的模擬,其模擬公式結果爲公式(6)。

 $R_{t}(V) = 2.818 \times 10^{14} \times e^{-(\frac{v-10320}{162.5})^{2}} + 7516 \times e^{-(\frac{v-11390}{1312})^{2}}$ (6)

在公式(6)中 Rt (V) 是指在該樣本電壓下 剩餘的充電時間 (Remain Time),單位是秒。 V 是指樣本電壓 ( 毫伏特 )。

我們將充電中期的樣本電壓代入公式(6) 中,即可得到在該樣本電壓下之充電剩餘時間, 再將所得到的充電剩餘時間與充電中期的樣本電 壓繪製成圖 10。

#### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 73-82



#### 圖 10. 是樣本二充電中期充電電壓與模擬的充電 剩餘時間的關係圖。

充電初期、中期和末期模擬完後,我們需要 將它們模擬出來充電剩餘時間的公式做結合,其 結合條件我們設為在樣本電壓小於等於11700毫 伏特時將樣本電壓代入充電初期的模擬公式所得 到的剩餘時間、在樣本電壓介於11700和12455 毫伏特之間時將樣本電壓代入充電中期的模擬公 式所得到的剩餘時間和樣本電壓大於等於12455 毫伏特時將樣本電流代入充電末期的模擬公式所 得到的剩餘時間,而這些剩餘時間的集合即是我 們在樣本電壓和樣本電流下所模擬的剩餘時間。

我們將得到的充電剩餘時間的集合和充電電 壓繪製成圖 11。



圖 11. 是樣本二充電電壓與三段模擬的充電剩餘時間的關係圖。

最後,我們將樣本二與模型繪製在圖 12 上,我們發現兩個曲線是非常吻合的。我們在樣 本電壓固定的情況下,計算樣本二與其模型的充 電剩餘時間差,在樣本電壓為 12414 毫伏特時其 誤差最大,其最大誤差百分比為 2.64%,誤差了 203 秒;而在相同的充電剩餘時間的情況下,計算 樣本二與其模型的充電電壓差,在充電剩餘時間 為 6950 秒時其誤差最大,其最大誤差百分比為 2.80%,誤差了 53 毫伏特。



#### 圖 12. 是樣本二與模型曲線圖。

(三)模型之通式與係數:

綜合樣本一、樣本二的模型,我們得到了三 段的通式,分別是前段、中段和後段的通式,如 公式(7)、(8)、(9),我們將兩個樣本之係數整理 成一個表格,如表 1,方便我們參考、比較。 前段通式:

$$R_t(V) = A \times V^2 + B \times V + C \tag{7}$$

中段通式:

$$R_{t}(V) = D \times e^{-(\frac{v-E}{F})^{2}} + G \times e^{-(\frac{v-H}{J})^{2}}$$
(8)

後段通式:

$$R_{t}(I) = K \times e^{L \times I} + M \times e^{N \times I}$$
<sup>(9)</sup>

利用我們的原理再搭配曲線匹配軟體,我們 可以得到表1中的係數。

表 1.模型中, 樣本一、樣本二之係數。

係數	樣本一	樣本二
А	-0.0001526	-0.0006385
В	3.218	13.71
С	-8962	-65890
D	-709.4	281800000000000
Е	12150	10320

趙奕昕、翁志祁:鋰電池充電剩餘時間的三段式模型

Y.S. Chao and C. C. Weng : Tri-Section Model for Describing Remaining Charge Time of a Lithium-Ion Battery

F	192.3	162.5
G	7848	7516
Н	11540	11390
J	1176	1312
K	2518	2109
L	0.0001618	0.0002119
М	-4237	- 3765
N	-0.002126	-0.00231

(四)

結果:

由圖 5 和圖 11 三段結合後的曲線我們可以看 出充電初期在定電流充電之下,充電電壓急遽上 升,使得剩餘充電時間緩慢減少。充電中期也在 定電流充電之下,充電電壓中度上升,使得剩餘 充電時間也中度的減少。充電末期充電電流急遽 下降,使得充電電壓緩慢上升,而剩餘充電時間 快速減少。

我們在模擬時我們要求用最低的次方數、最 少的係數來完成我們的模型,目的是希望盡量符 合曲線的特性,當然越高的次方數其模擬效果最 好、誤差最小,但其已失去了我們曲線的特性, 其不適合我們討論與分析,不符合我們模擬的目 的;而次方數也不能過低,其也無法模擬曲線該 有的特性。

我們將三段曲線使用不同的次方數、不同函 數在多次的模擬與搭配下,最後,我們找出最適 合的模型,即是前段使用二次多項式函數、中段 使用二次高斯函數和後段使用二次自然指數函數 來模擬。

由圖6和圖12我們可以看出樣本與模型是相 當吻合的。樣本一與其模型的充電剩餘時間之最 大誤差在樣本電壓為12584 毫伏特時其誤差最 大,其最大誤差百分比為1.36%,誤差了109秒; 而充電電壓最大誤差在充電剩餘時間為7700秒時 其誤差最大,其最大誤差百分比為16.15%,誤差 了342 毫伏特。樣本二與其模型的充電剩餘時間 之最大誤差在樣本電壓為12414 毫伏特時其誤差 、最大,其最大誤差百分比為 2.64%,誤差了 203 秒; 而充電電壓最大誤差在充電剩餘時間為 6950 秒時 其誤差最大,其最大誤差百分比為 2.80%,誤差了 53 毫伏特。另外,樣本與模型充電剩餘時間的平 均誤差值:樣本一、樣本二分別為 0.39%(31 秒)、 0.71%(55 秒)。

我們由模擬中證實了充電行為的三個階段, 跟我們所觀察到的充電行為是相吻合的,符合我 們的推斷。

#### 四、結論

我們知道充電有三個不同的充電特性,根據 不同的特性我們用不同曲線去模擬,兩個樣本其 充電剩餘時間平均誤差百分比皆小於0.7%,誤差 很小。

本研究中我們所模擬的來自不同製造商的兩 個樣本,都是在常溫下,都是 3S2P,且電池容量 均為 2600 mAh 的電池,雖然本模型所得到的結果 幾乎與原樣本幾乎完全吻合,但是因為電池在低 溫或高溫時,會有非常不同的特性,所以,未來 我們將著重於研究不同溫度之下,電池充電的特 性。另外,我們也希望將不同串聯與並聯的組合, 以及不同電池容量的差異也納入我們的模型中。 所以,我們希望找出一個適當的模型以描述任何 溫度下、任何電池容量和任何串、並聯的電池組。

## 五、參考文獻

- [1] Che-Chi Weng, "A Gaussian-Polynomial Approximation Model for the Discharge Behavior of a Lithium-Ion Battery," Hua Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University. Vol. 19, pp. 65-72. 2005
- [2] Boyd Carter, James Matsumoto, Alonzo Prater, and Dennis Smith, "Lithium Ion Battery Performance and Charge Control", IECEC 96. Proceedings of the 31<sup>st</sup> Intersociety, Vol. 1, 11-16, pp. 363-368, 1996
- [3] Joseph A. Carcone, "Performance of Lithium-Ion Battery Systems", WESCON 94, pp. 242-248, Sept 1994.
- [4] L. Bowen, R. Zarr and S. Denton, "A Microcontroller Controller Battery Fuel Gauge

華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 73-82

and Charger," pp 179-184. 1994.

[5] S. Megahed and W. Ebner, "Lithium-ion battery for electronic application," Journal of Power Sources, vol. 54, pp. 155-162. 1995.

作者簡介:

趙奕昕 (Chao, Yi-Shin)

作者目前就讀於中國文化大學電機工程學系三年

級,研究興趣是微處理機應用。

翁志祁 (Weng, Che-Chi)

作者於 1983 年由中國文化大學電機工程學系畢

業,1988 年取得美國德州大學電機工程碩士學

位,1993 年獲得美國新墨西哥州州立大學電機及

電腦工程博士學位。之後,隨即返回母校中國文

化大學任教,擔任電機工程學系專任副教授。

作者主要的研究領域包括:快取記憶體,微處理 機及應用,微控制器系統設計,計算機結構,類 神經網路以及多重處理器系統

#### 趙奕昕、翁志祁: 鋰電池充電剩餘時間的三段式模型 Y.S. Chao and C. C. Weng: Tri-Section Model for Describing Remaining Charge Time of a Lithium-Ion Battery

# 隨意式無線網路效能之探討

## 劉仲鑫、張勝翔

中國文化大學資訊科學系

#### 摘要

隨義式無線網路是指由一群可隨意移動之行動站台所組成,且不需要經由中控台戶或 是預先設置好的基礎架構即可運作的行動特殊網。在這樣的一個行動特殊網路中,傳輸資 料的路徑往往是由多節點共同組成,而繞境演算法則必須面對站台能隨意移動的能力以及 無線傳輸上頻寬的限制。目前已有多種針對隨意式無線網路所提出來的繞徑演算法。而近 年來這方面的研究有朝互動、隨選式繞境演算法發展的趨勢。本文分別提出目前所常見的 兩種協定 DSDV 以及 AODV 進行介紹以及模擬分析,最後我們用 Simulation 來評估效能 上的改善。

關鍵詞:DSDV、AODV

## The study of effectiveness for ad-hoc wireless

## network

#### Chung-Hsin Liu, Sheng-Shiang Chang

Department of Computer Science, Chinese Culture University

\*E-mail: liu3.gold@msa.hinet.net

#### Abstract

Ad-hoc Networks is free to move by a group formed by the action site .Households, or through the console and does not require a pre-set a good infrastructure networks can be the operation of the special operations. In such an action to a special network, Transmit data path from the Multi-hop is often composed of. And the algorithm around the site throughout must be able to freely move the face of capacity and bandwidth constraints on the wireless transmission. At present, a variety of wireless network infrastructure for the non-referred out around the track algorithm. In recent years research in this area tends to reactive, on-demand algorithm around the trend of development. This paper proposed two kinds of agreements being currently common DSDV ( Destination-sequenced Distance-vector Routing Protocol) and AODV(Ad-hoc On-demand Distance Vector) introduced and simulation.

#### Keywords: DSDV, AODV

## 一、前言

電腦通訊的發展,已由以往有線傳輸的環 境,推展至目前無線傳輸的模式,無線網路之所 以會發展的如此蓬勃,是因電腦的使用者不但希 望在室內能連上網路,也希望在出差離家時亦能 連上網獲取相關資源,科技的普及還有通訊器材 價格的下降,行動是手提設備也越來越普遍。由 於行動中並不適合有線連結,相對的無線網路就 成為一個較好的解決方式。像是在 1901 年義大 利物理學家 Guglielmo Marconi 就發明了使用摩 斯電報碼無線通訊。隨意式無線網路(Ad hoc networks)是無線網路的類型之一,它不須任何基 地台或擷取點(access point)設施,亦不需佈線,網 路架設速度快,建置成本低廉及優越的機動性, 能符合一些特殊的狀況,成為無線網路上未來發 展重要方向。

由於,手機,PDA,筆記型電腦等等,都屬 於這類可以移動的無線裝置,而她們的無線傳輸 方式可以分為兩大類,一種是有基礎建設的環境 (Infrastructed),必須透過基地台(Base Station,BS) 作為閘道(Gateway),由中央控制的傳輸模式,這 種模式也就是常見的行動電話所用的模式。另一 種就是隨意式無線網路,此種傳輸模式的最大特 色就是所有節點以對等方式進行無線網路存取, 不需要透過無線基地台。

而在隨意式無線網路中,如何決定最有效, 或是最迅速的傳送路徑,是一個很重要的課題, 本篇就是要來探討各種不同的路由協定,再進行 比較之前,將會先介紹常見的幾種路由協定。

## 二、文獻探討

(一) 隨意式無線網路

隨意式無線網路是一種無基礎建設型的行動 式無線網路環境,也就是沒有固定的節點角色, 沒有固定的基地台來當成閘道節點,而是任何一 個節點都可以當成是來源端,也可以當成目的 端,當然也都可以是任一路徑的中間節點,或是 當成閘道節點;在這些節點和節點之間,可以自 由的直接與訊號範圍內的其他節點進行通訊,以 及節點可以向任意方向移動,不會受到實體線路 及固定的閘道節點或基地台範圍限制。然而,因 為節點的移動會造成訊號衰減(Fading)、干擾 (Interference)等因素,以致使連線中斷,以及大多 數的移動式通訊裝置,都會受到電力的限制。因 此,許多的學者才會針對不同的需求方式及環 境,發展出不同路由協定,以維持最佳的訊號傳 送狀況。在下文中將介紹在隨意式無線網路上的 路由協定,由於各種的路由類型都有其特色及優 缺點,分別適用在不同的需求環境中。

在現今社會,使用者透過 ad hoc networks 上 網者急遽增加,其優點就是不需要使用任何連接 線,省下了配線所需的空間,建置成本低廉,提 高實用性,可於移動中使用,以及在任何場合上 均能迅速架構區域網路。根據這些優點,無線網 路主要可以用在有線區域網路終端部分的無線 化、印表機伺服器的無線存取、手提式電腦的利 用或工廠的無線資料傳輸、橫越道路之間公司的 通訊等用途上。[8]

然而, ad hoc networks 在 mobile computing 上並不如傳統的 computing 一樣精確,對於掌控移 動主機的位置與選擇一適用的繞徑協定,是極為 重要的探討課題。如果要以 ad hoc networks 完全 取代從前的有線區域網路是不可能的,但若能充 分利用其優點會使區域網路的用途更加擴大,它 是可以補充有線區域網路在系統上的不足點,並 可預期將被廣泛的使用。

隨意式無線網路分成三種路由類型,依各種 不同的路由協定分別歸類於表 2-1 中,第一種是 路由表導向(Table-driven)是屬於主動式的路由環 境,將無線節點間隔一段時間就會發送醫些路徑 相關資訊,各個無線節點就依據蒐集近來的資訊 去改變自己的路徑表,當網路拓樸改變使得原本 的路徑無效,或有任何新的路徑建立時,所有的 節點都會收到路徑狀態的更新,這種持續地更 新,讓節點在平時就主動將路由表都準備好,可 供需要傳送時立即可用。但此種協定必須週期性 的去廣播訊息,所以相當的浪費無線網路的頻寬 與無線節點的電源,但是如果要降低廣播所造成 大量頻寬的消耗,就要拉長每次廣播的間隔時 間,這又將會造成路徑表不能正確反應網路拓樸 的變化。;第二種是需求導向(On-demand),只有 當需要傳送封包時,才開始準備要傳送的路由

#### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 83-90

表。當一個無線節點想要傳送資料給另外一個無線節點,來源端節點會去呼叫一個路徑發現程序,並將此路徑保存在暫存器中,直到過期或是發生路徑無效等狀況與第一種協定相比,此種協定在每個節點需要的資料量較小,且不需要保存對整個網路環境的路由資訊,因此這類協定最大好處就是頻寬的使用量比較小,但缺點是未必每一個無線節點想傳送封包時都能迅速的找到路徑,路徑發現程序會造成延遲,所以平均延遲時間會比較長[7];第三種是混合型(Hybrid),這類是將上述二種加以改良,或再加入其他設備的輔助,像是全球衛星定位系統(Global Positioning System, GPS)等設備,加入研究機制以利路由的快速找尋,以及資料的傳送。[1],[3]在此先不多加闡述,將以比較放在第一種及第二種協定上。

種類	類型	協定
路由表導	主動式	<ul> <li>DSDV(Destination-Sequenced</li> </ul>
向	(Proactive)	Distance-Vector)
(Table-	· /	<ul> <li>CGSR(Clusterhead Gateway Switch</li> </ul>
driven)		Routing)
		WRP (Wireless Routing Protocol)
需求导向	被動式	<ul> <li>AODV(Ad hoc On-demand</li> </ul>
(On-	(Reactive)	Distance Vector)
demand)	. ,	<ul> <li>DSR(Dynamic Source Routing)</li> </ul>
,		<ul> <li>ODMRP(On-Demand Multicast</li> </ul>
		Routing Protocol)
		<ul> <li>TORA(Temporally Ordered</li> </ul>
		RoutingAlgorithm)
		<ul> <li>ABR(Associativity-Based Routing)</li> </ul>
		<ul> <li>SSA(Signal Stability-Based</li> </ul>
		Adaptive Routing)

表1 路由種類表

在表2中,分別說明主動式路由的路由表導向、被動式需求導向兩種路由類型的運作方式及 各自的優點及缺點。

表 2 兩種路由類型比較表

類型	運作方式	優點	缺點
主動式	各節點周期性向鄰	由於已經向	需周期性與
路由表	近節點發出Beacon	鄰近節點取	鄰近節點發
型	封包,以確定鄰近	得相關路由	出Beacon封
	節點存活與否、距	資料,所以	包,整個網路
	離遠近及可用性,	需要傳送	會消耗較多
	鄰近節點在收到	時,可先查	的頻寬及電
	Beacon 封包後,各	詢本身路由	力,Beacon也
	節點會依據Beacon	表後,即傳	會造成封包
	所需資訊回復發送	送封包出	碰撞及網路
	節點,而收到回復	去, 較其他	壅塞等情況。
	的節點會依據	類型更快	
	Beacon 中的資料	速。	
	來更新本身路由表		
	的資料。		
被動式	當來源節點有傳送	由於無需事	因為來源端
需求型	資料需求時,會向	先對網路進	必須先進行
	鄰近節點廣播路由	行路由探	路由探索步
	請求封包,中間節	索,所以被	驟後,才能知
	點會轉送路由請求	動式路由表	道轉送的路
	封包至目的端,目	比較不佔用	由,才可以開
	的端在收到路徑請	各節點的記	始傳送資
	求封包後,會找出	憶體容量及	料,較為耗
	最適合路徑以路由	電力的消	時。在以時效
	回復(RouteReply,	耗,並且在	為主的網路
	RREP)封包沿著最	沒有傳送資	環境中較不
	佳路徑的節點回復	料的狀態	適合。
	至來源端,後續將	時,網路上	
	使用本	節點可進入	
	條路徑傳送資料。	等待或休	
		眠,以節省	
		電力、網路	
		<b>插</b> 窅。	

#### (二) DSDV

在表1所列出的二種路由類型中,不同需求 類型的網路環境及網路設備,有不同的限制,所 以,有許多的組織或學者各自發展適合不同的網 路設備或網路環境的路由協定,然而各種路由協 定有其不同的節點需求及網路運作方式,各路由 協定也都有不同的優點及缺點,在使用上可以依 據實際所需的狀況,選擇最適合的路由協定,以 利提昇傳送資料的效能。例如:行動節點從電力 控制或節省電力需求等角度考量,可能就不適用 周期性向鄰近節點發 Beacon 封包以維護各路徑 的路由表方式的主動式路由類型中的路由協定。 或是依無線網路環境的範圍大小或節點數量的多 寡等條件,就有適合不同而求的路由協定。

原本在有線網路中所採用的表格驅動式路由 協定有兩個主要的演算法:距離向量路由(Distance Vector Routing,簡稱 DVR)與鏈結狀態路由(Link State Routing,簡稱 LSR)。

然而因無線網路中之各節點(如筆記型電腦 或 PDA 等)可能是會移動的,故原本之演算機制需 加以修正才能適用於無線網路中。針對 DVR 進行 修正而得之路由協定 DSDV(Destination-sequenced Distance-vector Routing Protocol)。而 DVR 本身所 可能產生的迴路效應,再 DSDV 中亦已獲得解 決。[2]

DSDV(Destination-SequencedDistance-Vector) 是基於傳統 Bellman-Ford 路由選擇演算法所改良

#### 劉仲鑫、張勝翔:隨意式無線網路效能之探討 C. H. Liu, S. S. Chang: The study of effectiveness for ad-hoc wireless network

而發展出來的一個以路由表為通訊協定。

在 DSDV 中,如表 3 所示,每一個無線節點 必須儲存並持續更新一個路由表,這個路由表中 會紀錄著目的地位址(destination)、下一個節點 (next hop)、路徑節點數(Metric)、循序號碼 (sequence number)以及第一次相連時間(install),而 路由表內的每筆紀錄所包含的循序號碼,可用來 判斷是否有些路徑比較老舊,以避免迴圈路由的 產生。

表3 節點內的路由表

目的地 Destination	下一 個節 點	路徑節 點數 Metric	循序號碼 SequenceNumber	第一次 相連時 間
	Next Hop			Install

每個節點都會週期性的將他們的路由表傳送 給最靠近的鄰居,以維持所有節點都擁有完整路 徑的特性,當網路拓樸有較大的變化以至於路徑 表有大幅度的變更時,節點也會主動傳送新的路 徑表給最近的節點,所以路徑表的更新同時擁有 由時間引發(time-driven)以及由事件引發 (event-driven)的特性。

DSDV 基本上和網際網路上的 Distance-Vector Routing(DV)相同,如圖1所示, 只是多了目的端序號(destination sequence number) 的紀錄,使得 Distance-Vector Routing 更能符合對 稱式點對點無線網路這種快速變動的網路所需。 此外,當網路拓樸變動比較不頻繁時,並不需要 將路由表的所有資料進行交換,DSDV 提供兩種 主動式無線環境更新訊息,DSDV 在每個節點內 再加了一個表,用來紀錄其路由表從上次交換至 今所更改的部分,如果更改很多,就進行全部資 料交換(full dump),將完整的路徑表資訊傳送給鄰 居,如果改變很少,就只針對改變部分(incremental update),只將從上次交換至今所更改的部分資訊 傳送出去。[10]



圖 1 表示 DSDV 協定的處理流程

#### (三) AODV

AODV(Ad-hoc On-demand Distance Vector) 是以循序的目的地距離向量路由協定(Destination Sequenced Distance-Vector Routing,簡稱 DSDV) 與動態來源端路由協定(Dynamic Source Routing,簡稱 DSR)為基礎發展而得。其同時採用 了 DSDV 中的逐跳路由(Hop by Hop)、序列號碼 (Sequence Number),與 DSR 中的按需路由機制(即 指路由的探知與維護)。與 DSDV 不同之處在於, AODV 會因應當時所須之路徑來進行操作而減少 了廣播路由尋找封包的次數。而與 DSR 相比, AODV 的封包並不需要像 DSR 包含該條路由所有 節點的資訊,以減低網路頻寬的浪費。[4]

AODV 這個路由協定允許無線節點很快的 獲得許多路徑到達它所想要到達的目的地,而且 並不要求這些無線節點去維護這些到目的端的路 徑,如圖2所示。

在 AODV 中,每個節點內部都會擁有一個路 由表來維持其路徑資訊。而此路由表中所紀錄的 除了上述序列號碼之外,也紀錄了一些有用的資 訊,如下所敘述:(1)目的節點(Destination)位址: 紀錄目標節點的 ip。(2)下一個中繼節點(Next Hop):紀錄位於通往目的節點之路徑上的下一個 中繼節點。(3)中繼節點個數(Number of Hops):紀 錄本節點到目的節點間所需經過的中繼節點個 數。(4)目的節點序列號碼(Sequence Number for the Destination):紀錄該目的節點之序列號碼。(5)路 徑有效時間(Expiration Time for the Route Table Entry):紀錄該路徑資訊存再路由表中的有效時 間。(6)活躍的鄰居節點(Active Neighbor):在一節 點的路由表中,每條路徑的上游節點。

在 AODV 中,當某一無線節點欲傳送封包給 另一個目的地碟點的時候,會先去檢查它的路徑 表,若找不到可到達目的地節點的路由入口(route entry),此節點便會去廣播送出 Route Requests(RREQs)封包尋找新路徑,收到 RREQs



#### 圖 2 AODV 運作流程圖

的無線節點會先去檢查此封包的目的地位址是否 爲自己,如果不是,則在看看此中繼點(intermediate node)是否有一條可用的路徑可以到達目的地節 點,如果沒有,先依據封包內的資訊修改路徑表 後,再把它廣播出去。

每一個 RREQs 都配有一個 ID,當某一個無線節收到一個 RREQs,會先去確認之前是否也有收過,假如收過了,就將此封包丟棄,如此可以防止 RREQs 的無線充斥在這個對稱式點對點無線路中,以確保各無線節點中路由表的路徑是無迴圈的(Loop-free)的。[9]

當中繼點收到 RREQ 的訊息後,如果 RREQ 中所記載的目的地位址是自己,則先依據 RREQ 中所記載的路徑資訊去更改路徑表,由於每一個 接收了這個 RREQ 的要求的無線節點都會 cache 住如何返回當時發出 RREQ 要求來源端的路徑, 所以此時便可利用單點廣播(unicast)的方法送出 Route Reply(RREP)從目的端到這個來源端,端中 的無線節點會根據 RREP 中所記載的位址序號去 更改路徑表,最後來源端的路徑表就含有到達目 的地節點的 entry,接下來就可開始真正的資料封 包傳送。[5],[6]

## 三、研究方法

在本篇的實驗裡,我們將以 NS2 來進行模擬 並分析其結果,其中包括了:

(一)封包送達的比例:由 CBR 來源端產生的封包傳送數目與成功到達目的地端封包數目的比值。

(二)封包平均點到點延遲時間:這包含所有可能的延遲時間總合,如發現路徑的緩衝時間, MAC層的重傳時間,傳遞時間等。

(三)第一個封包收到的時間:這個參數可以 用來評估路由表的收斂時間,若越早收到,則表 示收斂速度比較快,這樣才能比較早把第一個封 包從傳送端送到接收端。

在實際網路系統中進行網路技術的研究或學 習,在執行上有一定程度的限制與困難度。網路 模擬具有模擬時間少,成本低的優點,能提供研 究學者模擬自己所提出的方法是否是有效,也可 以提供一些初學者驗證所學的網路技術,因此「網 路模擬」就成為研究及學習網路技術的最佳選擇。

NS2(Network Simulator, version 2)是一套物 件導向的網路模擬器,由 UC Berkeley 所開發完 成。它能模擬真實網路系統的架構和特性,在網 路架構的方面,有模擬路由器(router)、鏈路(link)、 網路的節點(end point)等;網路特性的方面有封包 的延遲(packet delay)或封包的丟棄(packet drop)等 模擬。

NS2 是由 C++和 Otcl 做為開發的語言,基本的 NS2 網路模擬過程如圖 3 所示。

劉仲鑫、張勝翔:隨意式無線網路效能之探討 C. H. Liu, S. S. Chang: The study of effectiveness for ad-hoc wireless network



#### 圖 3 NS2 網路模擬過程

我們將進行兩個實驗,第一個為在模擬時間 中沒有 mobility,觀察其分析結果。第二個為加入 了移動的因素,讓節點隨時都在進行移動,並比 較其中與第一個模式的差異並進行分析討論。

## 四、模擬分析

第一個實驗,如圖 4 所示。我們將由 100 個 無線節點組成,模擬進行時間為 100 秒,並且沒 有設定有節點的移動,另外設定使用 CBR flow, 最大連線數目為 10 條,每一條 flow 每秒送出 10 個封包。

pener Sentine						-						
						_		_		*	1.000	Nog 1 he
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		
	•		•	•	•	•	•	•	•	•		
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		
	•	٠	•		•	•	•	•	•	•		
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		
(	•	)•	•	•	•	•	٠	•	•	•		
	•	•	•	•	•	•	•	٠	•	•		
	٠	٠	·	•	•	•	•	•	•	•		
	•	•	٠	٠	٠	•	•	٠	•	•		
	•	•	•	0	•					•		

#### 圖4第一個實驗模擬

第二個實驗,如圖 5 所示。我們將由 100 個 無線節點所組成,模擬進行時間為 100 秒,加入 了模擬每一個節點隨時都在移動,並設定使用 CBR flow,最大連線數目為十條,每一條 flow 每 秒送出 10 個封包。



圖 5 第二個實驗模擬

效能分析,將以四個方向討論,分別為:無移動 DSDV、無移動 AODV、移動 DSDV、移動 AODV。

封包送達的比例,如表4所示:

表4 封包送達的比例

環境	由 CBR 來產封送 數目	成功到達 目的地端 封包數目	比值
無移動 DSDV	5576	5576	100%
無移動 AODV	5570	5569	99.982%
有移動 DSDV	5586	4523	80.9703%
有移動 AODV	5562	5488	98.6695%

平均點到點延遲時間,如表5所示:

#### 表 5 平均點到點延遲時間

環境	平均點到點延遲時間
無移動 DSDV	0.003701 s
無移動 AODV	0.003312 s
有移動 DSDV	0.008026 s
有移動 AODV	0.093683 s

無移動之下,使用 DSDV 與 AODV 之點到 點延遲差異圖,如圖 6 所示。



## 圖 6 無移動之下,使用 DSDV 與 AODV 之點到 點延遲差意圖

有加入移動參數之下,使用 DSDV 與 AODV 之點到點延遲差意圖,如圖 7 所示。。



圖 7 有移動之下,使用 DSDV 與 AODV 之點到 點延遲差異圖

第一個封包收到的時間,如表6所示:

表6 第一個封包收到的時

環境	第一個封包收到的時間
無移動 DSDV	2.561388 s
無移動 AODV	2.605887 s
有移動 DSDV	12.225476 s
有移動 AODV	2.623237 s

## 五、結論

從實驗結果可以看出,使用 DSDV 可以比較 早收到第一個封包,這是因為 DSDV 是 table-driven protocol,資料傳送前,已經有已知的 路徑,所以不需要在去尋找新的路徑,因此會比 較早收到第一個封包。

而如果是節點快速移動的情況下,使用 AODV 可以使得第一個封包接收的時間較早,因 為 DSDV 的路徑中不見得會有可以使用的路徑, 等到更新路由表以後,再找到可以有效的路徑 時,使用 table-driven protocol 已經花了一段時間, 所以第一個收到封包的時間値會比較大。

## 誌謝

感謝本單位蔡敦仁主任暨所長對於本研究的 支持與鼓勵。

## 參考文獻

- [1] Ashwini K. Pandey and Hiroshi Fujinoki, Study of MANET routing protocols by GlomoSim simulator, International Journal of Network Management, Volume 15, Issue 6,Pages:393 -410,November 2005.
- [2] Charles E. Perkins and Pravin Bhaghwat, Highly dynamic Destination-Sequenced Distance-Vector routing (DSDV)for mobile computers, Proc. Of the SIGCOMM.94 Conference on Communication Archiectures, Protocols and Applications, london, UK,pages 234-244, August 1994.
- [3] J.Broch, D.B. Johnson and D.A. Maltz. The dynamic source routing protocol for mobile ad hoc networks,IETF MANET Working Group, Internet-Draft, October 1999.
- [4] David B. Johnson, David A .Maltz, and Yih-Chum Hu, The dynamic Source Routing Protocol for Mobile Adhoc Network, Internet-draft, 19 July 2004.
- [5] C.E.Perkins and E.M. Royer,Ad-hoc on-demand distance vector routing,in:Proc. Of 2nd IEEE Workshop on Mobile Computing Systems and Application(1999).
- [6] C.Perkins,E.Belding-Royer, and S.DAS, Ad hoc On-Demand Distance Vector

劉仲鑫、張勝翔:隨意式無線網路效能之探討 C. H. Liu, S. S. Chang: The study of effectiveness for ad-hoc wireless network

(AODV)Routing,RFC 3561,July 2003.

2008年6月.

- [7] 劉政應,隨意式無線網路之穩定性策略與路由 方法,1999.
- [9] 柯志亨團隊, 計算機網路實驗, 2007 年 10 月
- [10]辛華昀,賴韋丞,
- [8] 賀士健,隨意型無線網路多重路徑備援機制,

# NiAlFe 介金屬合金對硫酸之腐蝕特性研究

## 邱亮維、曹春暉

中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

#### 摘要

本實驗目的在研究 NiAlFe 合金之電化學性質,分別是以 Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>、 (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)99Cr<sub>1</sub>、(Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)99Nb<sub>1</sub>之介金屬來測試,實驗以恆電流/恆電位儀測量 其三種合金分別再 0.25、0.5、0.75 以及 1M 濃度下的硫酸溶液中的腐蝕電位、臨界電流以 及腐蝕速率,並以 304 不銹鋼來作比較。電化學實驗結果顯示隨著硫酸濃度的提升至 1M, 腐蝕電流以及腐蝕電位並無明顯差距,但是鈍態區腐蝕電流有漸漸提升的趨勢。本研究中 之三種合金對硫酸的抗蝕能力皆優於 304 不銹鋼。

關鍵詞:介金屬合金、腐蝕

# The corrosion characteristics of NiAlFe based intermetallics in sulfuric acid

#### Liang-Wei Chiu, Chun-Huei Tsau

Institute of Materials Science and Nano Technology, Chinese Culture University

#### Abstract

The thesis studied the electrochemical property on the NiAlFe based intermetallic alloys, including Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>, (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)  $_{99}$ Cr<sub>1</sub>, (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)  $_{99}$ Nb<sub>1</sub>. For testing the corrosion rates of these three alloys, these alloys were statically immersed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectively. The results were also compared with corrosion rates of commercial 304 SS. In addition, the polarization curves of these three alloys in sodium chloride solutions with different concentrations were also tested for measuring their corrosion potentials and corrosion currents. The results indicated that the corrosion potentials and the corrosion currents have no significant difference by changing the concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, but the passive area of current density gradually increased. The corrosion resistances of these alloys were all better than 304 SS. **Keywords: intermetallic alloy, corrosion** 

## 一、前言

目前應用在工程上之高溫材料,主要是超合 金及結構陶瓷。其中超合金具有良好高溫延性以 及高溫韌性,但高溫強度不足卻是超合金嚴重的 缺點;而高溫陶瓷雖在高溫下具有高強度、高剛 性及良好的耐腐蝕性,但耐熱衝擊性不佳及低溫 脆性等缺點卻限制了高溫陶瓷在工程上的應用。 因此,具有高溫工程應用潛力的介金屬合金因而 備受矚目。

介金屬最早被開發研究的是 Ni<sub>3</sub>Al 介金屬合 金系列,強度為隨著溫度上升而上升,直到約 800℃,超過此溫度後,強度就如同一般金屬,隨 溫度上升而下降,但是此合金有一個重要的缺點 在於比重過高,不適合應用在航太工業之耐高溫 零件。新研發的目標漸漸改為 NiAl 介金屬合金系 列,因其具有較 Ni<sub>3</sub>Al 介金屬合金更優良之性質: 比重較輕、耐蝕性較佳、熔點較高…等,此優點 可使渦輪葉片上的溫度分布比較均勻,不會產生 局部過熱;但其本質上的缺點為在室溫下呈現脆 性,且在高溫下強度不足,使其缺乏應用性。

根據文獻[1],為了進一步提昇合金之性質, 以 Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub> 為母合金來添加第四元素,Nb 或 Cr,並觀察 Nb 或 Cr 對原合金的影響。添加鉻 可大幅增加樹枝間區域之體積百分比,進而增加 室溫之斷裂應變。適量添加鈮可增加合金內之介 面強度並明顯提昇其機械性質,因此提昇其應用 潛力。因有關此合金的機械性質已有相當多的研 究,所以本論文是在研究此種合金的化學性質, 合金成分共有三種,包括:Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Nb<sub>1</sub>,實驗 以硫酸濃度 1M 來測試此三種合金的浸泡腐蝕速 率;再以恆電流/恆電位儀測量此三種合金在不同 濃度之氯化鈉溶液中的極化曲線,來測定其腐蝕 電位、臨界電流及腐蝕速率。

## 二、實驗

將 Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>、(Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)99Cr1、 (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Nb<sub>1</sub> 三種介金屬合金是以電弧熔煉 法及真空感應熔解爐熔配而成,其詳細的合金製作 過程及其化學成分如文獻所述[1,2]。 而電化學實驗是將 Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>、 (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)。90Cr<sub>1</sub>、(Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)。90Nb<sub>1</sub>三種合 金以環氧樹脂鑲埋,使外露面積為 1cm<sup>2</sup>,鑲埋後 並進行電化學試驗。實驗有三個電極,分別是工 作電極、輔助電極、參考電極,其中工作電極為 待測試片,輔助電極為白金片,參考電極則為氯 化銀。將待測試片分別在 0.25、0.5、0.75、1M 硫 酸溶液中測試,測試前先通入氦氣 15 分鐘以達到 除氧的效果。試片處理後先將試片通入-0.4V 之電 位,並處理表面 300 秒,OCP 電位處理 900 秒後 以每秒 0.001V 進行掃描,掃描範圍由-0.5V~2V, 試片面積設定為 1cm<sup>2</sup>。由此實驗可以測出腐蝕電 位,腐蝕電流,電流密度等數據[2-5]。

#### 三、結果與討論

圖 1(a)-(c) 為 測 試 Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>、 (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Cr<sub>1</sub> 及(Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Nb<sub>1</sub> 三種 合金分別在 0.25M、0.5M、0.75M 及 1M 的硫酸溶液 的極化曲線圖,由圖中我們可以看到對於改變硫 酸濃度由 0.25M 到 1M 的腐蝕電位 E<sub>corr</sub> 並沒有明顯 的變化,而腐蝕電流 I<sub>corr</sub> 亦無明顯變化。表 1 及 表 2 則為此三種合金在不同濃度的硫酸溶液中的 腐蝕電位及腐蝕電流。而我們發現到隨著硫酸濃 度的提升,鈍態區越往高電流密度偏移,我們由 此可以知道濃度上升越容易腐蝕。





圖 1 三種合金分別於硫酸濃度 0.25M、0.5M、0.75M 及 1M 下的極化曲線圖: (a) Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>; (b) (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Cr<sub>1</sub>;及(c) (Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Nb<sub>1</sub> 合金

表1(Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Nb<sub>1</sub>合金於硫酸濃度0.25M、 0.5M、0.75M及1M下的腐蝕電位(V vs Ag/AgCl)

	0.25M	0.50M	0.75M	1.00M
NAF	-0.298	-0.275	-0.272	-0.275
Cr	-0.297	-0.28	-0.275	-0.287
Nb	-0.282	-0.273	-0.272	-0.275

表 2 (Ni47.5Al25Fe27.5)99Nb1 合金於硫酸濃度 0.25M、

0.5M、0.75M 及 1M 下的腐蝕電流(A/cm<sup>2</sup>)

	0.25M	0.50M	0.75M	1.00M
NAF	3.02*10 <sup>-5</sup>	2.89*10 <sup>-5</sup>	4.80*10 <sup>-5</sup>	3.33*10 <sup>-5</sup>
Cr	3.14*10 <sup>-5</sup>	3.64*10 <sup>-5</sup>	5.82*10 <sup>-5</sup>	5.21*10 <sup>-5</sup>
Nb	2.99*10 <sup>-5</sup>	3.31*10 <sup>-5</sup>	4.80*10 <sup>-5</sup>	3.33*10 <sup>-5</sup>

圖 2(a)-(d)則爲比較三種合金在不同濃度硫 酸溶液的極化曲線,由圖中我們可以看到添加 1at.%Cr的合金,其鈍態區的電流密度最低,其次 為添加 1at.%的 Nb , 而未添加的 Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub> 的鈍態區電流密度爲最高,這是由於合金的抗孔 蝕能力、試片鈍態膜穩定性、表面結構…等與合 金添加 Cr 與 Mo 有關,因此添加 Cr 的 (Ni47.5Al25Fe27.5)99Cr1 合金的鈍態區電流密度較 低,由表1得知在三種合金索測量出來之腐蝕電 位大約都在-0.29±0.04 左右,所以並沒有太大的 區別。在與 304 不銹鋼比較下,我們發現到在 0.25M、0.5M、0.75M、1M 硫酸下,三種合金整體 而言腐蝕電位皆高於 304 不銹鋼,三者合金的鈍 態區間也高於 304 不銹鋼,鈍態膜的崩潰電位也 明顯的比 304 不銹鋼高的多,因此我們可以說明 三種合金所形成的鈍態膜皆優於 304 不銹鋼。但 可以發現的是,304不銹鋼的腐蝕電流略低於三種 合金。









圖 2 三種合金與市售 304 不銹鋼於硫酸濃度(a) 0.25M;(b)0.5M;(c)0.75M;及(d)1M下的極化曲 線比較圖

#### 四、結論

- (1) 三種合金在 0.25M、0.5M、0.75M、1M 硫酸下 電化學實驗中,得知腐蝕電流以及腐蝕電位 並沒有太大改變,但鈍態區電流密度有變大 的趨勢;(Ni<sub>47.5</sub>Al<sub>25</sub>Fe<sub>27.5</sub>)<sub>99</sub>Cr<sub>1</sub>合金鈍態區電流 密度也略低於其他兩者。
- (2)與 304 不銹鋼比較下我們得知三種合金之抗 腐蝕能力皆高於 304 不銹鋼。

## 參考文獻

- [1] 曹春暉,"鎳鋁鐵基介金屬化合物微結構與機 械行為之研究",國立清華大學大學材料科學 工程研究所,博士論文(1995)
- [2] 陳定穠,"NiAlFe 基介金屬合金腐蝕特性研究"中國文化大學材料科學與奈米科技研究所,碩士論文(2008)
- [3] 鮮祺振編譯,"腐蝕控制",徐氏基金會出版, 台北市, pp.24-28, 1998
- [4] 田福助,"電化學-理論與應用",新科技書局 (1993,台北)
- [5] 柯賢文,"腐蝕及其防治",全華書局 (1995,

台北)

# 利用熱蒸法成長硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線並對其結 構與光學性質加以分析

## 鄭尹瑋<sup>1</sup>、黃盟文<sup>2</sup>、張立偉<sup>3</sup>、林瑀宏<sup>3</sup>、施漢章<sup>\*,1</sup>

<sup>1</sup>中國文化大學材料科學與奈米科技研究所 <sup>2</sup>國立中興大學材料科學與工程學系 <sup>3</sup>國立清華大學材料科學與工程學系

## 摘要

本論文成功生長出高密度的硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線,在溫度為 1000 °C 且持溫一小 時成長於鍍上金的矽基板上。經由掃描式電子顯微鏡顯示出硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線寬 度約為 20 到 50 nm,而長度約 10 到 20 µm。利用 X 光繞射儀顯示出硫化鋅-氧化鋅核殼奈 米線的繞射平面為(002)及(110)。經由 X 射線光電子光譜可得其中鋅主要為 2p<sup>3</sup> 軌域,硫 主要為 2p<sup>3</sup> 軌域,而氧主要則為 1s 軌域。使用高解析的穿透式電子顯微鏡可以發現硫化鋅 和氧化鋅都屬於六方閃鋅礦結構且成長方向皆為[002]。由陰極發光光譜顯示硫化鋅-氧化 鋅核殼奈米線發出波長為 567 nm 的光,這是由於硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線中的氧缺陷導 致波長產生紅移的現象。

關鍵詞:硫化鋅、氧化鋅、奈米線、陰極發光光譜

# The Structure and Optical Properties of Thermal Evaporated ZnS/ZnO Core-Shell Nanowires

## Yin-Wei Cheng<sup>1</sup>, Meng-Wen Huang<sup>2</sup>, Li-Wei Chang<sup>3</sup>, Yu Hung Lin<sup>3</sup>, Han C. Shih<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University <sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University <sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University \*E-mail : shz@faculty.pccu.edu.tw

## Abstract

In this study, the high-density ZnS-ZnO core-shell nanowires were successfully synthesized on the Au coated Si substrates using thermal evaporation at 1000 °C for 1 hr. Results indicated that the ZnS-ZnO core-shell nanowires had diameters of 20 to 50 nm and lengths of 10

to 20  $\mu$ m by field emission scanning electron microscope (FESEM). The major diffraction planes of (002) and (110) for the ZnS-ZnO core-shell nanowires were examined by x-ray diffraction (XRD). The results of *x*-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that the major orbitals of Zn, S and O were 2p<sup>3</sup>, 2p<sup>3</sup> and 1s, respectively. Both of ZnS and ZnO are of single crystalline hexagonal wurtzite structure with the same growth direction of [002] by high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). The wavelength of emission is 567 nm because the oxygen deficiencies are in the ZnS-ZnO core-shell nanowires by cathodoluminescence (CL).

Key words: ZnS \ ZnO \ nanowires \ cathodoluminescence

## 一、前言

隨著科技化的演進,分析技術不斷的 的更新和提升,讓以前看不見的微小粒 子,得以一窺其顯微影像。因此一維奈米 材料已成為各研究團隊紛紛投入的對象 之一,材料經由奈米化後,除了外觀上的 改變外,基本的結構和物性都會隨尺寸不 同而改變,由於量子尺寸效應、量子侷限 效應、小尺寸效應、量子穿隧效應、表面 效應、量子干涉效應等因素,造成了其 光、熱、電、磁、力學的特殊性質,可以 有效運用於電子、光電、機電的元件上, 所以成為熱門的研究題材。

本研究使用熱爐管化學氣相沉積來 合成硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線[1],依據 VS 機制成長出高密度的硫化鋅-氧化鋅核 殼奈米線[2-5],並對其特殊的結構和光學 性質去做分析。

## 二、實驗步驟

我們用來合成硫化鋅-氧化鋅核殼奈 米線的設備如圖一(A)所示。圖一(B)和(C) 分別為流程圖和升溫速率圖,將鍍上金的 矽基板、硫粉末(純度 99.99%) 0.1g 和鋅粉 末(純度 99.99%) 0.1g 放入水平爐管後, 將爐管內的壓力抽至 1×10<sup>-3</sup> torr (此為 初抽壓力),再通入氫氣(30 sccm)當作載流 氣體,之後將爐管加溫到 1000 °C 且持溫 一小時,此時工作壓力為1×10<sup>-1</sup> torr,待 其自然冷卻至室溫,發現矽基板沉積一層 白色沉積物[6],對此白色沉積物做結構及 光學性質的分析,在結構分析中使用:X 光 繞射、掃描式電子顯微鏡、高解析穿透式 電子顯微鏡、X射線光電子光譜;在光學 性質分析則使用:陰極發光光譜。



華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院
 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 95-100
 圖一 (A)製程設備簡圖(B)實驗流程圖 線的頂點處則無金觸媒的發現因」

(C)升温速率圖

## 三、結果與討論

由圖二(A)低倍率的 SEM 圖中, 可以看到高密度的硫化鋅-氧化鋅核殼 奈米線長度為 10 到 20 μm。由圖二(B) 高倍率的 SEM 圖觀察,硫化鋅-氧化 鋅核殼奈米線寬度約為 20 到 50 nm, 且在圖中並沒有發現金觸媒的存在 [7]。



圖二 掃瞄式電子顯微鏡影像(A)低倍 率(B)高倍率

為了瞭解奈米線的結構型態,圖 =(A)和圖=(B)分別為低倍率和高倍率的穿透式電子顯微鏡影像,明顯的可以看到硫化鋅-氧化鋅奈米線的型態是核殼結構,這是由於在製程中有殘 $餘的氧氣和鋅產生了氧化鋅結構(<math>Zn^{2+}$ + $O^{2-} \rightarrow ZnO$ )再與硫化鋅( $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow$ ZnS)共同生長成核殼奈米線。在奈米 線的頂點處則無金觸媒的發現因此推 斷金並沒有參與反應[8-10],未使用金 當觸媒也可以成功生長出奈米線,但 其密度會大幅度降低,因此本實驗依 然使用鍍金的基板。圖三(C)則為原子 晶格圖,顯示出奈米線的左側為硫化 鋅結構 (a=0.315 nm 且 c=0.63 nm),右 側則為氧化鋅結構 (a=0.258 nm 且 c=0.527 nm),而且其成長方向均為 [002],此結果更加證明其為核殼奈米 線結構[11]。圖三(D)為選區繞射圖, 由此可知結構為單晶六方閃鋅礦結 構。



鄭尹瑋等人:利用熱蒸法成長硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線並對其結構與光學性質加以分析 Y. W. Cheng et al.: The Structure and Optical Properties of Thermal Evaporated ZnS-ZnO Core-shell Nanowires



圖三 (C)原子晶格影像(D)選區繞射圖



圖四為使用 XRD 所得到硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線的繞射圖。在硫化 鋅-氧化鋅核殼奈米線的繞射圖中,20 在28 及 47 角度下,分別代表(002)、 (110)此為硫化鋅所提供的訊號 (JCPDS: 79-2204);而20在34 及57 角度下,分別代表(002)、(110)此則為 氧化鋅所提供的訊號(JCPDS: 75-1526)[12]。





華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 95-100



圖五 X 射線光電子光譜 (A)鋅、硫及 氧(B)鋅(C)硫

圖五則為 XPS 圖,圖五(A)顯示有 硫、鋅及氧的存在以及氧主要為 ls 軌 域,圖五(B)則顯示鋅主要為 2p<sup>3</sup>和 2p<sup>1</sup> 軌域,以及圖五(C)顯示硫主要為 2p<sup>3</sup> 軌域[13-14]。利用 XPS 可以有效確認 此核殼奈米線,含有鋅、硫及氧的元 素存在。



圖六為 CL 圖,經由此圖可以發現 其最高訊號波長為 567 nm[15-16],跟 純硫化鋅奈米線作比較紅移了 60 nm,其發光能隙減少了 0.195 eV,而 另一個訊號 738 nm 則為背景訊號,由 此現象顯示出訊號分別由硫化鋅和氧 化鋅共同提供,才造成波長介於硫化 鋅及氧化鋅之間,因此如果改變氧化 鋅及硫化鋅之間的比例將可以調整其 光學性質。

#### 四、結論

在本研究中,成功直接地使用鋅 粉末及硫粉末以熱蒸法,成長出高密 度硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線。由於穿 透式電子顯微鏡影像中顯示,在單根 奈米線的頂點處並無金觸媒的發現, 且在 XPS 中也無金的訊號,故可以推 斷此成長機制為 VS 機制。由晶格圖中 顯示出其特殊的結構,在單根奈米線 中同時存在著兩種不同的化合物,對 此結構進行了充分的分析後,發現其 為單晶六方閃鋅礦結構的硫化鋅及氧 化鋅所構成,成長方向皆為[002]。由 CL 顯示出其可以發出介於硫化鋅及 氧化鋅的光,相信只要能有效控制其 中硫化鋅及氧化鋅之間的相互比例, 將可以調控其發光性質。

#### 謝誌

本論文要感謝國科會工程處補助 專題計畫研究成果發表會經費;計畫 編號NSC96-2221-E-034-006-MY2。

## 参考文獻

- [1] L. Qi, B.I. Lee, J.M. Kim, J.E. Jang, J.Y. Choe, *J. Lumin.* 104 (1903) 261.
- [2] W.G. Becker, A.J. Bard, J. Phys. Chem. 87 (1983) 4888.
- [3] Y. Yang, S. Xue, S. Liu, J. Huang, J. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 1996, 69, 377–379.
- [4] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler, J. Appl. Phys. 84 (1998) 2841.
- [5] A.D. Dinsmore, D.S. Hsu, H.F. Gray, S.B. Qadri, Y. Tian, B.R. Ratna, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 802.
- [6] M.H. Huang et al., *Science* 292 (2001) 1897.
- [7] P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Lett.* 2003, 3, 1315.
- [8] H. Lu, Y. Chu, S. Y. Chang, C. C. Cryst. Growth 2005, 280, 173–178
- [9] S. Kar, S. Biswas, S. Chaudhuri, Nanotechnology 16 (2005) 737.
- [10] X. D. Wang, J. H. Song, C. J. Summers, J. H. Ryou, P. Li, R. D. Dupuis, Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 7720.

鄭尹瑋等人:利用熱蒸法成長硫化鋅-氧化鋅核殼奈米線並對其結構與光學性質加以分析

- Y. W. Cheng et al. : The Structure and Optical Properties of Thermal Evaporated ZnS-ZnO Core-shell Nanowires
- [11] G. Shen, D. Chen, C. Lee, *J. Chem. Phys.* B 2006, 110, 15689–15693.
- [12] A. Dev, S. Kar, S. Chakrabarti, S. Chaudhuri, *Nanotechnology* 17 (2006) 1533.
- [13] J. H. Song, J. Zhou, Z. L. Wang, *Nano Lett.* 2006, 6, 1656–1662.
- [14] J. Xin, Y. Zheng, E. Shi, *Appl. Phys. Lett.* 2007, *91*,112902-1–112902-3.
- [15] S. H. Oh, K. V. Benthem, S. I. Olina, A. Y. Borisevich, W. D. Luo, P. Werner, N. D. Zakharov, D. Kumar, S. T. Pantelides, S. J. Pennycook, *Nano Lett.* 2008, 8, 1016.
- [16] M. Y. Lu, J. H. Song, M. P. Lu, C. Y. Lee, L. J. Chen, Z. L. Wang, ACS Nano. 2009, 3 (2), 357-362.

## 微奈米壓印技術於光學薄膜應用

余王傑<sup>1</sup> 洪昭南<sup>2</sup>

1中國文化大學化學工程與材料工程學系

²成功大學化學工程學系

#### 摘要

微奈米壓印技術為現今相當熱門的一項微奈米圖案製作技術,以模具加壓於已披覆金 屬或高分子薄膜之基材上或於模具上先吸附薄膜再接觸基材之方式,將模具上之圖案轉印 至基材表面上。其應用相當廣泛,其中的光學薄膜上的應用受到各研發單位與產業界相當 的注目,尤其是該技術可搭配捲對捲連續式製程,對於降低成本與提高量產皆有所幫助, 極適合應用於軟性電子製程上,包括電子紙、可撓式顯示器、無線標籤等。也因此近年來 微奈米壓印技術相關的技術成果與文獻也紛紛被發表。本文係針對微奈米壓印技術的演進 與發展近況作一介紹,尤其針對光學薄膜應用;例如抗反射薄膜、微透鏡陣列、偏光片、 繞射光柵等光學薄膜應用逐一作說明。

關鍵詞:微奈米壓印、軟性電子、光學薄膜,抗反射、微透鏡陣列

# Introduction to Micro/nano-imprint Technology for Optical Thin Film Applications

## Jay W. Yu<sup>1\*</sup> and Franklin C.-N. Hong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering and Material Engineering, Chinese Culture University <sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University <sup>\*</sup>E-mail: ywj3@faculty.pccu.edu.tw

## Abstract

Micro/nano imprint has become a novel technique to fabricate micro- or nano-scale patterns onto the substrate. Micro/nano scale patterns of metal or polymer materials can be imprinted to the substrate surface using a mold. A wide range of applications have been developed including the optical thin films, flexible devices like E-paper, flexible displays, RFID, etc. The advantages of imprint include the compatibility with roll-to-roll processing, low cost and high throughput. In this paper, we discuss the evolution of micro/nano imprint technology and current development status. Some optical applications, such as anti-reflective, micro lens array, polarizer, grating, will also be introduced.

Keywords: micro/nano imprint 
 flexible electronics 
 thin films 
 anti-reflective film 
 micro 
 lens array

W. J. Yu and C. N. Hong: Introduction to Micro/nano-imprint Technology for Optical Thin Film Applications

#### 一、 前言

中國古老的印刷術是在全世界上具有代表性 且於人類歷史上具有非常影響力的一項創新發 明,並與指南針、火藥、紙齊名於中國歷史地位 上。無論是利用中國的雕版、活字印刷術或是韓 國相繼的鑄銅活字印刷術及歐洲類似的印刷等技 術,都是以一個硬質的塊材上刻上文字圖案,並 於其表面沾上染料轉印於紙張或其他物件上,該 技術即為一項圖案轉印技術。隨著時代與科技的 進步,印刷刻版模具也細分為凸版印刷、凹版印 刷等印刷模具設計,印刷技術也演變至噴墨印刷 (Ink-jet Printing)、網版印刷(Screen Printing)及壓印 (Imprinting)等技術,而該技術已觸及非常廣泛的 應用領域,包含光學、精密機械、半導體與光電 元件製程中的圖案轉移,其重要性與日遽增。

以傳統蝕刻微影方式進行半導體的圖案化製 作已經是一項非常成熟的技術, Intel 針對近年來 半導體製程圖案化能力所需之設備能力趨勢整理 作圖,如圖一所示。[1] 可以發現製備奈米圖案縮 小化能力係隨著時間演進而增加,曝光源的光波 長由汞-氙弧燈(Hg-Xe Arc Lamps)的 365nm 波長、 氟化氪(KrF)準分子雷射的 248nm 波長,一直到氟 化氩(ArF) 雷射的 193 nm 波長,越來越短,圖案 解析度也隨之提升。但是圖案解析度終究受限於 曝光源波長能力的限制,紫外光的波長越短越可 提高微影圖案之解析度,但技術突破上更有挑 戰。也因此成本的需求也向上攀升;例如超紫外 光(Extreme Ultra-violet; EUV),雖然宣稱可以應用 於 32nm 的奈米製程圖案結點,單是設備機台成本 超過4,000 萬美元外,良率更是尚未成熟,也隱約 顯示出了半導體微影製程的極限。

微奈米壓印技術(Micro/Nano Imprint Lithography Technology)被視為一項極有潛力可以取代目前半 導體光微影製程之圖案化(Pattering)技術。該製程 的優勢為可以進行低成本且大量生產的微米級及 奈米級的圖案轉印技術,目前相當成熟應用於光 碟片的製程上,近年來又開始可以發現對於光電 元件及半導體元件上,也逐漸可以採用該製程進 行製作。1995年美國普林斯頓大學的 Steven Chou 教授首次發表以熱固型奈米壓印技術 [2-3]成功 轉印 10nm 線條圖案(圖二),該技術對於微奈米加 工製程開發領域造成衝擊,相繼的研究等成果也 被 2003年的 MIT's Technology Review 臨選為 10 項足以改變世界高科技領域的突破技術之一。甚 至近年來已經將微奈米壓印技術搭配捲對捲 (Roll-to-Roll; R2R)的連續式生產技術,未來可如 同印刷報紙般的進行連續壓印製程,該研究相關 成果皆大量出現於研究文獻中,並且國際上許多 相關業界廠商也相繼進行該製程的開發與實用 化。



圖二 田 Stephen Chou 研究團隊所開發乙余米壓 印技術 [2-3]

捲對捲連續式製程為近年來電子產業中非常 新穎的一項技術,尤其對於軟性電子(Flexible

#### 華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 101-108 Electronics)所使用的可撓曲基板塗佈與圖案化等 製程上,是非常大的一項技術突破。其連續式生 產與低成本上的優勢,尤其吸引了顯示器等相關 光電產業的注意。奈米壓印的技術已被建立外, 其製程上原尺寸(1:1)複製之奈米轉印技術,高解 析度圖案的容易取得,可以比傳統微影製程更具 優勢。捲對捲微奈米壓印製程上,可分為塗佈、 壓印以及蝕刻三個分站製程,如圖三所示。[4]

在微奈米壓印製程上,塗佈材料之選擇可略 分為三種方式,如圖四所示。[5](1)熱固型壓印技 術:利用熱塑性樹脂塗佈於基板表面上,升高其 製程溫度超過樹脂本身之玻璃轉移溫度 (Glass Transition Temperature)使其變成融溶狀態,再由已 具備微奈米圖案之模具(可為矽、石英, 鎳金屬等 硬質材料)進行加壓來進行轉印,待製程溫度降低 並脫模後,即可以獲得與模具上相同的微奈米等 級的圖案。該製程由於製程溫度偏高,因此部分 易受溫度造成圖案尺寸收縮之高分子樹脂並不適 用。(2)低溫微奈米壓印技術:本技術為改善高溫 之熱固型壓印技術所造成的困擾,採用低玻璃轉 移溫度之 Hydrogen Silsequioxane (HSQ)的聚合物 材料,可以於低溫下進行壓印製程,並且可以藉 由氧電漿進行殘留層(Residual Layer)乾蝕刻等加 工,但需要較大的操作壓力。(3)UV 光固化型壓印 技術:本製程是對於低溫製程及大量生產等需求 的製程所常被採用的一種方式,其需要採用 UV 光固化型高分子做為壓印用材料。此外,一般可 以採用透明基板(玻璃、石英或是 PET 等軟性材料) 或是透明壓印模具(石英、Polydimethylsiloxane (PDMS) 等高分子材料), 使 UV 光可以穿透模具 並與 UV 光固化型之高分子反應使其固化。

圖五為 Samsung 預測之捲對捲連續式微奈米 圖案化技術進化圖[6],第一代以捲對捲連續式真

空塗佈製程搭配傳統微影製程,再進行濕式蝕刻 技術,如此連續式製程已被建立,但真空設備成 本較高,且後續製程時間仍較久。第二代則改良 真空塗佈技術製程部分,於一大氣壓下進行連續 式塗佈製程,再進行後段微影蝕刻製程。第三代 則是採用微奈米壓印的技術,分別使用壓印技術 及接觸式印刷技術搭配使用,進而取代微影與蝕 刻的階段,其製程速度可以大大提升,即可提升 產量以及降低成本。







圖五 由 Samsung 預測之 Roll-to-Roll 微奈米圖案化 製程技術進化圖 [6]

103
余王傑、洪昭南:微奈米壓印技術於光學薄膜應用 W. J. Yu and C. N. Hong: Introduction to Micro/nano-imprint Technology for Optical Thin Film Applications



#### 圖六 微奈米壓印技術於光學薄膜應用上概分為光電元件與顯示器用薄膜

常見的微奈米壓印技術之應用,除了先前所 提到之光碟製備上被採用外,近年來,光電產業 的蓬勃發展,微奈米壓印技術也陸續的切入到光 學薄膜的製程當中,整理於圖六所示。基於本身 具備可大量及連續式製備等優勢,並擁有微奈米 圖案轉印等能力,目前已經可以逐漸看到光學薄 膜製備已是微奈米壓印技術之應用項目當中最早 成熟的。本文即針對現今採用微奈米壓印技術製 備光學薄膜等相關應用;包括微鏡陣列 (Micro-Lens-Array)、抗反射膜(Anti-reflection)、偏 光片用奈米線光柵(wire-grid)等製備,以及應用於 提升有機發光元件(OLED)及太陽能電池效率等奈 米圖案製作技術,作一應用導向的介紹與說明。

## 二、微奈米壓印抗反射光學薄膜

一入射光由空氣(折射率 n=1)進入某一材料(折射 率 n≠1)之介質時,除了光穿透的現象外,本身由 於材料介面之間的折射率的改變也會造成光折射 以及光反射等光學現象一併產生。對於戶外玻 璃、手機面板、電腦顯示器螢幕等應用的使用時, 常面臨到光反射太強導致顯示品質不佳及使用不 便的問題發生,因此常見的抗眩(Anti-Glare)薄膜 以及抗反射(Anti-reflection)功能性光學薄膜則成 為顯示器的一項有效的產品。常見的抗反射光學 薄膜可以利用不同折射率之多層薄膜(Multiple Thin-film)堆疊下,有效調整薄膜厚度以及各薄膜 材料的折射率(調整成 1/4 入射光波長),導致與入 射光波長形成破壞性干涉(Destructive Interference),即可將光反射現象降低,例如一般 常見的市售眼鏡的鏡面皆有鍍上抗反射的多層膜 的處理。另一種抗眩表面處理的方式是將表面粗 糙化,使反射光分散而使影像糊掉,造成低強度 反射光的效果,表面粗糙化抗眩薄膜之光反射率 當然比起抗反射薄膜來的高一些。利用微奈米壓 印技術來製備抗反射薄膜表面則是一項不同的製 作技術,其利用漸進式折射率不會反射入射光之 原理來抗反射。我們利用鋁陽極氧化(Anodic Aluminum Oxide; AAO)處理製備奈米級多孔性表 面,控制其奈米孔徑大小使其形成尖錐狀,如圖 七所示,並將該奈米多孔結構做為模具,進行壓 印 PMMA (Poly(methyl methacrylate))的製程,即可 以得到奈米尖錐結構;如此的奈米結構,當一入 射光進入穿透該結構時,由於 PMMA 材料(n~1.5) 與空氣(n=1)所佔的比例是漸進式的增加,並非發 生突然的折射率改變,整體的光折射率可以視為 由 n=1 漸進式的增加,由 1.1、1.2、1.3、1.4 到 1.5 的改變,使折射率漸進變化即可以得到有效的抗 反射效果。此結構就如同蛾眼(Moth's eye)結構, 其表面即具有奈米級的半圓球凸狀結構,而可以 有效的將光反射降至非常低。圖八即為對於平面 表面與以奈米壓印奈米尖錐結構之可見光範圍的 光穿透率比較,抗反射效果非常明顯,甚至可以 達到 99%的高穿透率。[7]



華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 101-108





## 三、奈米壓印光柵結構

偏光膜在液晶顯示器的結構當中是非常重要的一層光學膜,其主要的功能則是讓光穿透時具有極化方向選擇性的通過,也就是可以過濾掉某一偏極方向的光,而只穿透過特定之偏極化光。而偏光膜的效能決定可以由光穿透率的消光比(Extinction Ratio)來決定,其代表為於一具有寬波 長範圍內的兩種光偏振態 TM(Transverse Magnetic) 與 TE(Transverse Electric)的比例。優異的偏光膜的 條件須同時具備高消光比及容易製作等技術。對 於重覆平行奈米線光柵圖案化製作,奈米壓印即 可以勝任此技術,甚至可以搭配連續式且可大量 生產之捲對捲(Roll-to-Roll; R2R)的壓印技術。

圖九即是以捲對捲滾筒壓印 R2RNIL 方式製 作雙層金屬線光柵結構。[8] 首先先將軟性透明 PET 基板以滾筒塗佈方式鍍上一層液態 UV-硬化 型光阻劑,再由滾輪帶動,將具有光阻劑的基板 表面利用具有奈米光柵圖案之滾筒來進行壓印成 型的動作,操作壓力約為 0.1MPa,可將奈米光柵 圖案轉印至光阻劑上,使光阻劑形成奈米光柵的 圖案。在轉印的同時,UV 光經由 PET 基板照射 至 UV-硬化型光阻劑上,曝光使阻劑硬化後,具 圖案之薄膜再順著滾輪帶出,並脫模完成壓印的 製程。如此即可以形成光阻劑之光柵結構。再利 用蒸鍍技術將鋁或其他金屬鍍上奈米結構的表面 (如右圖所示),即完成以奈米壓印製備雙層金屬線 光柵結構的製作。



# 圖九 以捲對捲滾筒壓印 R2RNIL 方式製作雙層 金屬線光柵結構 [8]

圖十為壓印後之奈米光柵結構的消光比效能 圖,左圖為以 200 m 厚之 PET 裸基板進行的穿 透量測試驗,可以量測出於可見光波長範圍內具 備高於 85%的光穿透率。當光穿透過具有金屬線 光柵(50nm 金屬線寬以及 100nm 間距)結構時, 不同偏極方向的光可以造成穿透能力非常大的差 異。如右圖所示,TM 光穿透率明顯的遠大於 TE 光穿透率,消光比甚至高達 1000 倍,極適合作為 液晶顯示器用之偏光膜結構。



#### 圖十 雙層金屬線光柵結構 [8]

#### 四、微米壓印微透鏡陣列結構

對於 R2R 的壓印製程上, 微奈米模具的製作 是一項重要且不容易的工作。一種微米模具的製 作方式[9]是先將軟性 PC 材料置於具備圖案之矽 模具表面上,並以氣壓方式來加壓及加溫來成型 圖案,使其形成具備微透鏡陣列的結構的 PC 平面 材料; 再將 PC 平面材料捲曲並包覆於滾筒上,並 灌入 PDMS 溶液, 如圖十一所示, 經硬化後, 微 透鏡陣列 PDMS 模具即可以完成。再將 PDMS 模 具架設於壓印機台上,塗佈 UV-硬化型 epoxy 光阻 劑,並由刮刀將阻劑均勻塡滿模穴中,再將微透

#### 余王傑、洪昭南:微奈米壓印技術於光學薄膜應用

W. J. Yu and C. N. Hong: Introduction to Micro/nano-imprint Technology for Optical Thin Film Applications 鏡陣列的結構壓印至 PMMA 基板上;同時 UV 光 由 PMMA 基板背後照射至 UV-硬化型光阻劑上, 曝光使阻劑硬化後脫模。如此完成連續式轉印微 透鏡陣列結構之圖案轉印製程。(圖十二) 材料表 面具有微透鏡陣列的結構下,光穿透過凸透鏡表 面時會有光強度增強的效果,如<u>圖</u>十三所示,由 雷射光穿透過具有微米壓印微透鏡陣列結構時, 可以看到分散狀之雷射光點圖。此外所對光強度 進行量測,也可以得到明顯的光強度差異的對比。



圖十一 以 PC 材料微透鏡陣列(MLA)翻印製作 PDMS 滾筒模具 [9]



圖十二 滾筒連續式壓印微透鏡陣列圖案[9]





## 五、微奈米壓印於發光二極體之應用

平面顯示器乃是光電產業中的一大分支,占 所有電子與光電業產值極大的比例,目前更是以 液晶顯示器(LCD)為主流,未來無機/有機發光 二極體(LED/OLED)勢必逐漸取代 LCD, 甚至 將其淘汰。但無論是主流的液晶顯示器 (LCD),

或是下一世代的有機發光二極體顯示器 (OLED) 都是架構於在玻璃基板上進行半導體製程(微 影、薄膜沈積和蝕刻),因此皆需要極昂貴的設備 及相當複雜的製程。以微米壓印技術,可容易地 在現行的透明導電薄膜上進行圖案化製程,大幅 降低製作成本,並可將畫素、尺寸進一步縮小, 來提高解析度。在未來低成本化的要求以及產品 的多樣化與大面積化之需求下,更簡單的圖案化 製作流程,如以微/奈米壓印技術取代目前光學微 影蝕刻(Photo-lithography)技術等,將為重要技術 發展趨勢。

OLED 的發光效率較背光模組式 LCD 高出甚 多,但 OLED 的發光效率仍有很大的提昇空間, 一般認為提高 OLED 發光效率,並大幅降低 OLED 製作成本,提昇元件壽命,未來 OLED 即有機會 取代 LCD。OLED 元件產生的光線僅有 20%導向 正面,其餘 80%被侷限在元件內,並且以波導 (Wave-guide)方式被平行地引導至基板或元件的 側邊,無法完全由正面取出利用,因此有許多研 究致力於提升 OLED 元件正面的光萃取效率 (Light Extraction Efficiency),以增加 OLED 的發光 效率。

圖 十 四 即 為 光 子 晶 體 (Photonic Crystal)結構,可以應用於 OLED 的發光 元件上。其方式是利用有序的規則狀圖案 形成光子晶體結構模具,以奈米壓印方式 轉印於 ITO 玻璃基板上,如圖十五表示。 [10] 光子晶體結構可以破壞側向波導效 應,以增強 OLED 元件正面輸出的電性與 光強度,所增加的效率與發光強度可以達 到 50%以上(圖十六)。

華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 101-108





#### 圖十五 奈米壓印形成之光子晶體圖案[10]



## 圖十六 具光子晶體結構之 OLED 元件可以獲得 較高的光萃取效率 [10]

## 六、微奈米壓印於太陽能電池之應用

太陽能電池本身受限於材料本身的 特性,光電轉換效率的提升一直是亟需突 破的最重要技術瓶頸,無論是有機材料 (染料敏化太陽能電池)或是無機材料(矽 基板、三/五族)等等。除了低成本及大量 生產製程等是目前的重要研究課題外,在 幾何設計上,利用太陽能結構之光捕捉 (Light Trapping)效率的提升也是有效提 升太陽能電池效能的方式之一。光捕捉的 行為即是表示光線曝照於太陽能電池基 板之光吸收的一種模式,例如集光鏡 (Collector Mirrors)、微稜型基板 (Micro-prism Substrate)、V型溝槽設計等 等。而以微奈米壓印製備之光子晶體來提升太 陽能電池的效能,也是一項具有潛力的研究。

以圖十七之搭配有光子晶體的多層薄膜結 構有機太陽能電池為例。[11]一般多層結構即 包括: 鋁金屬傳導層(Al)、氧化鋅奈米晶層 (nc-ZnO)、有機主動層(TDPTD:PCBM)、導電高分 子層(PEDOT:PSS)、透明導電膜(ITO)等,分別鍍 於玻璃基板上。由於透過太陽入射光照射後,發 生光電轉換效應主要是在主動層(TDPTD:PCBM) 內進行,因此針對有機主動層(TDPTD:PCBM), 以奈米壓印製程技術來進行圖案化製作光子晶 體,製作 40nm 底層以及高度 180nm 的六角柱陣 列,角柱彼此間距為400nm。光子晶體製作完後, 再依序鍍上其他薄膜層,此結構可以減少光入射 後由水平方向流失,而加強集中垂直於表面進 入,足以提升光捕捉效率,而反映在光雷轉 換效率及電性上。比較傳統平板式太陽能 電池與具光子晶體太陽能電池之效率,整體 上光子晶體太陽能電池可以提升約 68%的 效率。



#### 七、結論

近年來,光電元件的技術開發已經是成為全 世界非常重要的一項產業,尤其台灣的半導體與

#### 余王傑、洪昭南:微奈米壓印技術於光學薄膜應用

W. J. Yu and C. N. Hong: Introduction to Micro/nano-imprint Technology for Optical Thin Film Applications

顯示器產業更是為全球技術領先的龍頭之一。雖 然如此,低成本製程與效能提升仍是各研發單位 一致的目標與方向。微奈米壓印技術具有不需昂 貴的真空製程設備以及可轉印高解析度圖案化等 優勢,加上搭配捲對捲的生產製程技術,產能更 足以向上攀升。目前韓國已經宣稱可以利用捲對 捲製程技術製作電晶體元件於液晶顯示器上,日 本也採用捲對捲奈米壓印技術正在進行開發顯示 器用之光學薄膜,縱使量產能力仍在建立突破 中,但該技術也漸成熟,也受到各光電半導體大 廠的重視而進行研發,尤其軟性電子時代在泛眾 熱切期待中正快速來臨,微奈米壓印技術取代傳 統半導體微影製程的實現,也指日可待。

## 誌謝

本計畫特別感謝經濟部學研科專計畫 98-EC-17-A-01-S2-0065及經濟部能源科技研究中 心推動計畫 98-D0204-2 的補助。

## 參考文獻

[1] Mark Bohr, Intel Website. (www.intel.com)

- [2] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, APL, Vol. 67, 3114 (1995)
- [3] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, Science, Vol. 272, 85 (1996)
- [4] Hewlett-Packard Development (www.hp.com) (2006) NIL Technology (www.nilt.com)
- [5] Samsung / Center for Advanced Microelectronic Manufacturing (www.samsung.com)
- [6] T. Yanagishita, T. Kondo, K. Nishio and H. Masuda, J. Vac. Sci. Technol. B 26(6) pp. 1856 (2008)
- [7] S. H. Ahn, J.-S. Kima and L. J. Guo, J. Vac. Sci. Technol. B 25 (6) pp.2388 (2007)
- [8] C.-Y. Chang, S.-Y. Yang , and M.-H. Chu, Microelectronic Engineering Vol. 84 pp.355 (2007)
- [9] Jay W. Yu, Y.-B. Guo, J.-Y.Chen and Franklin C.-N. Hong, Proc. of the SPIE, Vol. 7140 pp. 71400C (2008)
- [10] D.-H. Ko, John R. Tumbleston, L. Zhang, Stuart Williams, Joseph M. DeSimone, Rene Lopez and Edward T. Samulski, Nano Lett.,9 (7), pp. 2742 (2009)

# 單效吸收式冰水主機之解析模式

李銘偉<sup>a</sup> 鄧凱仲<sup>b</sup> 謝品華<sup>b</sup> 王子奇<sup>c</sup> a中國鋼鐵股份有限公司化工製程與淨水技術組 b中國文化大學化學工程與材料工程學系暨奈米材料碩士班 c中國文化大學化學工程與材料工程學系

## 摘要

吸收式冰水主機已經成為工廠提升能源有效利用率的重要手段之一,唯其操作牽涉到 的工作流體眾多,並且需要考慮到吸收循環(absorption cycles)的熱力學性質,因此吸收式 冰水主機的模式建置便是重要的研究議題。在本研究中利用 Dühring 方程式討論吸收劑與 冷凍劑的熱力學性質,並利用冰水、冷卻水、吸收劑、冷凍劑以及蒸氣質量與能量平衡關 係建置單效吸收式冰水主機的解析模式,利用此解析模式配合既有工廠的維護保養數據以 及材料特性參數計算出各單元設備的熱交換效率、冰水主機未知狀態變數以及性能參數 (COP, coefficient of performance)。

關鍵詞:吸收式冰水機、吸收循環、Duhring 方程式、性能參數

## Analytic modeling of single-effect absorption chillers

M. W. Lee<sup>a</sup>, K. J. Deng<sup>b</sup>, P. H. Shiesh<sup>b</sup>, T. C. Wang<sup>c</sup>

a Section of Chemical Process and Water Treatment, China Steel Corporation b Department of Chemical and Materials Engineering and Master Program of Nanomaterials, Chinese Culture University c Department of Chemical and Materials Engineering, Chinese Culture University

## Abstract

Achieving high energy efficiency, significant efforts have been put by industrial communities into the using of the absorption chillers. Nevertheless, the complicated working fluids and the thermodynamic properties of absorption cycles make the chiller operation difficult. Thus, modeling the absorption chiller is an important issue for chiller operation. In the present work, we used Dühring equation to calculate thermodynamic properties of absorbent and refrigerant and make mass and engry balance of working fluid. These concepts make analytic single-effect absorption chiller models developed. In our study, the real-plane operating data and material property are using to the evaluation of heat exchanger effectiveness for each unit of the single-effect absorption chiller. Applied the effectiveness to analytic model, the value of un-measured state variables and the influence of operation variables for chiller on coefficient of performance (COP) has been discussed.

## Key words: absorption chiller, absorption cycles, Duhring equation, COP

一、前言

吸收式冰水主機與常見的離心式與往復式冰 水主機最大的差異是在吸收式冰水主機藉由產生 器(Generator)和吸收器(Absorber)來取代壓縮機, 並且以熱能來作為動力,其中熱能的來源可透過 瓦斯直燃、蒸氣或熱水;在傳統石化產業或鋼鐵 產業中,生產過程常產生過剩的蒸氣或熱水,因 此利用吸收式冰水主機製冷可視為提升工廠能源

## 李銘偉等人:單效吸收式冰水主機之解析模式 M. W. Lee et al.: Analytic modeling of single-effect absorption chillers

符號			下標符號		
Т	穩態內部流體溫度	°C	а	吸收器	
ṁ	質量流率	$kg \ s^{-1}$	С	冷凝器	
Ż	熱流率	kW	е	蒸發器	
t	外部流體溫度	°C	g	產生器	
$\mathbf{C}_p$	比熱	$kJ kg^{-1}k^{-1}$	i	進口	
$h^{fg}$	潛熱	$kJ kg^{-1}$	0	出口	
h	焓	$kJ kg^{-1}$	r	冷煤	
x	吸收劑的重量百分比	%	w	外部流體	
а	Dühring 梯度		0	參考點	
$a', a_0$	式(1)的常數		1	稀溶液	
b	Dühring 截距		2	濃溶液	
$b', b_0$	式(1)的常數			上標符號	
ε	效率值		l	液態	
α	1/T <sup>*</sup> 對1/T作圖斜率		v	氣態	
$\overline{\alpha}$	濃度範圍內 α 平均值		'	非穩態點	
			*	露點	
			ex	外部流體	
			in	內部流體	

的有效利用率的一個重要手段,但是因為吸收式 冰水主機牽涉到的工作流體眾多,在內部流體包 含吸收劑以及冷凍劑,在外部流體包含冰水、冷 卻水以及熱水或蒸氣,因此吸收式冰水主機的操 作相對於其他冰水主機會顯的較為困難,過去有 許多學者針對吸收式冰水主機的模式建置進行相 關的研究,希望藉由模式建置簡化吸收式冰水主 機的操作問題。

符號表

[1~3]提出的吸收式冰水主機模型主要用於主 機內工作流體(吸收劑與冷凍劑)的不同對於主機 的大小以及效能的影響;[4,5]從熱力學觀點探討 工作流體在溫度部分的理想吸收循環,研究中說 明吸收式冰水主機各元件的溫度以及熱量在滿足 熱力學第一與第二定律的情況下,仍然需要考量 蒸發熱的溫度條件,也就是工作流體一但選定 後,溫度條件將會左右冰水主機是否能正常運 行;[1~5]所提出的模型主要應用在吸收式冰水主 機中工作流體的選擇以及對應的溫度設計上,對 於實際吸收式冰水主機的操作條件探討並無很大 的助益。

[6]提出了吸收式冰水主機的理論模型用於探 討冰水主機的操作條件,研究中採用[7,8]的效能 特性模型應用於商用吸收式冰水主機中,其模型 可利用一些特性參數計算出設備中熱交換器大 小、流速以及工作流體之組成;Kim 等人利用 Dühring 方程式[9]以及熱交換器效率[10]建置了單 效吸收式冰水主機解析模型,並且提出了快速演 算方法可以求得工作流體以及吸收循環的各項資 訊[11]。

在本研究中,主要依照[11]的研究為基礎,建 置 LiBr/H<sub>2</sub>O 單效吸收式冰水主機模型,在模型建 置過程中結合實廠冰水主機運轉狀態,與一般文 獻最大不同在於:(1)考慮冷卻水流經吸收器後再 流經冷凝器,主要為了節能的目的考量;(2)為避 免吸收劑部分會與低濃度吸收劑混合。另外為了 使所建置的模式的具有實用性,因此在本研究中 的已知參數與數據值除了採用文獻上所提供的材 料物性資料,其餘的數據均採用冰水主機在進行 維修保養時所量測的參數,利用這些參數以及建 置模式可估算出冰水主機系統中無法直接量測的 狀態變數、各種重要單元的操作效率以及整個冰 水主機的性能參數(Coefficient of Performance, COP)。

在[11]的研究中,各設備單元的效率值為給 定狀態,本研究利用實廠的吸收式冰水主機數據 計算效率值後,再進行操作模式的探討。

#### 二、理論

單效式吸收式冰水主機主要由吸收器、產生 器、冷凝器、蒸發器以及熱交換器五個主要元件 所構成,這些主要元件也可視為熱交換器。圖 1 顯示這類型單效式吸收式冰水主機的架構。吸收 式冰水主機的主要工作流體分成內部流體以及外 部流體,內部流體包含吸收劑以及冷凍劑,在本 研究中吸收劑為溴化鋰水溶液,冷媒則為水,外

## 華岡工程學報第26期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院

Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 109-116

部流體包含冰水、冷卻水以及蒸氣。冷媒在蒸發 器中因為與冰水的熱交換,使得冷媒蒸發為氣 態,然後於吸收器中受到吸收劑的吸收,之後含 有冷媒的吸收劑流經熱交換器再進入高溫產生器 中,在產生器中含有冷媒的吸收劑因為蒸氣的加 熱使得冷媒由吸收劑中得以蒸發出來,之後吸收 劑流經熱交換器再回到吸收器中噴灑出來以進行 吸收冷媒之用。冷凝劑在產生器中被蒸發出來之 後,流到冷凝器中利用冷卻水將之冷卻液化,再 流至蒸發器中進行下一循環。



圖1單效式吸收式冰水主機示意圖

單效吸收式冰水主機模式建置須考量到熱力 學參數、質量平衡以及能量平衡等關係,以下從 各方面逐一介紹:

(一)系統溫度與熱力學參數計算

Dühring 方程式提供溶液濃度變化時平衡溫 度的計算方式,平衡溶液溫度T和露點溫度T\*之 間的關係。如下式1所示:

$$T = (a'x + a_0)T^* + (b'x + b_0)$$
(1)

其中a'、 $a_0$ 、b'、 $b_0$ 是在某特定範圍濃度的特性 常數。[12]提供了在濃度範圍 0 到 70%時溴化鋰水 溶液的特性常數數值。因為產生器以及吸收器的 露點溫度分別為 $T_c$ 、 $T_e$ ,因此可以藉由 Dühring 方程式得到式(2)到(5)的關係。

$$T_{gi} = (a'x_1 + a_0)T_c + (b'x_1 + b_0)$$
(2)

$$T_{aa} = (a'x_2 + a_0)T_c + (b'x_2 + b_0)$$
(3)

$$T_{ai} = (a'x_4 + a_0)T_a + (b'x_4 + b_0) \tag{4}$$

$$T_{aa} = (a'x_2 + a_0)T_a + (b'x_2 + b_0)$$
(5)

溶液的焓與濃度關係圖中可得一條 Dühring 線,其斜率關係可用於計算相同溫度下,溶液在 不同濃度的情況下之焓,進而求得溶液在不同濃 度的比熱[13],若考慮溴化鋰水溶液一個基準濃度 x<sub>0</sub>,則當濃度為 x<sub>i</sub>時稀溴化鋰水溶液與濃溴化鋰 水溶液的比熱可分別表示如式(6)所示:

$$C_{p,x_i} = (1 - \frac{x_i}{x_0})(C_{p,r}^v - (1 - \overline{\alpha}_{x_0 x_i})\frac{dh^{Jg}}{dT}) + \frac{x_i}{x_0}C_{p,x_0}$$
(6)

其中 $\alpha$ 為1/T對1/T<sup>\*</sup>作圖時的斜率,因此由式(1)的定義以及回歸的結果可得 $\overline{\alpha}_{xaxi}$ 如式(7):

$$\overline{\alpha}_{x_0 x_i} = 0.826(\frac{x_0 + x_i}{2}) + 0.631 \tag{7}$$

又式(6)中
$$\frac{dh^{1g}}{dT}$$
為冷媒在特定溫度下潛熱對

溫度的變化關係,因未在本研究中的冷媒為水, 因此利用蒸氣表的數值(溫度範圍在 303.15K~313.15K)進行回歸可得式(8):

$$\frac{dh^{fg}}{dT} = -2.6818 \frac{KJ}{Kg \cdot K} \tag{8}$$

利用上述的結果可得在建置冰水系統模式時 所需之所有與熱力學性質相關的參數。

(二)各單元之質量平衡與能量平衡

#### <u>産生器</u>

低濃度吸收劑溶液經過熱交換器後進入產生 器,藉由著低壓蒸氣的加熱可分離出冷媒蒸氣以 及高濃度的吸收劑溶液,流體的質量流率、溫度 以及濃度可參閱圖 2。



#### 圖2產生器架構圖

產生器的質量平衡關係可參閱式(9)

$$\dot{m}_s x_1 = (\dot{m}_s - \dot{m}_r) x_2$$
 (9)

產生器的能量平衡關係可分成內部流體與外 部流體進行探討,外部流體的能量平衡關係可以 式(10)表示:

$$\dot{Q}_{g}^{ex} = m_{wg} C_{p,w}^{v} (t_{gi} - t_{go})$$
(10)  
內部流體的能量平衡可參閱式(11)

#### 李銘偉等人:單效吸收式冰水主機之解析模式

M. W. Lee et al.: Analytic modeling of single-effect absorption chillers

$$Q_{g}^{m} = \dot{m}_{s} C_{p,x_{1}} (T_{go} - T_{gi}^{\nu}) + \dot{m}_{r} [\overline{\alpha}_{g} h_{c}^{fg} + C_{p,r}^{\nu} (T_{ci}^{\nu} - T_{go})]$$
(11)

其中 $\alpha_g$ 可依照 $\alpha$ 的定義以及式(1)整理如下式:

$$\overline{\alpha}_g = (\frac{T_{gi} + T_{go}}{2T_c})^2 \frac{1}{a'(x_1 + x_2)/2 + a_0}$$
(12)

在式(11)中T<sub>ci</sub>為冷媒蒸氣的溫度,可簡單的 以蒸發器的入出口平衡溫度的平均作為表示。

$$T_{ci}^{\nu} = \frac{T_{gi} + T_{go}}{2}$$
(13)

### 冷凝器

由發生器產生的氣態冷媒經過冷卻水冷卻 後,形成液態冷媒,流體的質量流率、溫度以及 濃度可參閱圖 3。



圖 3 冷凝器架構圖

冷凝器的能量平衡關係可分成內部流體與外 部流體進行探討,外部流體的能量平衡關係可以 式(14)表示:

$$\dot{\mathbf{Q}}_{c}^{in} = \dot{m}_{r} h_{c}^{fg} + \dot{m}_{r} C_{p,r}^{l} (T_{ci}^{\nu} - T_{c})$$
(15)

#### <u>蒸發器</u>

由冷凝器出來的液態冷媒經過膨脹閥後形成 氣液混合態,進入蒸發器後吸收回流冰水所提供 的熱能形成部分的冷媒蒸氣以及部分的液態冷 媒,流體的質量流率、溫度以及濃度可參閱圖4。





$$\dot{m}_r = \dot{m}_r^v + \dot{m}_r^l \tag{16}$$

蒸發器的能量平衡關係可分成內部流體與外 部流體進行探討,外部流體的能量平衡關係可以 式(17)表示:

$$\dot{Q}_{e}^{ex} = \dot{m}_{we} C_{p,w} (t_{ei} - t_{eo})$$
 (17)  
內部流體的能量平衡可參閱式(18):

$$\dot{Q}_{e}^{in} = \dot{m}_{r} h_{e}^{fg} - \dot{m}_{r}^{l} h_{e}^{fg} - \dot{m}_{r} C_{p,r}^{l} (T_{c} - T_{e})$$
 (18)

#### 吸收器

從蒸發器流出的冷媒蒸氣會進入吸收器中被 由熱交換器所流出的高濃度吸收劑吸收,吸收劑 與冷媒混合後會與部分蒸發器所產生的液態冷媒 混合形成低濃度吸收劑,此時低濃度吸收劑部分 會回流與高濃度吸收劑混合,主要目的在於防止 結晶以及節能,各流體的質量流率、溫度以及濃 度可參閱圖 5。



圖 5 吸收器架構圖

蒸發器液態冷媒與吸收器出口吸收劑混合(圖 5中A區)的質量平衡關係可以式(19)表示:

 $(\dot{m}_{s} - \dot{m}_{r}^{l} + \dot{m}_{ra})x_{3} = (\dot{m}_{s} + \dot{m}_{ra})x_{1}$  (19) 濃溶液與稀溶液回流混合(圖5中B區)的質量 平衡關係可以式(20)表示:

 $(\dot{m}_s - \dot{m}_r)x_2 + \dot{m}_{ra}x_1 = (\dot{m}_s - \dot{m}_r + \dot{m}_{ra})x_4$  (20)

吸收器的能量平衡關係可分成內部流體與外 部流體進行探討,外部流體的能量平衡關係可以 式(21)表示:

$$\dot{Q}_{a}^{ex} = \dot{m}_{wa}C_{p,w}(t_{ao} - t_{ai})$$
(21)
內部流體的能量平衡可參閱式(22)

$$\begin{aligned}
\mathcal{Q}_{a}^{m} &= (m_{s} - m_{r})C_{p,x1}(T_{ai}^{*} - T_{ao}) + (m_{r} - m_{r}^{*}) \\
&[\overline{\alpha}_{a}h_{e}^{fg} + C_{p,r}^{v}(T_{e} - T_{ao}) - C_{p,x4}(T_{ai}^{''} - T_{ai})]
\end{aligned}$$
(22)

其中αα可依照α的定義以及式(1)整理如下式:

$$\overline{\alpha}_{a} = \left(\frac{T_{ai} + T_{ao}}{2T_{e}}\right)^{2} \frac{1}{a'(x_{1} + x_{4})/2 + a_{0}}$$
(23)

蒸發器液態冷媒與吸收器出口吸收劑混合(圖 5中A區)的能量平衡關係可以式(24)表示:

: in

Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 109-116

$$\dot{m}_{r}^{l}C_{p,r}^{l}T_{e} + (\dot{m}_{s} - \dot{m}_{r}^{l} + \dot{m}_{ra})C_{p,x3}T_{ao} = (\dot{m}_{s} + \dot{m}_{ra})C_{p,x1}T_{ao}'$$
(24)

濃溶液與稀溶液回流混合(圖5中B區)的能量 平衡關係可以式(25)表示:

$$\dot{m}_{ra}C_{p,x1}T'_{ao} + (\dot{m}_s - \dot{m}_r)C_{p,x2}T'_{ai} = (\dot{m}_s - \dot{m}_r + \dot{m}_{ra})C_{p,x4}T''_{ai}$$
(25)

### <u>熱交換器</u>

高溫的高濃度吸收劑在進入吸收器之前,可 先與低溫低濃度的吸收劑進行熱交換,一方面可 減輕蒸發器的蒸氣負荷,另一方面亦可減少吸收 氣的冷卻水負荷,流體的質量流率、溫度以及濃 度可參閱圖6。



#### 圖 6 熱交換器架構圖

熱交換器的能量平衡可分成高濃度吸收劑與 低濃度吸收劑兩種,可分別參閱式(26)以及式(27)。

$$\dot{Q}_{s}^{hc} = (\dot{m}_{s} - \dot{m}_{r})C_{p,x_{2}}(T_{go} - T'_{ai})$$
 (26)

$$\dot{Q}_{s}^{lc} = \dot{m}_{s} C_{p,x_{l}} (T'_{gi} - T'_{ao})$$
 (27)

(三)各單元之換熱效率

吸收器中濃吸收劑溶液吸收氣態冷媒,並且 將熱量移除到冷卻水中,其中內部工作流體在進 入以及離開吸收器的溫度分別為 $T_{ai}^{"}$ 、 $T_{ao}$ ,冷卻 水的進出口溫度分別為 $t_{ai}$ 、 $t_{ao}$ ,因此吸收器效率 值 $\varepsilon_a$ 如式(28)所示:

$$\varepsilon_a = (T_{ai}'' - T_{ao})/(T_{ai}'' - t_{ai})$$
<sup>(28)</sup>

在濃吸收劑溶液與稀吸收劑溶液的熱交換單 元中,濃吸收劑溶液在熱交換單元的入出口溫度 分別為T<sub>go</sub>、T'<sub>ai</sub>,稀吸收劑溶液在熱交換單元的 入出口溫度分別為T'<sub>ao</sub>、T'<sub>gi</sub>,因此熱交換器效率 值ε,如式(2)所示:

$$\varepsilon_s = (T_{go} - T'_{ai})/(T_{go} - T'_{ao})$$
 (29)

冷凝器中假設*T<sub>c</sub>*為冷凝器的露點溫度,因此 假設冷媒在冷凝器中的溫度均為*T<sub>c</sub>*,冷媒在冷凝 的過程中熱量傳遞給冷卻水,此時冷卻水進出冷 凝器的溫度分別為 $t_{ci}$ 、 $t_{co}$ ,因此冷凝器中效率值  $\varepsilon_c$ 如式(30)所示:

$$\varepsilon_c = (t_{co} - t_{ci}) / (T_c - t_{ci})$$
(30)

蒸發器露點溫度假設為 $T_e$ ,因此假設冷媒在 蒸發器中的溫度均為 $T_e$ ,冷媒的主要提供熱量給 回流冰水,此時冰水進出蒸發器溫度分別為 $t_{ei}$ 、  $t_{eo}$ ,因此在蒸發器中效率值 $\varepsilon_e$ 如式(31)所示:

$$\mathcal{E}_{e} = (t_{ei} - t_{eo}) / (t_{ei} - T_{e})$$
(31)

產生器是利用蒸氣加熱稀吸收劑溶液,分離 吸收劑以及冷媒,因為工廠的蒸氣換熱蒸氣後來 凝結成水,牽涉到相變化的問題,因此不討論產 生器的效率值。另外,整體冰水主機性能係數 COP 定義可參閱式(32)

$$COP = \dot{Q}_e^{ex} / \dot{Q}_g^{ex}$$
(32)

## 三、結果與討論

冰水主機工作流體的物理性質參數可參閱表 1,而由每月維修保養所量測的數據值可參閱表 2。

符號	意義	數值				
$h_e^{fg}$	溶液在蒸發器內部的潛熱	2500				
$h_c^{fg}$	溶液在冷凝器內部的潛熱	2500				
$C_{p,w}$	冷媒比熱	4.2				
$C_{p,x0}$	吸收劑比熱	2.18				
$C^l_{p,r}$	吸收劑液態比熱	4.2				
$C_{p,r}^{v}$	吸收劑氣態比熱	1.85				
a	吸收劑的特性常數	0.538				
$a_0$	吸收劑的特性常數	0.845				
b	吸收劑的特性常數	48.3				
$\overline{b}_0$	吸收劑的特性常數	-35.6				
<i>x</i> <sub>0</sub>	吸收劑的參考濃度	0.5				

表1工作流體之物性常數

表2單效吸收式冰水主機實廠量測數值

	量測數值		量測數值
$T_{go}$	362.25	$T'_{ai}$	326.65
$T''_{ai}$	320.35	$T'_{ao}$	315.45
$T'_{gi}$	348.35	$T_e$	286.65
t <sub>ei</sub>	291.95	t <sub>eo</sub>	288.4500
t <sub>ai</sub>	303.15	t <sub>ao</sub>	306.85
t <sub>ci</sub>	306.85	$t_{co}$	309.85
t <sub>gi</sub>	408.15	t <sub>go</sub>	365.65
<i>x</i> <sub>1</sub>	0.5614	<i>x</i> <sub>2</sub>	0.6047
$\dot{m}_{wg}$	5390	$\dot{m}_{we}$	606000
$\dot{m}_{wc}$	760000	$\dot{m}_{wa}$	760000

李銘偉等人:單效吸收式冰水主機之解析模式 M. W. Lee et al.: Analytic modeling o

*m*, 46800 已知表 1 溴化鋰水溶液的特性常數值和表 2 各參數點的穩態數值後,利用方程式(3)計算出  $T_c$ ,將 $T_c$ 與代入方程式(2)計算出 $T_{gi}$ ,利用 $T_{gi}$ 與 Teo 依照方程式(13)計算出Tci,從方程式(9)可以求 得 $m_r$ 。此時利用式(6)與式(7)求得 $C_{p,x_1}$ 與 $C_{p,x_2}$ , 分別聯立式(20)、(25)以及(19)、(24)後可得 m<sub>n</sub>、x<sub>4</sub>、 *m*<sup>*l*</sup><sub>*r*</sub>、*x*<sub>3</sub>, 如前所示利用用式(6)與式(7)求得*C*<sub>*p*,*x*<sub>2</sub></sub>與 C<sub>p,x1</sub>,並且利用式(4)、式(5)以及式(16)可分別求出  $T_{ai}$ 、 $T_{ao}$ 與 $\dot{m}_{r}^{\nu}$ 。此時可求得吸收式冰水主機內部 各參數點的穩態值如表 3 所示。

	表 3 穩態值的各點數據	
符號	意義	數值
$T_c$	冷凝器的露點溫度	314.991
$T_{gi}$	經過熱交換器後稀溶液溫度	352.821
$T_{ai}$	流進吸收器的溶液溫度	324.656
$T_{ao}$	離開吸收器後的稀溶液溫度	320.312
$T_{ci}^{\nu}$	進入冷凝器前的蒸氣溫度	357.535
$\dot{m}_r$	冷媒蒸氣質量流率	3351.1
$\dot{m}_{ra}$	迴流溶液質量流率	59817
$\dot{m}_r^l$	未蒸發的冷媒溶液質量流率	0
$\dot{m}_r^v$	蒸發的冷媒溶液質量流率	3351.1
<i>x</i> <sub>3</sub>	未被氣化的液態冷媒濃度	0.5614
$\overline{x}_4$	吸收器的入口濃度	0.5797

將以上求得的穩態值各點數值代入方程式 (11)、(14)、(15)、(17)、(18)、(21)、(22)、(26)以 及(27)可得各元件的內部與外部能量流率 $Q_{o}^{in}$ 、  $\dot{Q}_{c}^{ex} \cdot \dot{Q}_{c}^{in} \cdot \dot{Q}_{e}^{ex} \cdot \dot{Q}_{e}^{in} \cdot \dot{Q}_{a}^{ex} \cdot \dot{Q}_{a}^{in} \cdot \dot{Q}_{s}^{hc} \cup \mathcal{B} \dot{Q}_{s}^{hc} ,$ 並且可根據方程式(28)、(29)、(30)以及(31)可計算 出吸收式冰水主機各元件的效率值 $\varepsilon_a$ 、 $\varepsilon_s$ 、 $\varepsilon_c$ 、 ε。。在得到各元件的效率值後即可依式(32)求得整 體冰水主機的性能係數 COP。以上元件的能量流 率與效率以及冰水主機的 COP 可參閱表 4。

符號	意義	數值
$\dot{Q}_{g}^{in}$	產生器內部流體熱流率	10746000
$\dot{Q}_{g}^{ex}$	產生器外部流體熱流率	13475000
$\dot{Q}_c^{ex}$	冷凝器外部流體熱流率	9576000
$\dot{Q}_c^{in}$	冷凝器內部流體熱流率	8976700
$\dot{Q}_e^{ex}$	蒸發器外部流體熱流率	8908200
$\dot{Q}_e^{in}$	蒸發器內部流體熱流率	8377900
$\dot{Q}_a^{ex}$	吸收器外部流體熱流率	11810000
$\dot{Q}_a^{in}$	吸收器內部流體熱流率	9009800
$\dot{Q}_{s}^{hc}$	熱交換器濃溶液熱流率	2612800

表4能量流率與效率與冰水主機 COP

a single-effect absorption entitiers					
$\dot{Q}_{s}^{lc}$	熱交換器稀溶液熱流率	2539000			
$\mathcal{E}_{a}$	吸收器效率值	0.4281			
$\mathcal{E}_{s}$	熱交換器效率值	0.7607			
$\mathcal{E}_{c}$	冷凝器效率值	0.3685			
$\mathcal{E}_{e}$	蒸發器效率值	0.6604			
COP	性能係數	0.6611			

利用上數的穩態關係結合 2009/1/1~2009/6/30 的數據資料,我們可求得不同冰水與冷卻水溫度 下,冰水供應的部份負載與蒸氣需求量的關係, 如圖 7 以及圖 8 所示,可用來進行冰水系統的耗 能預測,以2009/7/30的數據資料為例,蒸氣實際 耗用量平均 4.5ton/hr, 預測耗用量平均 4.1ton/hr, 預測誤差約10%,在容許範圍內。



圖7 冰水供應溫度18℃不同冷卻水供應溫度 之部份負載與能量輸入關係



圖8 冷卻水供應溫度29℃不同冰水供應溫度 之部份負載與能量輸入關係

### 四、結論

吸收式冰水主機利用廢熱製造冰水已經成為 目前節能減碳為主軸的產業應用趨勢,本研究主 要目的在於建置一個清楚的解析模式,在本研究 中的模式建置主要依照冰水主機的質能平衡關係 以及基本熱力學性質,並採用製程工廠在定保時 會量測到的數據值作為計算穩態平衡的依據,利 用此一模式可更清楚的瞭解到冰水主機內各狀態 變數間的關係以及各元件的效率,並可以此模式 為基礎做為未來發展最適化分析以及控制的準 備。

華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院
Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 109-116
参考文獻
 [7] S. Takada, "Absorption freez

- P. D. Iedema, "Mixtures for the absorption heat pump", Int. J. Refrigeration, Vol.5, pp.262-273 (1982).
- [2] G. Alefeld, "What needs to be known about fluid pairs to determine heat ratios of absorption heat pumps and heat transformers", In: Proceedings of IEA Heat Pump Conference, Orlando, FL, Chapter 26 (1987).
- [3] V. Tufano, "Simplified criteria for the development of new absorption working pairs", Appl. Therm. Eng., Vol.18, pp.171-177(1998).
- [4] M. Felli, "Absorption refrigeration thermodynamics", ASHRAE Trans., Vol.89, pp.189–204(1983).
- [5] R. Tozer, R. W. James, "Fundamental thermodynamics of ideal absorption cycles", Int. J. Refrigeration, Vol.20, pp.120–135. (1997).
- [6] H. M. Hellmann, F. Ziegler, "Simple absorption heat pump modules for system simulation programs", ASHRAE Trans., Vol.105, pp.780–787(1999).

- [7] S. Takada, "Absorption freezer", Japan Freezer Association in Japanese (1982).
- [8] T. Furukawa, et al. "Study on characteristic temperatures of absorption heat pumps", Proc. 20th Japan Heat Transfer Conf., June, pp508-510 (1983).
- [9] W. Haltenberger Jr., "Enthalpy–concentration charts from vapor pressure data", Ind. Eng. Chem., Vol.31, pp.783–786(1939).
- [10] M. R. Islam, N. E. Wijeysundera, J. C. Ho, "Heat and mass transfer effectiveness and correlations for counter-flow absorbers", Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.49, pp.4171–4182 (2006).
- [11] D. S. Kim, C. A. Infante Ferreira, "Analytic modeling of steady state single-effect absorption cycles", Int. J. Refrigeration, Vol.31, NO.6, pp.1012–1020(2008).
- [12] D. S. Kim, C. A. Infante Ferreira, "A Gibbs energy equation for LiBr aqueous solutions", Int. J. Refrigeration, Vol. 29, pp. 36-46(2006)

## 直接成長奈米碳管在甲醇燃料電池之應用

鄭沂聖<sup>1</sup>、蔡弘毅<sup>1</sup>、王丞浩<sup>2</sup>、林麗瓊<sup>3</sup>、陳貴賢<sup>2,3</sup>、施漢章<sup>1\*</sup>

1中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

<sup>2</sup>中央研究院原子與分子研究所

3台灣大學凝態中心

## 摘要

直接甲醇燃料電池係利用氧化還原反應產生電能,分別在陽極端與陰極端直接供給 甲醇與氧氣。近年來,直接甲醇燃料電池的焦點在於更高的效率與更低的成本,在本 論文中引進奈米尺寸的概念,同時將觸媒與碳載體尺寸縮小至奈米級,在碳載體的部 份本研究利用 MW-PECVD 系統直接成長於碳布上的奈米碳管,有別於傳統塗布製程, 本研究以奈米碳管作為載體,降低了碳管與碳布之界面阻抗,故擁有高表面積與高電 子傳遞的特性,適合作為承載電觸媒的載體。

在觸媒的部份,本實驗利用化學法製備鉑觸媒奈米顆粒,微波電漿化學氣相沈積法 具有成本低、實驗設備簡便及觸媒分佈均勻等優點,在本研究中奈米碳管上鉑觸媒負 載量約 0.1 mg/cm<sup>2</sup>,由 TEM 觀察平均粒徑約 2 nm,其相對應之觸媒表面活性面積為 800 cm<sup>2</sup>/mg,在 zeta 電位測試結果,顯示在 pH11 的膠體溶液中,具有最大電斥力,zeta 電位約為 60 mV,對照 TEM 結果可知當 zeta 電位越大可得到越小粒徑之鉑觸媒奈米顆 粒。

關鍵字:奈米碳管,直接甲醇燃料電池,直接成長,甲醇氧化

## Direct Growth of CNTs Applied in Direct Methanol

## Fuel Cell

Y. S. Jeng<sup>1</sup>, H. Y. Tsai<sup>1</sup>, C. H. Wang<sup>2</sup>, L. C. Chen<sup>3</sup>, K. H. Chen<sup>2,3</sup>, H. C. Shih<sup>1</sup>\*

<sup>1</sup> Institute of Materials Science and Nano Technology, Chinese Culture University <sup>2</sup> Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academic Sinica

<sup>3</sup> Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University

\*E-mail: shz@faculty.pccu.edu.tw

## Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) were directly grown on a carbon cloth (DGCNTs) as catalyst supports applied in a direct methanol fuel cell (DMFC). The iron nanoparticles were

deposited on a carbon cloth as the assisted catalysts for the CNT growth. The DGCNTs were synthesized by the microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition in the gaseous precursors of  $H_2/CH_4/N_2$ . The diameter of DGCNT was ca. 10 – 20 nm and the structure was bamboo-like. Subsequently, Pt and Ru nanoparticles were deposited on DGCNTs (Pt-Ru/DGCNT) by the sputtering method. The formation of Pt-Ru nanoparticles were the and particle high-degree allov the size were ca. 3.54 nm. For the membrane-electrode-assembly (MEA) fabrication, the 0.2 mg-cm<sup>-2</sup> metal-loading of Pt-Ru/DGCNT and the 4.0 mg-cm<sup>2</sup> of Pt blacks were employed as the anode and cathode, respectively, which the Nafion 117 as the membrane was sandwiched in between two electrodes. The polarization curve of MEA was examined by feeding 1 M methanol and purity oxygen to anode and cathode, respectively, which the maximum power density was 1.52 W-Pt-mg<sup>-1</sup> at 60°C. The low amount of precious metal loaded on DGCNTs applied in a MEA shows a high performance, which is suitable for a DMFC.

# Keywords: carbon nanotube, direct methanol fuel cell, direct growth, methanol oxidation

## 一、 前言

直接甲醇燃料電池(DMFC,direct methanol fuel cell)是使用甲醇和氧氣做為燃料,發生氧化 與還原反應產生電能的一種裝置[1]。DMFC 不同 於使用氫與氧作為燃料的傳統質子交換膜燃料電 池(PEMFC,proton exchange membrane fuel cell), DMFC 使用液態甲醇溶液作為燃料,毋須氫重組 器與複雜的熱交換系統,具有攜帶方便,燃料補 充容易等優點,適合作為電子、電信與個人使用 數位電器的電源供應設備。由於鉑等貴重金屬價 格昂貴、成本過高一直是 DMFC 進入商業化的最大 障礙。為了解決這個問題,許多的研究者將觸媒 奈米化,以增加反應面積,或是使用導電性良好 與孔洞面積大之碳載體,來得到高輸出功率的 DMFC [2-7]。

奈米碳管(CNT)具有高導電性,比表面積 大,化學惰性等優點,常被應用在電化學裝置上, 如:超級電容、燃料電池與生物電化學等[8-11]。 在燃料電池的研究中,一般來說,係將CNT表面 官能基化,然後使用含浸法或是離子交換法,將 觸媒置於CNT表面上[12-15]。接著,將置有觸媒 的CNT,Nafion溶液和一些有機溶劑,混合後形 成觸媒漿料並塗抹在碳布上形成觸媒層。由於漿 料不一定混合得非常均匀,使得部分的觸媒孤立 在觸媒層而沒有被利用。

為了解決這個問題,吾人將 CNT 直接成長在 碳布上(DGCNT,direct growth of CNT),然後將 觸媒置於 CNT上。使用此方法,不但可以使得觸 媒的使用率提升,並且可以確定甲醇在觸媒上氧 化所得到的電子,可以直接送到碳布,然後再傳 到外電路。在本研究中,使用電漿輔助化學氣相 沉積法製備 DGCNT,然後將直接成長之奈米碳管 上利用多元醇含浸法還原出鉑金屬奈米顆粒,其 中溶液之 pH 值以氫氧化鈉作調整,由於乙二醇的 還原能力會受到 pH 值的影響,故還原會得到不同 尺寸的鉑金屬奈米粒子。

## 二、 實驗步驟

吾人使用鐵輔助生長法,將CNT 直接成長在 碳布上。首先,使用離子束濺鍍沉積法(ion beam sputtering deposition)將鐵濺鍍在碳布表面。碳布 置於平行鐵靶材的位置。離子束由 Kaufman type 離子槍產生,並以 40 度的方向射向靶材。整個環 境是在壓力 5×10<sup>-4</sup> torr 的氫氣環境下進行,而離子 槍的操作電壓與電流分別是 1250 V 和 20 mA,整 個過程進行 20 分鐘。接著,將表面鍍鐵的碳布送 入微波電漿化學氣相沉積法的反應腔。在成長 DGCNT 前,使用氫電漿清潔鐵表面並且讓其被蝕 刻成為奈米顆粒。當微波功率達到 2500 W 時,

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) p.p. 117-124

CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 各以 20/80/80 sccm 的流量通入反應腔 以成長 DGCNT,並且持續 10 分鐘。此時,反應 腔壓力維持在 45 torr 而反應溫度約在 900 ℃。

本論文主要是在直接成長之奈米碳管上利用 多元醇含浸法還原出鉑金屬奈米顆粒,其中溶液 之 pH 值以氫氧化鈉作調整,由於乙二醇的還原能 力會受到 pH 值的影響,故還原會得到不同尺寸的 鉑金屬奈米粒子,其詳細全反應式及步驟如下:

步驟:

- (一) 秤取適當量之氫氧化鈉溶解於乙二醇中,故得到不同氫氧化鈉濃度之乙二醇溶液
- (二)秤取適當量之氯鉑酸鹽類溶於不同氫氧化鈉 濃度之乙二醇溶液中,配製得1mM之氯鉑 酸乙二醇溶液。
- (三)將上述溶液放入超音波震盪器內室溫震盪一個小時。
- (四) 浸入直接成長奈米碳管之碳布於各種條件之 乙二醇溶液中,放入之直接成長奈米碳管 (包括碳布之重量)與鉑的重量百分比約為 20%,但實際還原之鉑負載量則由電漿偶合 原子發射光譜儀(ICP)測量得知。
- (五)使用迴流裝置將配製好的各種條件之溶液在 160℃下迴流兩小時。
- (六)待自然冷卻後取出直接成長奈米碳管,充分 以去離子水沖洗乾淨再放入真空烘箱在真空 下 80℃烘十個小時,樣品完成後再依序進行 各種分析。

本研究將氯鉑酸前驅物溶於乙二醇中,加入 不同濃度之氫氧化鈉來調整溶液之 pH 值,同時也 改變其 OH 基之含量,藉由加熱溶液,乙二醇會 將鉑顆粒由前驅物中還原出來。由於溶液中顆粒 表面電荷的不同,會製備出不同粒徑之鉑顆粒。 本研究藉由反應完含有鉑顆粒膠體溶液來測定其 zeta potential,以得到鉑粒子間靜電排斥力的大 小。本儀器 Malvern Zetasizer 2000,是利用一經分 光鏡分成之氦、氖兩道低強度雷射光束,交叉射 於樣品槽內的靜止層(stationary layer)上,形成 一組干涉條紋(interference fringe)。由於電場作 用,待測粒子在干涉條紋中移動時所產生之散射 光,經由 P.M.(Photo-Multipler)管收集後,可依 其強弱及變化速率,快速準確地計算出粒子的 zeta 電位。 吾人利用高解析度掃瞄式顯微鏡(HRSEM, high resolution scanning electron microscopy, JEOL-6700)與穿透式電子顯微鏡(TEM, transmission electron microscopy, JEM-4000EX) 來觀察 DGCNT 和 Pt/DGCNT 的表面型態與微結 構。使用 X 光繞射(XRD, X-ray diffraction)分 析 Pt 的顆粒大小。XRD 是使用 PANalytical X'Pert PRO繞射儀裝置,並且利用 Cu的 K<sub>al</sub>( $\lambda$ =1.54056 Å)作為 X-ray 光源。Pt 的比例與重量分析是使用 ICP-OES (Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy ICP-OES, PerkinElmer ICP-OES Optima 3000)。

利用循環伏安法使用三極式電化學量測法使用 Solartron 1280Z。吾人利用鉑金屬在(E = -0.2~0.1 V)表面的吸脫附來量測鉑金屬表面積, 參考電極使用 3 M Ag/AgCl(0.207 Vs. SHE)而逆 電極使用白金板。Pt/DGCNT 置入特製的載具再浸 入溶液中作為工作電極,並且使用黃金線與機器 連接。所有溶液都會經過曝氮氣的過程以去除溶 氧,而電化學的結果也是等量測穩定後才收集資 料。

## 三、 結果與討論

由圖 1 中可以很清楚的看出,直接成長的奈 米碳管均匀的分布在碳布的表面,整體的奈米碳 管的管徑大約為 20 奈米,其長度約為數個微米 長。由圖 1(c)中,可以看到 CNT 密集地直接成長 在碳布上。CNT 的長度約 5 到 10 μm。由圖 1(d) 觀察,奈米碳管的直徑約 10 到 20 nm。為了瞭解 奈米碳管的型態。

鄭沂聖等人:直接成長奈米碳管在甲醇燃料電池之應用 Y. S. Jeng et al.: Direct Growth of CNTs Applied in Direct Methanol Fuel Cell



## 圖1 (a)(b)分別為碳布及(c)(d)直接在碳布上成長 奈米碳管之 SEM 圖

由圖 2 的穿透式電子顯微鏡影像中可得知所 合成為多層奈米碳管,且此碳管疑似以錐形的方 式向上成長,在表面有許多石墨層的斷面,明顯 地可以見到 CNT 的型態是竹節狀結構。這是由於 摻入氦原子進入 CNT 的製程中,會造成結構有五 邊形和六邊形扭曲而產生一些活性點[16-18]。這 些活性點有利於鉑穩定地置於 CNT 的管壁上。之 前吾人的研究亦顯示,這些活性點將有助於金屬 均匀地分散在管壁上[19-23]。因此以 MW-PECVD 的 方式更容易使觸媒留在碳管表面,其直徑約為 20 nm,奈米碳管為竹節狀結構,可以清楚的看出石 墨面結晶。石墨與石墨層間距約為 0.34 nm。

膠體粒子在其懸浮液中,因為布朗運動 (Brownian motion)而與其他粒子發生碰撞,當粒 子間的斥力大於引力,碰撞之後會仍然保持單獨 懸浮,不會凝聚(coagulation)而沉降,此時稱膠 體系統為穩定懸浮;若斥力小於引力,則粒子碰 撞後會產生永久性結合,形成聚集體而沉降,即 所謂的不穩定。膠體系統的穩定與否主要取決於 兩種作用力,一為凡得瓦爾引力(Van der Waals attractive force),其與膠體懸浮液本身之物理性質 有關;一為靜電斥力(electrostatic repulsion force),此力乃由於帶電粒子電雙層交互作用的結 果。



#### 圖 2 奈米碳管的 TEM 影像

結果如下表 1,在 pH 0-11 之間也就是氫氧 化鈉濃度於 0~8 mM 之間, zeta potential 在 20 mV 以下,當顆粒表面靜電斥力小,顆粒會因凡得瓦 力的吸引而聚集。對照粒徑分析的結果印證了此 區顆粒較大約6nm;在pH值11-12間即氫氧化鈉 濃度約 10 ~ 100 mM 之間, zeta potential 上升至 30~60 mV,依據 Linqin 和 Lian 的研究中提到, 當 zeta potential 在±35 mV 時,粒子可達良好的分 散而不聚集。圖中 15 mM 氫氧化鈉濃度下得到一 最高值 zeta potential 48 mV,由此可知鉑顆粒分散 良好,穩定度高[24]。再增加氫氧化鈉濃度其 zeta potential 持續降低, 吾人推測是由於溶液中鈉離子 與氯離子作用生成氯化鈉分子,由於電解質的加 入會造成電雙層的壓縮,導致膠體顆粒間靜電排 斥力降低,並且對應 TEM 結果於 400 mM 氫氧化 纳濃度下發現粒徑約 440 nm 之鉑團簇, 推測應為 大量電解質產生,使得膠體發生鹽析現象(即電雙 層壓縮),此時氯化鈉結晶已包覆住鉑顆粒。再增 加氫氧化鈉濃度發現其 zeta potential 又上升,但測 量誤差較大,吾人推測靜電斥力是來自 OH 基之 增加,但由於此時鉑顆粒均與氯化鈉同時成核包 覆在一起,故靜電斥力與鉑顆粒大小無關。結果 發現 zeta potential 與粒徑大小成反比[25],但當大 量氯化鉑析出後, 鉑粒徑急速上升。

## 表 1 不同 NaOH 濃度下製備鉑奈米顆粒之參數 及結果

【NaOH】	0	5.3	10	15	20	50	400
/mM							
pH	0.60	5.38	11.1	11.2	11.3	11.5	12.0
Pt NP	6.2	6.0	2.7	2.6	2.7	2.9	6.0
size/nm							
Zeta	-4.8	-24.5	-37.3	-48.3	-44.3	-37.4	-22.5
potential/							
mV							

以多元醇含浸法製備鉑觸媒膠體溶液,吾人 將 TEM 分析用之碳膜銅網直接浸泡於其中,置於 室溫真空下乾燥後,藉由 TEM 對其顆粒粒徑分佈 分析,比較不同氫氧化鈉濃度造成之 pH 差異對於 鉑顆粒粒徑有何效應,圖 3(a)為不加入氫氧化鈉控 制 pH 值之樣品,從 TEM 觀察到二種鉑顆粒的分 佈情形,圖(a)為反應初期形成之初始粒子的形 貌,其粒徑較小,由於粒子表面所帶電斥力不足 以克服彼此之凡得瓦力,故將凝結成二次粒子。 當溶液中的 pH 值升高, 鉑觸媒顆粒表面吸附大量 OH 基故鉑觸媒顆粒表面排斥力增加,鉑觸媒顆 粒分散良好,反之不加入氫氧化鈉的膠體溶液的 凡得瓦爾力大於電雙層排斥力,造成鉑觸媒顆粒 聚集的情況。圖 3(b)為氫氧化鈉濃度 10 mM,其 平均粒徑為 2.29 nm。圖 3(c)為氫氧化鈉濃度 15 mM,其平均粒徑為 2.68 nm。圖 3(d)為 50 mM 氫 氧化鈉溶液,其平均粒徑為 2.41 nm。

使用多元醇含浸法還原出鉑金屬奈米顆粒在 直接成長之奈米碳管上,藉由掃描式電子顯微鏡 影像(圖 4)可以粗略的觀察到鉑奈米顆粒均勻的 分佈在奈米碳管上,由於直接成長之奈米碳管為 竹節狀結構,所以提供許多缺陷讓膠體中的鉑奈 米顆粒沈積,另外我們也可以看出氫氧化鈉的濃 度對於顆粒大小有影響,這部份會綜合後面的測 試結果一起解釋之。



圖 3 不同 NaOH 濃度下鉑奈米顆粒之穿透式電 子顯微鏡影像(a) 0, (b) 10, (c) 15 and (d) 50 (e) 400 mM



圖 4 不同 NaOH 濃度下鉑奈米顆粒在直接成長奈
 米碳管上之掃描式電子顯微鏡影像(a) 0,
 (b) 10, (c) 15 and (d) 50 mM.

用 X-ray 繞射儀分析,鑑定鉑的晶面以及晶 粒的大小,根據 Scherrer Equation 估算觸媒晶 粒平均尺寸。

$$d \equiv \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

式中 d: 晶粒(grain)大小

k: 無因次常數(0.9)

λ:入射 X 光波長(15.4056 nm)

β:特性峰之半高寬

θ:繞射峰頂對應的角度

由圖譜資料庫所得2倍繞射角為68度附近有 鉑(220)晶面之繞射峰,如圖6所示,並由其特 徵峰之半高寬可推算出觸媒晶粒之平均尺寸。吾 人整理各個不同氫氧化鈉濃度條件下得到的 X-ray 繞射結果,討論氫氧化鈉濃度與鉑奈米顆粒 晶粒尺寸的關係:



實驗結果整理如下表 2,在 100 mM 之氫氧 化鈉條件下,鉑負載量太低得不到 X-ray 之(220) 面繞射峰,故無得知其晶粒尺寸。從圖中可得與 TEM 一致的結果:鉑奈米晶粒尺寸在 pH 值較低 時維持在 6 nm 左右,當 pH 值到達 11 左右時,溶 液中靜電斥力增加,鉑奈米晶粒尺寸降低到 3 nm,而 pH 值到達 12 左右時,鉑奈米顆粒晶粒尺 寸突然上升至於 8 nm。依照 TEM 的觀察其原因可 能爲溶液中鈉離子濃度超過臨界點後,發生了氯 化鈉晶體析出並包覆住鉑奈米顆粒,而造成的聚 集現象。

表 2 不同氫氧化鈉濃度於碳管系統之 XRD 分析

NaOH	$Ip_{2\theta}$	FWHM	Grain size
			(nm)
400 mM	67.97	1.07	8.95
50 mM	68.16	3.10	3.17
20 mM	67.44	3.37	3.04
15 mM	67.78	2.65	3.61
10 mM	67.39	3.49	2.98
5.3 mM	67.79	1.43	6.69
w/o	67.78	1.53	6.33





圖 6 為三種不同氫氧化鈉濃度下得到鉑觸媒 之 CV 圖。圖中 15 mM 氫氧化鈉條件下得到之氫 吸附面積最大,這是由於此條件下鉑顆粒尺寸較 小表面積較大,故其對於氫吸脫附面積較大,同 時也由於其鉑負載量較大。吾人將計算得到之 Pt 活性表面積除上不同之鉑觸媒負載量,再對 pH 値 作圖得到圖 7,從圖中可以發現 pH 値在 11 左右 可以得到高活性之鉑觸媒,由於固體的觸媒催化 反應主要發生在其表面的活性位置上,所以固體 觸媒的表面性質對於其催化特性有決定性之影 響,當鉑觸媒奈米顆粒尺寸降低並分散良好,其 鉑觸媒催化反應表面積增加,故其催化能力大幅 提高。 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) p.p. 117-124



圖 7 pH 值與碳管上鉑觸媒活性表面積之關係圖

四、 結論

本研究使用直接成長奈米碳管作為電觸媒之 載體,並使用多元醇含浸法還原小尺寸鉑顆粒於 碳管上,成功的利用溶液氫氧化鈉濃度控制其鉑 顆粒尺寸。由於所成長的奈米碳管為多壁竹節狀 型,所以在整體的電子傳遞效果非常良好,且利 用奈米級結構作為載體有效的增加表面積。

由 TEM 影像觀察到溶液中鉑顆粒之分佈情 形,再計算不同氫氧化鈉濃度下之粒徑分佈,發 現 pH 11 左右可得到 2 nm 之小尺寸鉑顆粒。XRD 測試的部份,由鉑(220)晶面繞射峰來計算鉑觸 媒平均晶格尺寸與溶液 pH 之關係,結果發現 pH 11 附近其晶格尺寸在 2-3 nm 間,其與 TEM 所得 結果一致。

在電化學表現方面,計算氫吸附面積來判斷 觸媒之好壞,在pH11附近得到高活性之觸媒, 其原因爲高活性觸媒粒徑較小,比表面積大,提 供較多氫吸附之面積,故同樣質量下活性較佳。 另外,於碳管有無氮原子摻雜之比較中,摻雜氮 原子可提供較多活性點供鉑顆粒沈積。

在溶液膠體表面 zeta potential 對於顆粒分散 相當重要,由於表面靜電斥力越大可生成顆粒較 小之鉑觸媒,故綜合 zeta potential 與 XRD 結果發 現,不同 pH 值的溶液中顆粒之 zeta potential 與鉑 顆粒粒徑成反比的趨勢。

## 參考文獻

 N.A. Hampson, M.J. Wilars, J. Power Sources, Vol. 4, pp.191(1979).

- [2] S.-A. Lee, K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon and Y.-E. Sung, J. Electrochem. Soc., Vol.149, A1299(2002).
- [3] William D. King, James D. Corn, Oliver J. Murphy, Deborah L. Boxall, Edward A. Kenik, Krzysztof C. Kwiatkowski, Stuart R. Stock and C. M. Lukehart, J. Phys. Chem. B, Vol.107, pp.5467(2003).
- [4] K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn, and Y.-E. Sung, J. Phys. Chem. B, Vol.108, pp.5989 (2004).
- [5] Carol A. Bessel, Kate Laubernds, Nelly M. Rodriguez, and R. Terry K. Baker, J. Phys. Chem. B, Vol.105, pp.1115 (2001).
- [6] Eve S. Steigerwalt, Gregg A. Deluga, David E. Cliffel, and C. M. Lukehart, J. Phys. Chem. B, Vol.105, pp.8091 (2001).
- [7] T. Hyeon, S. Han, Y.-E. Sung, K.-W. Park, and Y.-W, Kim, Angew. Chem. Vol.115, pp.4488 (2003).
- [8] C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, Nature.vol. 386, pp377 (1997).
- [9] Guangli Che, Brinda B. Lakshmi, Ellen R. Fisher and Charles R. Martin, Nature.vol393, pp346 (1998).
- [10] G. X. Wang, Jung-ho Ahn, Jane Yao, Matthew Lindsay, H. K. Liu, S. X. Dou, J. Power Sources .vol119–121, pp16 (2003).
- [11] K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, J.-M. Moon, D.J. Bae, S. C. Lim, Y. S. Lee and Y. H. Lee, Adv.Funct. Mater., vol11, pp387 (2001).
- [12] Yangchuan Xing, J. Phys. Chem. B .vol108, pp19255 (2004).
- [13]G.Girishkumar, K. Vinodgopal, and Prashant V.Kamat, J. Phys. Chem. B .vol108, pp19960 (2004).
- [14] Zhibin He, Jinhua Chen, Dengyou Liu, Hao Tang, Wei Deng and Yafei Kuang, Mater. Chem. Phys. vol85, pp396 (2004).

鄭沂聖等人:直接成長奈米碳管在甲醇燃料電池之應用 Y. S. Jeng et al.: Direct Growth of CNTs Applied in Direct Methanol Fuel Cell

- [15] D.-J. Guo and H.-L. Li, J. Electroanal. Chem. vol573, pp197 (2004).
- [16] H. Cui, O. Zhou and B. R. Stoner, J. Appl. Phys. vol88, pp6072 (2000).
- [17] L.-C. Chen, C.-Y. Wen, C.-H. Liang, W.-K. Hong, K.-J. Chen, H.-C. Cheng, C.-S. Shen, C.-T. Wu and K.-H. Chen, Adv. Funct. Mater. vol12, pp687 (2002).
- [18] L. H. Chan, K. H. Hong, D. Q. Xiao, T. C. Lin,
  S. H. Lai, W. J. Hsieh, and H. C. Shih, Phys. Rev.
  B .vol70, pp125408 (2004).
- [19] Chen-Hao Wang, Han-Chang Shih, Yu-Tai Tsai, He-Yun Du, Li-Chyong Chen and Kuei-Hsien Chen, Electrochim. Acta, *in press* (2006).
- [20] E. Antolini, F. Cardellini, L. Giorgi, E. Passalacqua, J. Mater. Sci. Lett. vol19, pp2099 (2000).

- [21] J.M. Nugent, K.S.V. Santhanam, A. Rubio, P.M. Ajayan, Nano Lett. vol2, pp87 (2001).
- [22] Craig E. Banks, Trevor J. Davies, Gregory G.Wildgoose, Richard G. Compton, Chem.Commun. vol7, pp829 (2005).
- [23] L. Chico, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen, Phys. Rev., B .vol54, pp2600 (1996).
- [24] Christina Bock, Chantal Paquet, Martin Couillard, Gianluigi A. Botton, Barry R. MacDougall, J. Am. Chem. Soc. vol126, pp8028(2004).
- [25] S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, J.-M. Haussonne, J. Eur. Ceram. Soc. vol19, pp1017 (1999)

# 鈦酸鍶銀膜添加鈦銀氧化合物與可調微波濾波器之

## 可調性分析

## 雷健明\*、余少維

中國文化大學化材系與奈米材料研究所

## 摘要

可調式微波元件例如相移器,濾波器等等在微波工程上都有極高的應用潛能。傳統的順電材料薄膜,在微波的頻段都有超過0.01的損耗。為了減低微波損失,本文中將報導在鋇鈦氧化物酸的系統中摻雜鈦酸鍶形成一個低損耗的厚膜,在氧化鋁積基板上塗佈形成鈦酸鍶鋇的介電厚膜,利用鈦酸鍶鋇的可調能力,將厚膜製成可調式濾波器的原型。

關鍵詞:可調式微波元件、鈦酸鍶鋇、微波性質。

# Investigating the Tunability of (BaSr)TiO<sub>3</sub> film Combined with BaO-TiO<sub>2</sub> and the Tunable Microwave Filter

Chien-Ming Lei<sup>\*</sup> and Shao-Wei Yu

Department of Chemical & Materials Engineering and Master Program of Nanomaterials, Chinese Culture

University

\*E-mail: <u>ljm9@faculty.pccu.edu.tw</u>

## Abstract

Microwave tunable devices, including phase shifter, filter, and others have great potential for applications in microwave circuits. Typical thin films of form paraelectric materials have loss tangent in the order of 0.01 or higher at microwave frequency. To suppress the microwave losses, thick films form dielectric materials were used. The thick films were screen printed on alumina substrate. A low loss, tunable thick film based on strontium titanium oxide (STO) combined with BaO-TiO<sub>2</sub> material system is presented. A prototype of tunable filter will be demonstrated. **Keywords: Microwave tunable devices, Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, Microwave properties.** 

雷健明、余少維:鈦酸鍶鋇膜添加鈦鋇氧化合物與可調微波濾波器之可調性分析 C. M. Lei and S. W. Yu.: Investigating the Tunability of (BaSr)TiO<sub>3</sub> film Combined with BaO-TiO<sub>2</sub> and the Tunable Microwave Filter

## 一、 前言

在現代化的生活中,人與人彼此之間訊息的 交換日益頻繁。隨著生活的安定、方便與舒適, 人們對於通訊的品質要求亦越來越高。人類生活 發展更是促進無線電通訊產品市場,日益蓬勃發 展的重要因素,所以無線通訊將是未來通訊的主 流,因為唯有無線通訊才能克服時間與空間的障 礙而達到通訊的目的。

在無線通訊的傳輸中關鍵性的重要元件類 別:包括了主動元件的電晶體;被動元件的三要 素—電阻器、電容器、電感器;以及濾波、導波 用的介質共振器及導波管等。

微波介電濾波器元件(microwave dielectric filter device)為高頻無線通訊產品之重要關鍵性元件。陶瓷微波濾波器,不論在接收分支線路或發射分支線路均為極重要之關鍵元件。微波濾波器廣泛用於高頻無線電通訊產品,如無線電話、行動電話、無線區域網路及衛星定位裝置等。

在微波通訊系統中,可調式微波元件 (tunable microwave device),具有頻率選擇相位調 整等重要功能,具有極大的用途,且常見於微波 系統上<sup>[1]</sup>。可調式微波濾波器 (tunable filter device) 具有頻率選擇的特性,長久以來可調式微波濾波 器的發展,由早期機械式的調整,到使用 varactor 二極體當作切換<sup>[2]</sup>,至今利用鐵電(ferroelectric)材 料具有在外加電場下調變介電係數的能力,這些 鐵電材料都具有很高的介電係數, ε,通常都是數百 甚至數千,在高電場下(E>100V/µm)時會有顯著的 介電係數變化,變化幅度可高達數 10%。

在微波電路應用上,我們可經由外加電場調 變電路的等效介電係數,進而控制電磁波的波速 和波長,以達到電磁特性的改變。這種設計的微 波電路通稱可調微波元件(tunable microwave devices)。可調式微波元件,為使用外加的方式, 來改變元件的頻率響應或微波性質的元件。常見 的可調式元件為濾波器及相移器(phase shifter),由 調整方式可分為機械式及電磁式兩大類。

(一) 可調式濾波器

微波濾波器是一個雙埠的元件,其主要功能為控制系統的頻率響應,若信號的頻率在通帶(pass band)中,信號就可以通過;反之若信號的頻率在截

止帶(stop band)中,信號就會被衰減,而一般的濾波器分為低通(low pass)、高通(high pass)、帶通(band pass)、帶止(band stop)四種類型。幾乎所有的微波通訊系統中都有微波濾波器的存在。

在濾波器的設計上有許多方法,常用的方法 有:(1)鏡像法(image parameter)、(2)介入損失函數法 (insertion loss method)、(3)耦合矩陣法(coupling matrix method)。

早期可調式微波元件多為機械式如圖1所示, Stanford Research Institute(US 4066988) 於 1987 年 提出機械式的機制,在方形或圓型的共振器上,開 槽線並加入調整片,改變調整片的深淺位置,可以 改變頻率的方法。



## 圖 1 運用開槽線的機械式調整片來調整頻率 Stanford Research Institute (US 4066988)。

近來也有採用微機電(MEMS)機構,藉由壓 電材料特性,加壓改變介電係數,達到調整的效果。 <sup>[3]</sup>電磁式調整因機構較簡單易於製造,為近來研究的 主軸。一般早期利用加磁場於磁性材料,藉由材料 的非同向,可以改變方向耦合,或信號延遲,但因 損耗高體積大,只應用在少數用途上。如圖 2 所示 Motorola Inc.(US4835499),在 1989 年設計可調式濾 波器外有使用 varactor 二極體當作切換,其中濾波 器使用平行式共振器,在共振器末端加掛可調式電 容器,在不同的直流偏壓下改變電容值,藉以改變 頻率響應。



圖 2 使用加掛可調式電容器的可調式濾波器 Motorola, Inc. (US 4835499)

```
(二) 可調式相移器
```

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 125-130

相移器(phase shifter)常用於相位陣列天線 (phased array antenna)。這種相位陣列天線都是平面 式結構,包含多個獨立的輻射源,經由電路控制總 體的電磁輻射場分佈,不需外加的旋轉機械控制, 就可在數個微秒之內轉換輻射角度,鎖定不同的目 標。這個相位陣列天線是由數十個甚至數百個相移 器(phase shifter)以及輻射源組成,如圖3所示,在相 位陣列天線的關鍵組件就是可調變的相移器。



圖 3 相位陣列天線(phased array antenna)線路圖。

經在 1960 年代發展了利用 PIN 二極體製作 可調變的相移器。然而無法克服在高頻段的高損 耗。在這情況下鐵磁性材料(ferrites)取代 PIN 二極 體製作相移器,然而材料其體積過大也有損失的 問題且價錢高昂,因此目前相位陣列天線只多應 用軍事用途上。

(三) 鐵電可調式濾波器[4-6]

自 1990 年代鐵電陶瓷的快速發展下,因鐵電 (ferroelectric)材料具有很高的介電係數及在外加電 場下改變介電係數的能力,在高電場下(E>100V/μm) 時會有顯著的介電係數變化,變化幅度可超過 20%。在應用上經由外加電場調變等效介電係數, 可以改變電波的波速和波長,以達到電波相位移的 改變。故鐵電相位移器是一個簡單的傳輸線,由鐵 電薄膜與金屬薄膜的多層結構所組成。這個傳輸線 可以設計成微帶線(microstrip)或是共平面波導管 (CPW)。然而在微小化下,線寬縮小下,金屬的損 耗勢必增加。鐵電相移器爲了提升性能,關鍵在於 材料需要成長高調變能力(tunability)與低介電損耗 (loss tangent)的鐵電材料。

由於 SrTiO<sub>3</sub>(STO)薄膜具有好的調變性,因此這種材料提供了低介電,高調變的優良特性。因此

為了改善低介電係數這個問題,現在也嘗試採用 Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>(BST)薄膜來製作室溫可調變元件。由於 BSTO 薄膜具備了在室溫下極高的介電係數,低的 介電損耗(tanδ<0.01),經由適當的摻雜(doping)可以 增加調變力(tunability)並降低損耗,是現在許多鐵電 材料研究的目標。這類鐵電可調變元件是個最近幾 年快速進步的研究領域,目前設計比較成熟的方法 是採用傳統的微帶線(microstrip)設計,如圖4所示。



本文目標在研究可調式微波介電厚膜之製造 方法,並利用此介電厚膜做成可調式微波濾波器。 製造方法為先利用氧化物混合法製備可調式介電陶 瓷粉,再利用適當的黏結劑將陶瓷粉製備成可供網 印之漿料,接著利用網印技術將含有可調式介電陶 瓷粉末之漿料均勻塗佈於基板之上;最後以高溫爐 燒結,去除殘留的高分子黏結劑,以及達到緻密化 的效果;藉此製成可調式介電厚膜。

(一) 微波介電厚膜製造

圖 5 是製造流程圖,說明本研究所使用可調式 微波介電厚膜之製造方法;



## 圖 5 可調式微波介電材料製造流程圖。

圖 6 則是元件製造之流程圖。本研究提出一種

雷健明、余少維:鈦酸鍶鋇膜添加鈦鋇氧化合物與可調微波濾波器之可調性分析 C. M. Lei and S. W. Yu.: Investigating the Tunability of (BaSr)TiO<sub>3</sub> film Combined with BaO-TiO<sub>2</sub> and the Tunable Microwave Filter

新的可調式微波介電厚膜製造方法,可以製造出適用於可調式微波元件(tunable microwave devices)的可調式微波介電厚膜。

製備方式如下,首先將金屬層網印於基板之 上,利用加熱板予以烘乾;再將可調式微波介電厚 膜網印在此金屬層之上,置入高溫爐共燒;接著將 金屬層分別網印在可調式微波介電厚膜之上,以及 基板之下,如此即可完成具備可調式微波介電厚膜 的可調式微波元件。以應用於可調式微波介電厚膜 的可調式微波元件。以應用於可調式微波元件 (tunable microwave device)中。該元件包含一可調 式微波元件(tunable microwave device)所需之基 板、一固結於該基板上之內電極層,及一鍵結於 內電極層上的可調式微波介電厚膜層,及外部及 側邊之外電極層。



## 圖 6 可調式微波介電元件,元件製造流程圖。

(二) 可調式微波帶通濾波器的設計與製造

陶瓷濾波器之設計,所使用並串聯共振器有兩 種,分別為:(1)二分之一波長開路共振器;(2)四分 之一波長接地共振器。常見標準型式的帶通濾波器 之等效電路,是由串聯共振器(series resonator)與並 聯共振器(shunt resonator)交替組式。設計可調式濾波 器的重點在於如何施加電壓與電極的設計。為了簡 化設計及電壓的施加,使用單極的共振器及多層電 極方式,期有助於電壓施加的效果。首先在環氧樹 酯板上(FR4),將設計好的佈線圖(圖 7)蝕刻在正面 上,保留背面做為接地面。而電壓施加的電極會



# 圖9可調式濾波器實作線路(a)與加上BSTO後完成圖(b)。

在完成蝕刻的環氧樹酯板上,蓋上先前做好的以白金為電極以氧化鋁為基板的鋇鍶鈦氧(BSTO),將白金電極用銀膠與銅膠帶連接至接地面作為下電極(圖8),圖9為可調式濾波器實作線路,與加上BSTO後上視圖。將輸出入端(port1 and port2)接上夾具並連接到網路分析儀,將上下電極(V+ and V-)接上直流源,進行測量。

## 三、 結果與討論

釱酸鋇鍶(Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> (BSTO)在 x=0.6 時,
 有高的可調性且介電係數高但介電損失非常大。
 為了要改善樣本的微波特性,並維持微波可調性
 我們把 BaO−TiO<sub>2</sub> 加入 BSTO 的系統。

圖 10 為樣品 x 光繞射圖,(a)為 Ba4Ti<sub>13</sub> O<sub>30</sub> 在 1275℃燒結 8hr 後可以獲得純相。圖 10 (b)為 當 BSTO 與 Ba4Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 混合時,XRD 結果顯示 具有二個相成份。



圖 10 (a)Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>、(b)BSTO+Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 樣品 x 光繞射圖。



## 圖11 EMP 測量得兩相其中低介電係數 BSTO(深色) 與高介電係數 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>(淺色)的晶粒圖。

由微波探針掃描法(evanescent microwave probe method: EMP)直接針對微區做掃描量測材料 特性(圖 11),材料呈現兩相其中低 K 值為 BSTO

與高 K 值為 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>。 由微波特性測量發現(圖 12),雖然 BSTO 隨 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>添加量減少後會有 降低 K 值的缺點,但有提升材料 Qxf 值的優點。



圖 12 微波特性測量得 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub> 添加量減少後, 材料 K 值下降,但 Qxf 值增加。





測量的結果如圖 13 顯示,可調式濾波器工作 頻率約為 2.914 GHz,而 10dB 頻寬為 47MHz。加電 壓後呈現了可調性,由於材料厚度的控制及加電壓 的問題,可惜無法呈現較佳的可調性。 雷健明、余少維:鈦酸鍶鋇膜添加鈦鋇氧化合物與可調微波濾波器之可調性分析 C. M. Lei and S. W. Yu.: Investigating the Tunability of (BaSr)TiO<sub>3</sub> film Combined with BaO-TiO<sub>2</sub> and the Tunable Microwave Filter

## 謝誌

## 四、 結論

1.鈦酸鍶鋇具備良好的可調性,但是在微波 頻率其介電損耗相當大,在實用上有相當的限 制,因此在本研究中利用調變起始物比例,得到 鈦酸鍶鋇與鋇四鈦十三(B4T13)的複合物,可以明 顯的降低其介電損失,增加其實用性。

2.當 BSTO與Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>結合時,XRD資料 顯示,成份中有二個相,可以確認材料為 BST/B4T13複合物。

3.微波介電分析顯示,BST/B4T13 微波介電 陶瓷材料中,B4T13 形成大晶粒,而 BST 分散在 B4T13 的周圍,呈現低 K 値 BSTO 與高 K 値 Ba<sub>4</sub> Ti<sub>13</sub>O<sub>3</sub>兩相。雖然 BSTO 隨 Ba<sub>4</sub>Ti<sub>13</sub>O<sub>30</sub>添加量減少 後會有降低 K 値的缺點,但有提升材料 Qxf 値的 優點。

4.當施予 DC108 伏特偏壓時,原型濾波器的 10dB 通帶頻率與從 2890.9-2937.9MHz 移到 2895.4-2942.8MHz,通帶的頻率有 5MHz 轉移。 由於材料厚度的控制不易及施加電壓的問題,使 得厚膜製成之可調式濾波器的原型,無法呈現較 佳的可調性。 本論文特別感謝成功大學陳宜君教授給予實 驗上的幫助、與實驗室歷屆同學的努力。

## 參考文獻

- J. Uher and W. J. R. Hoefer, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., Vol.39, pp.643-653 (1991).
- [2] F. Hui, Z. Chen, K. Shen, J. Lau, M. Huang, M. Chan, P. K. Ko, G. Jin and P. C. H. Chan, In Proc. IEEE Int. SOI Conf.(1998).
- [3] S. J. Fiedziuszko, In 13th Int. Microwave, Radar and Wireless Communications Conf., Vol. 3, pp.201-211(2000).
- [4] G. Subramanyam, F. Van Keuls and F. A. Miranda, IEEE Microwave Guided Wave Lett., Vol8, pp.78-80(1998).
- [5] B. H Moeckly. and Y Zang., *IEEE Tran. Appl.* Superconduct., 2001, 11 450-453.
- [6] A Tombak., F. T. Ayguavives, J. –P. Maria, G. T. Stauf, A. I. Kingon and A. Mortazawi, In IEEE MTT-S Int. Microwave Symp. Dig., pp. 1453-1456 (2001).

# LPCVD 爐管中晶圓溫度分佈之模式建立

黃毓珊<sup>1</sup>、王國彬<sup>2</sup>、陳俊瑜<sup>3</sup>、王子奇<sup>4</sup>

<sup>1</sup>中國文化大學材料科學與奈米科技研究所 <sup>2</sup>長庚大學化工與材料工程學系 <sup>3</sup>經國管理暨健康學院健康產業管理研究所

4中國文化大學化學工程與材料工程學系

## 摘要

在半導體工業中,影響低壓化學氣相沈積製程薄膜厚度與均一性的因素很多,但最主要的影響因素是晶圓溫度,由於在加熱過程中無法直接量測放置於爐管內的晶圓溫度,因此建立一套準確的溫度預測模型有其必要性。本文以形狀因子做為熱輻射計算的基礎,建 立穩態溫度預測模式,此模式除了避免微分方程而利用代數方程式進行預測溫度計算外, 並且考量到二維的溫度預測,對於實際半導體製程取得均一性的數據分析會有相當大的助 益,另外並針對每一個加熱區對每一片晶圓進行靈敏度分析。

關鍵詞:低壓化學氣相沈積、二維穩態溫度預測模式、形狀因子

# Modeling of Wafer Temperature Distribution in a LPCVD Furnace

Y. S. Huang<sup>1</sup>, G. B. Wang<sup>2</sup>, C. Y. Chen<sup>3</sup>, T. C. Wang<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Materials Science and Nano Technology, Chinese Culture University
 <sup>2</sup>Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung University
 <sup>3</sup>Institute of Health Industry Management, Ching Kuo Institute of Management and Health
 <sup>4</sup>Department of Chemical and Materials Engineering, Chinese Culture University

## Abstract

In the semiconductor industry, there are many factors which can affect the thickness and uniformity in the low pressure chemical vapor deposition process. The wafer temperature is the main one. Because the wafer temperature in the heating process is not readily measured, it is necessary to build an exact temperature prediction model. In this study, the configuration factors are used as the bases of thermal radiation to build the steady-state wafer temperature prediction model. The proposed prediction model is in algebraic form which can be applied more easily than the differential form model presented in the literature. Two-dimensional wafer temperature distribution is considered in this model for checking uniformity data from a real process. For each wafer, the sensitivity analysis has also been considered for each heating zone.

Key word: LPCVD, two-dimensional steady-state temperature prediction model, configuration factor

## 一、前言

在半導體生產流程中,許多加熱製程因缺乏 爐管內部各晶圓溫度即時量測的元件,必須由現 場操作人員依據以往經驗手動調整控制;且當系 統行為隨批次操作條件改變時,卻只能使用經驗 相似的爐管溫度操作之,使得實際製程缺乏應變 能力,產生不必要的能源提供或晶圓毀損浪費, 降低製程實務在應用上的選擇。本文預計針對熱 壁低壓化學氣相沈積反應器中的晶圓溫度建置預 測模式,並根據整個反應器之能量平衡,建立一 個爐管壁溫度分佈與晶圓間溫度分佈的非線性代 數模式。在此使用解析解而不使用數値解以避免 模式在運算上及執行上的困難。再者,本文中僅 考慮熱輻射,且在有限面積間之熱輻射則由熱輻 射形狀因子(Configuration Factor)計算之。

由於探討在低壓化學氣相沈積(LPCVD)製程 中晶圓溫度分佈的文獻並不多。Hu[1]率先研究晶 圓溫度分佈與熱應力問題,在僅考慮熱輻射下, 探討漫射反射(Diffuse reflection)、鏡面反射 (Specularly reflection),及晶圓半徑與間距之關 係,並利用數值解與解析解建立一套二維模式。 Schravendijk等人[2]提出一簡單輻射熱傳一維模 式,忽略晶圓徑向溫度分佈。Hirasawa和Takagaki[3] 以有限差分法計算徑向溫度分佈,其模式是以晶 圓間與爐管壁間的能量平衡為基礎。De Waard和 De Koning[4]修正Schravendijk等人[2]的模式並確 定熱輻射是由熱電偶鞘(Thermo-couple sheath)將 熱由加熱元件傳至晶圓表面,再利用數值解建立 一套二維模式並與實驗數據做驗證。Badgwell等人 [5]的模式是Hirasawa和Takagaki錯誤! 找不到參 照來源。及De Waard和De Koning[2]的延伸, 並建 立能量平衡方程式,模擬晶圓溫度結果與實驗數 據做驗證。Coronell和Jensen[6]利用Monte Carlos 模擬方法建立二維熱傳模式,並模擬出熱輻射在 多晶圓LPCVD反應器內的熱傳情形。Park等人[7] 考慮鏡面反射(Specularly reflection)及分析熱輻射 在反應器中的熱傳情形,並利用數值解建立二維 的溫度模式。He等人[8]曾針對六吋晶圓製程之水 平式LPCVD反應爐,應用熱幅射之形狀因子修正 Badgwell等人[5]的作法,加入二表面間熱輻射之 形狀因子,以建立一套爐管溫度與晶圓溫度的一

維穩態熱模式。本研究乃依據上述之文獻基礎, 並將He等人[8]的模式延伸,探討熱輻射在爐管軸 向的溫度分佈及晶圓表面間徑向熱輻射溫度分佈 情形,並詳加利用熱輻射之形狀因子,以建立 LPCVD爐管晶圓溫度分佈之二維穩態熱模式。

## 二、晶圓溫度分佈之穩態熱模式

LPCVD反應器是在0.1至1托的壓力下操 作。由於在低壓下(接近真空)進行反應,沈積的薄 膜有較佳的階梯覆蓋能力(Step coverage)且可減少 腔體中不必要的氣相反應。在LPCVD反應器中, 環繞於爐管外圍的是高溫爐,用來對爐管進行加 熱的裝置,氣體從爐管前端送入爐管內,晶圓則 置於晶舟上放在中央或平坦區加工。LPCVD反應 器是一個熱壁式系統且為批次型(Batch-type)的沈 積製程方式。LPCVD系統需要真空幫浦來控制整 個反應器腔體的壓力,並使用壓力計來監控製程 壓力,此系統通常操作於表面反應控制區間。

本研究採用與文獻[8]相同的150片六吋晶圓 水平式高溫熱壁爐管,並將晶圓垂直擺放於晶舟 上,晶圓間為平行排列,再置於石英管內的加熱 區塊底下進行加熱,而整個爐管大致可以分成前 門、進入區、加熱區、出口區及後門最後並將爐 管做離散化模型,如圖1所示;He等人[8]在探討晶 圓表面溫度時,因其僅考慮一維方向的變異,因 此與晶圓薄膜沈積厚度時會因出現膜厚不均勻而 有明顯出入,因此本文主要考量二維模式也就是 同時考量徑向與軸向的變異,並利用Howell[9]所 提供的形狀因子資料庫計算各種管壁和晶圓間之 形狀因子値,建立石英管溫度與晶圓溫度間的預 測模式。

## (一)模式假設條件

本研究針對LPCVD系統假設條件如下:

- 1. 反應器為軸向對稱之圓柱型;
- 在本系統中晶圓間的熱傳僅考慮熱輻射的影響而忽略氣相間的熱傳導及熱對流影響;
- 3. 晶圓所有表面和石英管內壁皆為灰體表面;
- 假設晶圓的所有表面和石英管壁之放射率與 反射率値相同。

## 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) p.p. 131-140



(二)熱輻射之形狀因子

假若兩個有限面積表面間之輻射能量可以交換,從高溫的表面到低溫的表面間會有淨能量流發生,且兩表面的面積大小、幾何形狀以及散射方向皆為計算形狀因子(Configuration Factor)之考慮因素。根據Geankoplis[10]做法,當表面1有熱輻射傳至表面2時,其形狀因子可定義為 $F_{12}$ ,計算如式(1)

$$F_{1-2} = \frac{1}{A_1} \int_{A_1} \int_{A_2} \frac{\cos \phi_1 \cos \phi_2}{\pi S_{1-2}^2} dA_2 dA_1$$
(1)

並根據式(1)可推導出兩表面間的相互關係式,表示如式(2)

$$A_1 F_{1-2} = A_2 F_{2-1} \tag{2}$$

因此定義一個封閉區間內所有形狀因子的總合為 1,如式(3)所示

$$\sum_{j=1}^{N} F_{k-j} = 1$$
(3)

(三)在 LPCVD 爐管中的熱輻射形狀因子探討分析

由上述之熱輻射形狀因子的概念可知在 LPCVD反應器中,有晶圓(Wafer)及爐管(Furnace) 兩種元件,因此熱輻射之形狀因子可分成下列四 種情形探討,晶圓對晶圓的熱輻射( $F_{w-w}$ )、晶圓 對爐管的熱輻射( $F_{w-f}$ )、爐管對晶圓的熱輻射 ( $F_{f-w}$ )及爐管對爐管的熱輻射( $F_{f-f}$ )。在此先定 義每一片晶圓為第i片及分成n區的第j區,故以下 晶圓的位置就以(i,j)表示之。 1. 晶圓對晶圓的熱輻射形狀因子(F<sub>w-w</sub>)

根據Howell[9]形狀因子資料庫的C-40、C-47 *及C-52*,可以計算任兩片晶圓間的形狀因子,將 晶圓以同心圓等面積方式分成n區,故可分成中心 圓盤區及n-1個環狀區。因此,第i片晶圓右側的第 1區可表示為(i, j=1),輻射至第i+1片左側整個面積 表示為(i+1, j=1:n),如圖2(a)所示,其幾何形狀可 以分為圓盤對圓盤及圓盤對圓環;而第i片晶圓右 側的第2~n區可表示為(i, j=2:n),輻射至第i+1片左 側整個面積表示為(i+1, j=1:n),如圖2(b)所示,其 幾何形狀可以分為圓環對圓盤及圓環對圓環。同 理,如圖3(a)所示,第i片晶圓左側第j=1區輻射至 第i-1片右側的整個面積,而圖3(b)則為第i片左側 第j=2~n區輻射至第i-1片右側的整個面積。最後探 討晶圓側面相連的形狀因子,如圖4(a)所示,首 先,第i片晶圓的圓盤區(j=1)之外側環狀表面只會 向外輻射至第j=2區,故圓盤區的面積只有左右兩 側及外側環面;而第i片晶圓的圓環區(j=2~n)之內 側環狀表面會向內輻射至第j-1區,且向外輻射至 第i+1區,所以i=2~n的面積有左右兩側及內外側環 面積,如圖4(b)所示。此處,由於側環面積相同, 故形狀因子等於1。

因此,在此處先將晶圓對晶圓之熱輻射形狀 因子做一個結論。由前述得知,形狀因子與幾何 形狀有關,且本文將晶圓分成n區,因此,首先必 須先計算出每一區的面積,包括外環面積 $(A_1)$ 、 內環面積 $(A_2)$ 、右側面積 $(A_3)$ 及左側面積 $(A_4)$ , 並且計算對於總面積所佔之比例,而總面積 $(A_{total})$ 為 $A_{total} = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$ ,最後才能得到真 正的晶圓對晶圓之熱輻射之形狀因子 $(F_{w-w})$ ,如 圖5所示。



圖2(a)第i片晶圓圓盤區與第i+1片晶圓間的熱輻 射形狀因子計算;(b)第i片晶圓圓環區與第i+1片晶 圓間的熱輻射形狀因子計算

## 黃毓珊等人:LPCVD 爐管中晶圓溫度分佈之模式建立 Y. S. Huang et al.: Modeling of Wafer Temperature Distribution in a LPCVD Furnace



圖3(a)第i片晶圓圓盤區與第i-1片晶圓間的熱輻射 形狀因子計算;(b)第i片晶圓圓環區與第i-1片晶圓 間的熱輻射形狀因子計算



圖 4 (a)第 i 片晶圓圓盤區之外側環面積; (b)第 i 片晶圓圓環區之內側環面積及外側環面積



## 圖 5 整片晶圓面積可分成外側環面積、內側環面 積、右側面積及左側面積

2.晶圓對爐管的熱輻射形狀因子( $F_{w-f}$ )

根據 Howell(1982)[9] 形狀因子資料庫的 C-75、C-77、C-84及C-85,可以計算每片晶圓對 爐管的形狀因子。定義每一片晶圓為第i片及第j 區而爐管為第k區。首先,第1片晶圓位於爐管的 f-(n<sub>1</sub>+3)區且左側並無被其他晶圓遮蔽,因此可直 接計算對爐管的熱輻射形狀因子,而第1片晶圓除 了輻射到本身位在的爐管外,也會向左輻射至前 門(f-1)、進入區(f-2~f-(n<sub>1</sub>+1))及第1加熱區 f-(n<sub>1</sub>+2),以下將分成四種情形討論:(1)第1片晶圓 左側的第1區(i=1,j=1)輻射至爐管的f-(n<sub>1</sub>+3)區,其 幾何形狀為圓盤對圓柱,如圖6(a)及6(b)所示。(2) 第1片晶圓左側的第1區(i=1,j=1)輻射至前門(f-1)、 進入區(f-2~f-(n<sub>1</sub>+1))及爐管f-(n<sub>1</sub>+2)區,其幾何形狀 為圓盤對圓柱,如圖7(a)及7(b)所示。(3)第1片晶 圓左側的第2~n區(i=1,j=2~n)也會輻射至爐管的 f-(n1+3)區,其幾何形狀為圓環對圓柱,如圖8(a) 及8(b)所示。(4)第1片晶圓左側的第2~n區 (i=1,j=2~n)輻射至前門(f-1)、進入區(f-2~f-(n1+1)) 及爐管f-(n<sub>1</sub>+2)區,其幾何形狀為圓環對圓柱,如 圖9(a)及9(b)所示。同理,第150片晶圆位於爐管的 f-(n1+5)區且右側並無被其他晶圓遮蔽,因此第150 片晶圓右側可分成圓盤及圓環區分別輻射至爐管 的f-(n1+5)、f-(n1+6)區、出口區(f-(n1+7)~f-(n1+n2+6)) 及後門(f-(n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+7))。接著考慮晶圓第2片至第150 片之左側,由於這149片晶圓會向左輻射但皆會被 其他晶圓遮蔽,故計算形狀因子時,必須先算出 晶圓表面的每一區向左所散射之距離,如圖10(a) 所示,此時須注意輻射時是否有爐管跨區的可 能,如圖10(b)及圖10(c)所示,以第2片晶圓為例, 由於第2片晶圓位於爐管的f-(n1+3)區且經過計算 後得知輻射的距離可至爐管的f-(n1+2)區,因此使 用Howell(1982)[9]形狀因子資料庫的C-80計算第2 片晶圓對爐管f-(n1+2)區及f-(n1+3)區的形狀因子, 由於第f-(n<sub>1</sub>+2)區有包含第f-(n<sub>1</sub>+3)區,因此再以 f-(n1+2)與f-(n1+3)所佔之比例,計算最終的熱輻射 形狀因子。同理,第2片至第150片晶圓之右側也 會被其他晶圓遮蔽,因此將以上述之考慮及方法 計算熱輻射形狀因子。最後探討每一片晶圓的第n 區環之側表面輻射至爐管的形狀因子,如圖11(a) 所示, 由於晶圓是有厚度, 因此根據 Howell(1982)[9]形狀因子資料庫的C-95及C-98之 幾何形狀,依每一片晶圓對爐管的位置可分成三 種情形:晶圓位置大於爐管(f-2~f-(n1+2))、晶圓位 置在爐管內(f-(n1+3)~f-(n1+5))及晶圓位置小於爐 管(f-(n1+6)~f-(n1+n2+6));而晶圓最外環之側表面 亦會散射至前門(f-1)及後門(f-(n1+n2+7)), 並利用 晶圓至前後門的距離,計算出最外區之側環面積 對f-1及f-(n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+7)的形狀因子,如圖11(b)所示。



圖 6 第 1 片晶圓的第 1 區對自身位在的爐管 (f-(n<sub>1</sub>+3))之熱輻射形狀因子; (b)使用 Howell*C-80* 的幾何形狀

華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) p.p. 131-140



圖 7 第 1 片晶圓的第 1 區對爐管的 f-1~f-(n<sub>1</sub>+2)區 之熱輻射形狀因子;(b)使用 HowellC-82 的幾何形

狀



圖 8 第 1 片晶圓的環狀區對自身位在的爐管 (f-(n<sub>1</sub>+3))之熱輻射形狀因子; (b)使用 Howell*C-84* 的幾何形狀



圖 9 第 1 片晶圓的環狀區對爐管的 f-1~f-(n<sub>1</sub>+2)區 之熱輻射形狀因子;(b)使用 Howell C-86 的幾何形

狀







## 圖 11 (a)晶圓第 n 區之外側環狀面積對爐管之輻射 情形;(b)晶圓第 n 區之外側環狀面積對前後門之 輻射形狀因子以距離來計算之

3.爐管對晶圓的熱輻射形狀因子( $F_{f-w}$ )

由上述之晶圓對爐管間之形狀因子計算,並 根據式(2)的相互關係以及形狀因子之概念,可以 得到爐管對晶圓的左側、右側及環狀之形狀因 子,由式(4)、(5)及(6)表示之。

$$F_{f-wl} = \frac{A_{wl}}{A_f} \times F_{wl-f} \tag{4}$$

$$F_{f-wr} = \frac{A_{wr}}{A_f} \times F_{wr-f} \tag{5}$$

$$F_{f-wc} = \frac{A_{wc}}{A_f} \times F_{wc-f} \tag{6}$$

4. 爐管對爐管的熱輻射形狀因子( $F_{f-f}$ )

由於晶圓是擺放在 LPCVD 反應爐管的中央 處,故爐管間之熱輻射會被晶圓所遮蔽,因此本 文在探討爐管間之熱輻射形狀因子時,會就以下 兩種情形來討論:

(1)考慮在 LPCVD 反應器中無晶圓

根據 Howell(1982)[9] 形狀因子資料庫的 C-79、C-81 及 C-34,首先考慮前門(f-1)對相鄰爐 管的 f-2 區之熱輻射情形,其幾何形狀為圓盤對相 鄰之圓柱,如圖 12(a)所示;接著考慮 f-1 對爐管 的 f-3~f-(n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+6)區之熱輻射情形,由於前門不與 其他爐管相鄰,其幾何形狀為圓盤對不相鄰之圓 柱,如圖 12(b)所示;最後考慮 f-1 對後門

#### 黃毓珊等人:LPCVD 爐管中晶圓溫度分佈之模式建立 Y. S. Huang et al.: Modeling of Wafer Temperature Distribution in a LPCVD Furnace

(f-(n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+7))之熱輻射情形,其幾何形狀為兩平行 同軸之圓盤,如圖 12(c)所示。相同地,爐管的 f-2 區也可輻射至 f-1~ f-(n1+n2+7), 首先考慮 f-2 對自 身的輻射,如圖 13(a)所示,可視為同一圓柱內之 熱輻射,因此計算熱輻射形狀因子時使用 Howell(1982)[9]形狀因子資料庫的 C-78; 接著考 慮 f-2 對相鄰的 f-1 及 f-3 之輻射情形,依據相互關 係式(2)可得到 f-2 對 f-1 的形狀因子,而 f-2 與 f-3 間的輻射計算則使用 Howell(1982)[9]形狀因子資 料庫的 C-86, 如圖 13(b)所示; 另外對非相鄰之爐 管 f-4~f-(n1+n2+6)與後門 f-(n1+n2+7)則需使用 Howell(1982)[9]形狀因子資料庫的 C-87 及 C-82, 如圖 13(c)所示。因此,爐管每一區視其位置並使 用相互關係式(2)及[8]形狀因子資料庫 C-78、 C-79、C-81、C-82、C-86 及 C-87 的幾何形狀計算 其形狀因子。



圖 12(a)前門(f-1)對相鄰爐管(f-2)的輻射情形; (b) 前門(f-1)對不相鄰爐管(f-3~f-( $n_1+n_2+6$ ))的輻射情 形; (c)前門(f-1)對後門(f-( $n_1+n_2+7$ ))的輻射情形



圖 13 (a)爐管(f-2~f-( $n_1$ + $n_2$ +6))皆會對自身的爐管 輻射; (b)爐管(f-2)會與相鄰爐管(f-1 及 f-3)輻射; (c)爐管(f-2)會與不相鄰爐管(f-4~f-( $n_1$ + $n_2$ +7))輻射

#### (2)考慮在 LPCVD 反應器中有晶圓

首先在本文中所使用的 LPCVD 反應器,晶 圓放置於爐管的  $f-(n_1+3)$ 至  $f-(n_1+5)$ 處,而爐管的 f-1~f-(n1+2)及f-(n1+6)~f-(n1+n2+7)内無晶圓,因此 可使用在 LPCVD 反應器中無晶圓之情形計算熱 輻射形狀因子;再者,由於爐管的中心加熱區域 內皆有晶圓,並根據式(3)可知,在一個封閉區間 內形狀因子的關係 $F_{f-f} = 1 - F_{f-w}$ ,因此可以計 算出爐管的中心加熱區(f-(n1+4))與整個爐管間之 熱輻射形狀因子; 接著考慮 f-1~ f-(n<sub>1</sub>+2)與 f-(n1+5)~f-(n1+n2+7) 間的熱輻射情形,由於 f-(n1+5)~f-(n1+n2+7)間尙有晶圓,因此先利用爐管 對所有晶圓之總形狀因子,再利用式(3)計算爐管 間的熱輻射形狀因子; 接著考慮 f-1~ f-(n1+2)對 f-(n1+3)的熱輻射情形,由於第f-(n1+3)區內尙有晶 圓,因此使用式(3)即可算出對 f-(n1+3)的形狀因 子,以上皆可利用式(2)得到相互關係式。再來考 慮 f-(n1+6)~f-(n1+n2+7)對 f-(n1+3)的熱輻射情形, 由於第 f-(n<sub>1</sub>+3)區內尙有晶圓,因此須先計算此區 對所有晶圓之總形狀因子,再利用式(3)即可算出 對 *f*-(n<sub>1</sub>+3) 的 形 狀 因 子 ; 其 次 考 慮 *f*-(n<sub>1</sub>+6)~*f*-(n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+7)對*f*-(n<sub>1</sub>+5)的熱輻射情形,由於 第*f*-(n<sub>1</sub>+5)區內尙有晶圓,因此使用式(3)即可算出 對 f-(n<sub>1</sub>+5)的形狀因子,以上皆可利用式(2)得到相 互關係式。最後探討f-(n1+3)及f-(n1+5)兩區的熱輻 射形狀因子,由與此兩區尙有晶圓,其形狀因子 可以分成 f-(n1+3)對自身、f-(n1+3)對 f-(n1+5)、  $f-(n_1+5)$ 對  $f-(n_1+3)$ 及  $f-(n_1+5)$ 對自身共四種情形, 因此須將先前所提及的形狀因子一併參入後才可 計算之。

## (四)熱輻射之穩態熱模式探討

根據能量平衡的觀點,淨能量等於離開的能量與進入的能量之差,因此可得到第k表面在達穩態時之能量平衡關係,且藉由灰體表面的熱輻射具有放射與反射之和為1的性質,因此可計算離開第k表面的能量為第k表面之散射與反射出去之能量和以及進入第k表面的能量為所有表面到達第k表面的能量之和,並根據晶圓及石英管壁條件,可得到 $T_w$ 及 $T_f$ 間的一線性關係,C為常數矩陣,如式(7)所示。

$$T_w^4 = CT_f^4 \tag{7}$$

$$\begin{split} & \nexists \Rightarrow C = A_p^{-1} A_q \; \cdot \; \exists \\ & \left\{ \begin{aligned} & A_p = \left[ I_m - F_{w - w} - F_{w - f} E_f (E_f' - F_{f - f} E_f)^{-1} F_{f - w} \right] \\ & A_q = F_{w - f} \left[ I_n - E_f (E_f' - F_{f - f} E_f)^{-1} (I_n - F_{f - f}) \right] \end{aligned}$$

而 A<sub>p</sub> 及 A<sub>q</sub> 之算式內所代表的符號定義於下列矩

陣

$$E_{f} = \begin{bmatrix} \frac{1 - \varepsilon_{f1}}{\varepsilon_{f1}} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \frac{1 - \varepsilon_{f2}}{\varepsilon_{f2}} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1 - \varepsilon_{fn}}{\varepsilon_{fn}} \end{bmatrix}$$

$$\overline{\mathbb{m}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\varepsilon_{f1}} & 0 & \cdots & 0\\ 0 & \frac{1}{\varepsilon_{f2}} & \cdots & 0\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & 0 & \cdots & \frac{1}{\varepsilon_{fn}} \end{bmatrix}$$

$$F_{w-w} \equiv \begin{bmatrix} F_{w1-w1} & F_{w1-w2} & \cdots & F_{w1-wm} \\ F_{w2-w1} & F_{w2-w2} & \cdots & F_{w2-wm} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{wm-w1} & F_{wm-w2} & \cdots & F_{wm-wm} \end{bmatrix}$$

$$F_{w-f} \equiv \begin{bmatrix} F_{w1-f1} & F_{w1-f2} & \cdots & F_{w1-fn} \\ F_{w2-f1} & F_{w2-f2} & \cdots & F_{w2-fn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{wm-f1} & F_{wm-f2} & \cdots & F_{wm-fn} \end{bmatrix}$$

$$\begin{split} F_{f-w} &\equiv \begin{bmatrix} F_{f1-w1} & F_{f1-w2} & \cdots & F_{f1-wm} \\ F_{f2-w1} & F_{f2-w2} & \cdots & F_{f2-wm} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{fn-w1} & F_{fn-w2} & \cdots & F_{fn-wm} \end{bmatrix} \\ F_{f-f} &\equiv \begin{bmatrix} F_{f1-f1} & F_{f1-f2} & \cdots & F_{f1-fn} \\ F_{f2-f1} & F_{f2-f2} & \cdots & F_{f2-fn} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{fn-f1} & F_{fn-f2} & \cdots & F_{fn-fn} \end{bmatrix} \end{split}$$

其中 m 為晶圓數目, n 為石英管壁離散化個數, 符號下標 w 和 f 分別代表晶圓和石英管壁之條 件, I<sub>m</sub>和 I<sub>n</sub>分別為晶圓及石英管之單位矩陣。

## (五)晶圓溫度分佈穩態系統之靈敏度分析

晶圓溫度分佈穩態靈敏度的分析,可得 $T_{wi}$ 與 $T_{fi}$ 之靈敏度關係如下( $j=1,2,\cdots,n$ )

$$C_{ij} \left. \frac{\partial T_{wi}}{\partial T_{fj}} \right|_{T_{w}^* T_{f}^*} = \left( \frac{T_{fj}^*}{T_{wi}^*} \right)^3 \tag{8}$$

## 三、模擬結果與討論

本文中所使用的 150 片 6 时晶圓水平式 LPCVD 反應爐製程之相關參數值是依據 He 等人 (2003)所提供的資料,如表1所示。根據所參考的 文獻,爐管的溫度可藉由熱電偶鞘測知,因此將 前門與後門的溫度設定在 250℃,而加熱區的溫度 設定是經由最適化計算後進行調控。由先前文獻 的模擬結果可知從加熱區的前端至前門及加熱區 的末端至後門皆呈一個簡單線性溫度下降,因此 若要更精確得到進入區及出口區的溫度分佈則需 增加熱電偶鞘在這些區域內。

## (一)晶圓溫度分佈穩態熱模式模擬驗證

本文在探討 150 片六吋晶圓水平式 LPCVD 反應器爐管製程時,將爐管分成 17 區、晶圓分成 19 區,如圖 14 所示,因此 150 片晶圓中相同區的 溫度可以繪圖,圖 15 為模擬 150 片晶圓的第1 區、 第 10 區及第 19 區之溫度分佈預測結果,其晶圓 溫度之降伏區域皆與 He 等人(2003)[8]的模擬結果 一致。

表1水平式 LPCVD 反應爐之相關參數 反應器參數 値 反應器長度(m) 2.286 第1片晶圓的位置(m) 0.744 第150片晶圓的位置(m) 1.558285 晶圓的間距(m) 0.00479 石英管內徑(m) 0.16 晶圓半徑(m) 0.075(6时) 晶圓的厚度(m) 0.0007 晶圓的數目(片) 150 19 晶圓分區  $f_{-}(12) f_{-}(16)$ *f*-(10) *f*-(11) f-(17) 進入區 加熱區 出口區 (n<sub>1</sub>=5) (n<sub>2</sub>=5) (a) (b) 圖 14 (a)本文中使用之水平式 LPCVD 離散化爐 管;(b)晶圓表面以同心圓等面積方式分成19區 620 615 610 605 (C) 600 晶圓溫度 595 590 150片晶圓之第1區溫度分佈 585 150片晶圓之第10區溫度分佈 150片晶圓之第19區溫度分佈 580 575 570 20 60 80 100 140 40 120 晶圓位置



圖 16(a)及圖 16(b)分別為晶圓中心區域 (zone1) 的溫度及最外圈(zone19) 的溫度對於加 熱區元件之靈敏度分析,探究其曲線的形狀發現 晶圓在最外圈的部分因為最靠近加熱區,故其受 到的影響也最大;圖 17(a)及圖 17(b)分別為晶圓中 心區域(zone1) 的溫度及最外圈(zone19) 的溫度 對於前後門之靈敏度分析,探究其曲線的形狀發 現越接近前後門的晶圓較易受到影響,且晶圓中 心區域的靈敏度較外圈高,但整體來看晶圓的溫 度對於前後門溫度的靈敏度並不高,因此改變前 後門溫度對於整個反應爐內之晶圓溫度分佈幾乎 是沒有影響。



圖 16(a) 水平式 LPCVD 爐管內 150 片晶圓的第1

區與石英管壁之靈敏度分析



圖 16(b) 水平式 LPCVD 爐管內 150 片晶圓的第 19 區與石英管壁之靈敏度分析



圖 17(a) 水平式 LPCVD 爐管內 150 片晶圓的第1 區與前後門之靈敏度分析



圖 17(b) 水平式 LPCVD 爐管內 150 片晶圓的第 19 區與前後門之靈敏度分析

(二)晶圓溫度徑向之模擬結果

圖 18(a)為前面晶圓(第1片、第5片、第10 片、第20片)表面 19 區的徑向溫度分佈,圖 18(b) 為後面晶圓(第150片、第145片、第140片、第 130片)表面 19 區的徑向溫度分佈,探究其曲線 可以發現到晶圓的第1片及第150片的溫度分佈 相似,第5片與第145片溫度分佈相似,但越接 近爐管中心的晶圓,其整片晶圓的溫度相當一 致,這是由於這些晶圓位於加熱區底下且晶圓的 溫度約615℃,此模擬結果與本文在探討沈積製程 時所需的晶圓溫度値相當符合。



圖 18(a) 水平式 LPCVD 爐管中第1片、第5片、 第10 片及第20 片晶圓表面之徑向溫度分佈



圖 18(b) 水平式 LPCVD 爐管中第 150 片、第 145 片、第 140 片及第 130 片晶圓表面之徑向溫度分

佈

#### 四、結論

本交利用高溫熱壁 LPCVD 反應器的爐管壁 溫度之能量平衡建立晶圓溫度分佈之熱穩態預測 模式,其預測晶圓溫度分佈與文獻上的數據大致 上相同,本模式除了具有簡單的結構外,並且將 模式可用於同時分析徑向與軸向的溫度分佈,因 為淺顯的計算方式,故可以提供工業界一個簡單 推估膜厚與均一度的計算模式。在靈敏度分析 中,可瞭解到各加熱區對於每一片晶圓溫度的影 響,進而可藉此關係作爲調整加熱區溫度達到最 適化的目的。
#### 參考文獻

- S. M. Hu, "Temperature Distribution and Stresses in Circular Wafers in a Row During Radiative Cooling", Journal of Applied Physics, 40, 4413-4423 (1969).
- B. J. Van Schravendijk, W. L. De Koning, and W. C. Nuijen, "Modeling and Control of the Wafer Temperatures in a Diffusion Furnace," Journal of Applied Physics, 61, 1620–1627 (1987).
- [3] S. Hirasawa, T. Torii, and T. Takagaki, in National Heat Transfer Conference Proceedings, HTD-113, 77 (1989).
- [4] H. De Waard and W. L. De Koning, "Optimal Control of the Wafer Temperatures in Diffusion/LPCVD Reactor", Automatica, 28, 243–253 (1992).
- [5] T. A. Badgwell, I. Trachtenberg, and T. F. Edgar, "Modeling the Wafer Temperature Profile in a Multiwafer LPCVD Furnace," Journal of the Electrochemical Society, 141, 161–172 (1994).

- [6] D. G. Coronell and K. F. Jensen, "A Monte Carlo simulation study of radiation heat transfer in the multiwafer LPCVD reactor", Journal of the Electrochemical Society, 141, 496–501 (1994).
- [7] K. S. Park, M. Choi, H. J. Cho, and J. D. Chung, "Analysis of Radiative Heat Transfer and Mass Transfer During Multiwafer Low-pressure Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, 147, 4554–4561 (2000).
- [8] Q. He, S. J. Qin, and J. T. Anthony, "Computationally Efficient Modeling of Wafer Temperatures in a Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Furnace", IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, 16, 342-350 (2003).
- [9] J. R. Howell, A Catalog of Radiation Heat Transfer Configuration Factors, New York: McGraw Hill (1982).
- [10] C. J. Geankoplis, Transport Processes and Unit Operation, 3<sup>rd</sup> ed., New York: Prentice Hall PTR (1993).

#### 利用化學氣相沉積法合成五氧化二釩奈米棒及性質 分析鑑定之研究

#### 吳建璋<sup>1</sup>、黃盟文<sup>2</sup>、張立偉<sup>3</sup>、施漢章<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>中國文化大學材料科學與奈米科技研究所 <sup>2</sup>國立中興大學材料科學與工程學系 <sup>3</sup>國立清華大學材料科學與工程學系

#### 摘要

本研究利用化學氣相沉積法,已成功合成出五氧化二釩奈米棒,並其成長在矽基板上。由掃描式電子顯微鏡顯示出在高溫區五氧化二釩奈米棒直徑約為1-4µm,長度在數十個µm之間,在低溫區五氧化二釩奈米棒直徑約為100-300nm,長度在數十個µm之間。 穿透式電子顯微鏡確認五氧化二釩奈米棒直徑約為100-300nm,長度在數十個µm之間。 穿透式電子顯微鏡確認五氧化二釩奈米棒為斜方晶系結構,且是朝[110]的方向成長。X光 繞射儀顯示出(001)與(002)為五氧化二釩主要之繞射面。X射線光電子光譜(XPS)之束縛能 顯示出在517 eV、524.5 eV 與530 eV 分別為 V2p<sub>3/2</sub>、V2p<sub>1/2</sub>與Ols 軌域,證實了合成之奈 米棒成分為五氧化二釩之組成成分。

關鍵詞:化學氣相沉積法、奈米棒、五氧化二釩

#### Synthesis Characterization and Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorods by Chemical Vapor Deposition Method

#### Chien-Chang Wu<sup>1</sup>, Meng-Wen Huang<sup>2</sup>, Li-Wei Chang<sup>3</sup>, Han C. Shih<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University <sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University <sup>3</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University \*E-mail : shz@faculty.pccu.edu.tw

#### Abstract

In this work, the  $V_2O_5$  nanorods have been successfully synthesized on the Si substrates using chemical vapor deposition. The morphology was analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM). The size of the  $V_2O_5$  nanorods depends on the temperature region of the quartz tube furnace, that is, at higher temperature, the diameters and lengths are 1-4µm and several µms, respectively, while at lower temperature, they become 100-300 nm and 吳建璋等人:利用化學氣相沉積法合成五氧化二釩奈米棒及性質分析鑑定之研究 C. C Wu et al.: Synthesis Characterization and Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorods by Chemical Vapor Deposition Method

several µms again. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) showed that the structure of  $V_2O_5$  nanorods are orthorhombic with the growth direction of [110]. X-ray diffraction (XRD) indicated that the (001) and (002) are the major diffraction planes of  $V_2O_5$ nanorods. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) indicated that the binding energies are 517 eV (V2p<sub>3/2</sub>), 524.5 eV (V2p<sub>1/2</sub>) and 530 eV (O1s), and confirmed that the composition of vanadium in the +5 oxidation state.

#### Key words: CVD \ nanorods \ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 一、前言

科技進步如此的快速,令人嘆為觀止。從一開始大塊材的研究,慢慢縮小尺寸,如今奈米科技已經變成研究的一個重點。自1991年發現奈米碳管[1]開始至今,短短的19個年頭,奈米科技的研究卻已日新月異。

奈米是一種非常微小的單位(1 nm=10<sup>9</sup> m),所 以當材料奈米化之後,無論是在物理、化學、光 學、電學的特性上都會有很大的改變。也因爲如 此,讓許多學者相繼踏入了奈米科技這塊領域。

五氧化二釩奈米結構已經相繼被應用在氣體 感測器、電致變色元件、太陽能電池上[2-5]。且 光、電性質[6-8]也都持續的被研究討論中。合成 五氧化二釩奈米棒,有許多種方法可以合成,而 我們選用化學氣相沉積法[9],來合成五氧化二釩 奈米棒,並對其性質結構加以分析。

#### 二、實驗步驟

本實驗是利用化學氣相沉積法在水平爐管中 成長五氧化二釩奈米棒。使用之設備圖如圖一(A) 所示。首先將 0.2 克五氧化二釩粉末(純度 99.5%) 與矽基板置於水平石英爐管中,粉末放置在加熱 線圈的中心位置,基板放至下游處,待溫度升溫 至 800°C(rate:20°C/min),通入氧氣1 sccm,持溫 60 分,待其溫度自然冷卻至室溫後,取出基板, 做後續的性質分析處理,實驗流程圖如圖一(B)所 示。然而,製成的工作壓力控制在 65 mTorr,且 全程通入 10 sccm Ar 作為載流氣體。



#### 三、結果與討論

由 SEM 之形貌觀察發現,合成之五氧化二釩是 屬於棒狀之結構,寬度不盡相同,約在 100-300nm

#### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering, Chinese Culture University vol.26(2010) p.p. 141-146

之間,長達數十個 µm,如圖二所示。然而本實驗 所採用的是獨立式的加熱系統,所以基板放置位 置之溫度也會有所不同,如圖三(A)所示。I 區, 較靠近粉末,溫度較高(750-650°C),然而 II 區, 較遠離粉末,溫度較低(600-500°C)。由於溫度不 同,造成形貌也會有些許的不同,如圖二(B,C)所 示。在 I 區溫度較高(750-650°C),直徑約在 1-4µm 之間(圖二(B)),在 II 區溫度較低(600-500°C),直 徑約在 100-300 nm 之間(圖二((C)),而長度都在 數十個 µm。由此看出,基板溫度越高,直徑越大, 反之溫度越低,直徑越小。







圖三: (A)粉末與基板位置簡易圖



圖三:(B)I 區成長之 SEM 影像;(C)II 區成 長之 SEM 影像

為了更進一步了解五氧化二釩之結構與 型態,所以做了一系列 TEM 之分析。圖四(A) 為單根五氧化二釩奈米棒影像,可以看出直徑 約在 130nm,與 SEM 觀察到之影像相符合。 圖四(B)為此奈米棒之晶格影像與選區電子繞 射圖形。由選區電子繞射圖可分析出結構,並 其對應到 JCPDS 資料庫圖庫#772418,得知為 斜方晶系結構。(a=11.51;b=3.564;c=4.368)且 由晶格影像對應 SAD 圖可以標定出(200)與 (110)的面,且晶格間距分別為 0.577 nm 與 0.338 nm。而成長方向是朝[110]方向成長。



圖四:(A)HRTEM 影像

吳建璋等人:利用化學氣相沉積法合成五氧化二釩奈米棒及性質分析鑑定之研究 C. C Wu et al.: Synthesis Characterization and Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorods by Chemical Vapor Deposition Method



圖四:(B)HRTEM 晶格影像與選區電子繞射 影像

圖五為 TEM 之 EDS 分析圖,從圖中很明顯就能 看到釩與氧的訊號,而釩占了 29.27%,氧占了 70.73%。釩與氧的化學劑量比與五氧化二釩比例 有些微的差距。造成這差距的原因是由於氧缺陷 所造成的。



圖六為成長在矽基板之五氧化二釩奈米棒 XRD分析圖。從圖中得知 20 在 20.32 與 41.27 分 別是(001)與(002)的面,且為五氧化二釩提供的主 要繞射平面(JCPDS: 772418)。



圖六:五氧化二釩奈米棒 XRD 分析圖

圖七為 XPS 分析圖,從束縛能發現在 517eV、 524.5eV 以及 530eV 都有很明顯強度的峰值,分別 為 V2p<sub>3/2</sub>、V2p<sub>1/2</sub>與 O1s 軌域,然而在文獻的查詢 中發現[10],由於釩有價數的分別,造成束縛能在 V2p<sub>3/2</sub>之能量也會有些許的差異,五價釩的 V2p<sub>3/2</sub> 之束縛能為 517.2eV,四價釩為 516eV,三價釩為 515.8eV。很明顯的,隨著釩價數減少,束縛能也 會隨之降低。然而我們所合成的奈米棒之 V2p<sub>3/2</sub> 束縛能為 517eV,也符合文獻所敘述的。所以也 證實合成的奈米棒成分為五氧化二釩成分。



四、結論

在本實驗中,藉由化學氣相沉積法,五氧化二 釩奈米棒已經成功的成長在矽基板上。藉由 TEM、XRD、EDS、XPS分析得到證實。TEM與 XRD顯示出,此奈米棒是屬於斜方晶系結構,且 是朝著[110]的方向成長。EDS 與 XPS 均說明釩氧 化物價數為五價釩之氧化物,也就是五氧化二 釩。然而溫度的效應也會造成五氧化二釩形貌有 些微的差異。在高溫區成長,直徑較大,在低溫 成長,直徑較小。

#### 謝誌

本論文要感謝國科會工程處補助專題計畫研究成果發表會經費;計畫編號 NSC96-2221-E-034-006-MY2,並感謝瑀宏學長幫 忙XPS的分析。

#### 参考文獻

- S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", Nature 354, 56-58 (1991).
- [2] Y. Wang, G. Gao, "Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides" Chem. Mater. 18, 2787 (2006).
- [3] L. Biette, F. Carn, M. Maugey, M. F. Achard, J. Maquet, N. Steunou, J. Livage, H. Serier, R. Backov, "Macroscopic Fibers of Oriented Vanadium Oxide Ribbons and Their Application as Highly Sensitive Alcohol Microsensors" Adv. Mater. 17, 2970 (2005).
- [4] C. M Lampert, "Smart Switchable Glazing for Solar Energy and Daylight Control", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 52, 207-221 (1998).

- [5] J. Liu, X. Wang, Q. Peng, Y. Li "Vanadium Pentoxide Nanobelts: Highly Selective and Stable Ethanol Sensor Materials" Adv. Mater. Vol. 17, No.6 (2005).
- [6] Mi Ra Min, Jae Hoon Kim and Eun Kyu Kim, Yong Kwan Kim and Jeong Sook Ha, Kyu Tae Kim "*Electrical Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Vanadium Pentoxide) Nanowire*", J. Korean Phys. Soc. Vol. 49, No.3 (2006).
- [7] Katsunori Takahashi, Steven J. Limmer, Ying Wang, Guozhong Cao, "Synthesis and Electrochemi- al Properties of Single-Crystal V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorod Arrays by Template Based Electrodeposition", J. Phys. Chem. B 108, 9795-9800 (2004).
- [8] C. Diaz-Guerraa and J. Piqueras, "Structural and Cathodoluminesc- ence Assessment of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanowire and Nanotips Grown by Thermal Deposition", J. Appl. Phys. 102, 084307 (2007).
- [9] Zu Rong Dai, Zheng Wei Pan, and Zhong L. "Novel Nanostructure of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation", Adv. Funct. Mater. 13, No. 1,9 (2003).
- [10] M. Demeter, M. Neumann and W. Reichelt, "Mixed-Valence Vanadium Oxides Studied by XPS", Sur. Sci. 454-456, 41-44 (2000).

吳建璋等人:利用化學氣相沉積法合成五氧化二釩奈米棒及性質分析鑑定之研究 C. C Wu et al.: Synthesis Characterization and Properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanorods by Chemical Vapor Deposition Method

#### 氧化銦奈米結構的合成及特性分析

#### 陳彥里<sup>1</sup>、張立偉<sup>3</sup>、黃盟文<sup>4</sup>、施漢章<sup>2</sup>

1 中國文化大學數位機電科技研究所

2中國文化大學材料科學與奈米科技研究所

3國立清華大學材料科學與工程學系

4國立中興大學材料科學與工程學系

#### 摘要

氧化銦奈米結構的成長方式包含化學氣沉積法、碳熱還原法等方式,而"高產量" 的成長結果則是將奈米結構製造成為電特性元件所不可或缺的重要因素。本實驗以 化學氣相沉積法(CVD)的方式成功的合成大量氧化銦八面體奈米結構,透過掃描式 電子顯微鏡的觀察,粒徑長度介於 600-1600 nm 之間。由穿透式電子顯微鏡得知氧 化銦八面體為單晶結構,X光繞射儀顯示出(222)、(400)、(440)為其三個主要繞 射面,將繞射峰值與 JCPDS 卡對照後證實了該結構為氧化銦八面體、體心立方(bcc) 結構,氧化銦的八面體則能應用在場發射顯示器上。

關鍵詞:化學氣相沉積法、八面體、氧化銦

### Synthesis and characterization of indium oxide

#### nanostructures

#### Yan-Li Chen<sup>1</sup>, Li-Wei Chang<sup>3</sup>, Meng-Wen Huang<sup>4</sup> and Han C. Shih<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Digital Mechatronic Technology, Chinese Culture University,
 <sup>2</sup> Institute of Materials Science and Nanotechnology, Chinese Culture University,
 <sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University,
 <sup>4</sup> Department of Materials Science and Engineering, National Chung Hsing University,
 \*E-mail : shz@faculty.pccu.edu.tw

#### Abstract

Indium oxide nanostructures have been prepared via well-developed methods, including chemical vapor deposition(CVD) and carbothermal reduction.High yields are critical in order to fabricate nanostructures into devices for electrical characterizations.In

this work a high yield of  $In_2O_3$  octahedra were synthesized by the CVD method, octahedra with 600-1600 nm in lengths are observed by scanning electron microscopy(SEM). While transmission electron microscope(TEM) image revealed that  $In_2O_3$  octahedra are single crystalline. X-ray diffraction spectra(XRD) indicated that (222), (400) and (440) are the major diffraction planes. XRD peaks of the sample are then compared with the JCPDS card revealing that the  $In_2O_3$  octahedron structure is body-centered cubic.  $In_2O_3$  octahedra are believed to have potential applications in field emission display.

#### Key words:CVD 、 octahedron 、 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 一、前言

氧化銦為直接寬能隙(direct wide band gap,Eg=3.6eV)半導體材料,具有高導電率,對 可見光範圍有高穿透性質,因此被廣泛應用在 各種元件上,如:太陽能電池、薄膜電阻器等。 有完整結構的氧化銦奈米結構則在各領域已被 廣泛的研究,舉凡電子、光電、光偵測器、記 憶體裝置、高靈敏度感測器上做進一步的應 用。氧化銦結構擁有三種不同的相 $\alpha < \beta \gtrsim \gamma$ 相,氧化銦常溫穩定相爲 cubic bixbyite 或 c-type 稀土氧化物結構(a=b=c, $\alpha = \beta = \gamma = 90$ <sup>c</sup>),也就是 $\gamma$ 相,空間群組屬於 Ia3,晶格常數 爲 10.11Å,外觀呈現黃色的固體,熔點爲 1910 °C,密度 7.19(g/cm<sup>3</sup>),莫爾質量爲 277.6克, 氧化銦的單位晶胞如圖一所示。



圖一 氧化銦單位晶胞

二、實驗流程

透過圖二的實驗流程圖的描述,實驗主要分 為三個主要的架構:

(1) 矽基板的前處理,包括試片清洗以及濺鍍金 薄膜(6nm)作爲觸媒。

(2)選擇成長的材料,以化學氣相沉積法(CVD) 的方式調整溫度及氣體流量等製程參數來合成 氧化銦奈米結構。

(3)透過掃描式電子顯微鏡(SEM)、X光繞射儀(XRD)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、X光能量分散光譜儀(EDS)來作氧化銦奈米結構成分分析。



(一)基板前處理:

將矽基板材切成 1x1cm<sup>2</sup>的大小,並將試片放 入丙酮溶液中以超音波震盪 30 分鐘後取出,再 以去離子水震洗 30 分鐘,取出試片以氦氣槍吹 散水分並放置加熱盤烘烤待完全乾燥。將矽基 板放置於鍍金機,以濺鍍方式鍍上厚度 6 nm 的 金薄膜作爲催化劑,完成矽基板的前處理。 (二)成長過程

#### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hwa Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol.26 (2010) p.p. 147-152

圖三為高溫爐管的構造圖。首先使用 0.5g 銦 粉末(99.99wt%)置於氧化鋁舟的前端,然後將 裁切好的試片放於舟的末端,之後將其放進高 溫爐中高溫區的位置(圖三),關緊閥門。在依 下列步驟來做成長。



圖三 高溫爐剖面構造圖

1.將管內真空抽至 200 mTorr。

2.通入 Ar 氣體(300 sccm),維持 15 分鐘,帶 走殘餘的氣體。

3.再次重複步驟1跟2。

4.以 Ar(100 sccm)及 O<sub>2</sub>(1 sccm)作為載流氣
體,以升溫速率 10<sup>-c</sup>/min 加熱至 900<sup>°</sup>C,並持溫
30 分鐘,等待溫度降至室溫後,取出試片。升
降溫的曲線如圖四所示。



#### 圖四 升降温曲線圖

(三)實驗分析

透過 SEM,在不同倍率下觀察氧化銦奈米結構 的形貌,並了解粒徑的長度分佈。也利用其附 加的 EDS 設備作初步成分分析。透過 XRD 的繞 射圖結果與 JCPDS 卡對照可得知晶體結構及晶 格常數以及各個峰值代表的晶面,用 TEM 作顯 微結構分析,能得知繞射點以及晶面的間距。

#### 三、結果與討論

從 SEM 圖觀察,發現大量而且結構完整的八 面體奈米結構得以合成,圖五(a)、(b)為兩組 不同製程參數,所得 SEM 之形貌。



圖五(a)製程參數:140 sccm Ar;5 sccm
 O2。SEM 在 10000 倍率下,所觀測到氧
 化銦八面體結構



圖五(b)製程參數:100 sccm Ar;1 sccm
 02: 。SEM 在 10000 倍率下,所觀測到氧
 化銦八面體結構

透過 EDS 以及 XRD 分析,可以確定我們成 功的合成氧化銦八面體的奈米結構。製作過程 中,調整銦及氧的比例,將會得到結構一致, 含量多寡不同的氧化銦八面體奈米結構,而在

#### 陳彥里等人:氧化銦奈米結構的合成及特性分析 Y. L.Chen et al.: Synthesis and characterization of indium oxide nanostructures

製程溫度在 900°C,能夠得到結構最完整的八面 體。觀測八面體結構的尖端,並沒有溶融金屬 液滴的形成,因此推測其生成爲氣相—固相(VS) 的生長機制。當電子束方向平行於<110>方向 時,氧化銦八面體的 TEM 圖像呈現六邊形的形 貌如圖六(a)所示,其所作的選區繞射(SAD)分 析可以發現訊號強度較大的繞射點所排列出來 的形狀與 TEM 影像一樣爲六邊形的外觀,從中 可以了解氧化銦是八面體單晶的結構,圖六(b) 中有兩個低指數繞射點(110)、(022)。圖六(c) 則是對應於(b)圖的高分辨穿透式電鏡(HRTEM) 的影像,其中(011)晶面的晶格間距爲 0.715 nm。



圖六(a) TEM 所得到的氧化銦八面體 奈米結構



圖六(b) 為圖(a)結構所得到的選區繞 射圖



圖六(c) 相對於圖(b)之 HRTEM

本實驗在 SEM 附屬的 EDS 去做初步的成分 分析,可以發現 In、0 以及來自矽基板的 Si 訊 號,而無其他雜質存在,如圖六(d)所示。



圖六(d) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 奈米結構之 EDS 元素分析。

圖七為觀察 XRD 分析的結果,我們可以確 定八面體的化學組成為氧化銦,同時對照 (JCPDS card no.882160)可以得到氧化銦晶體 結構為體心立方(bcc),晶格常數 a=10.11Å,也 就是氧化銦在常溫時的穩定相,從 XRD 圖的訊 號強度可得知其三個主要的優選方向為 (222)、(400)以及(440),圖中以箭號標示的四 個訊號(102)、(040)、(122)、(210)則是對照 JCPDS card no.821562 所得到的 SiO 訊號。



圖七 氧化銦八面體之 XRD 分析圖

根據 SEM 圖將兩組實驗參數的結果,分別 取 80 個不同大小的八面體作粒徑分佈統計圖, 橫座標代表粒徑長,縱座標為顆粒數量,柱狀 圖內標示粒徑大小對應的顆粒數目。在製程條 件:100 sccm Ar;1sccm 0₂時,八面體粒徑大 小介於 0.61-1.15 μm,粒徑平均值:0.88 μm, 如圖八所示。



而當製程條件:Ar 流量 140sccm 02流量 5sccm 時(圖九),可以發現八面體奈米結構產量明顯 變多,同時粒徑長度也增加,介於 0.848-1.697 µm,粒徑平均值:1.27µm,如圖九所示。



圖八 粒徑長度分佈之製程條件(a) 100 sccm Ar 加 1 sccm O<sub>2</sub>, (b) 140 sccm Ar 加 5 sccm O<sub>2</sub>

推測原因為 Ar 流量過大,真空 pump 來不及將 帶有銦金屬蒸氣的 Ar 及 O2抽走,使得大量的銦 沉積於矽基板。

#### 四、結論

- 本實驗成功的以 CVD 的方式合成氧化八面 體奈米結構,從 XRD 及 TEM 的分析知道其屬 於 body-centered cubic 單晶結構,晶格常 數 a=b=c=10.11Å。在 900°C 的工作溫度下能 得到最完整的八面體結構。
- 2.在沒有鍍金的矽基板下,並無法順利的合氧 化銦八面體奈米結構。
- 3.增加 Ar 及 0.之流量,會使八面體粒徑的長度 及產量增加。
- 氧化銦八面體奈米結構能夠應用在場發射式 顯示器、化學感測器。

#### 謝誌

本論文要感謝國科會工程處補助專題計畫研 究成果發表會經費;計畫編號 NSC96-2221-E-034-006-MY2。

#### 參考文獻

- Xiang Yang Konga,b, Zhong Lin Wang "Structures of indium oxide nanobelts ", Solid State Communication .vol 128,issue 1(2003).
- [2] G. Cheng,E. Stern,S. Guthrie,M.A. Reed,R. Klie,Y. Hao,G. Meng,L. zhang,,"Indium oxide nanostructures", Appl. Phys. A 85, 233–240(2006).
- [3] Gunho Jo, Woong-Ki Hong, Jongsun Maeng, Tae-Wook Kim, Gunuk Wang, Ahnsook Yoon,Soon-Shin Kwon, Sunghoon Song, Takhee Lee, "Structural and electrical characterization of intrinsic n-type  $In_2O_3$  nanowires", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 313–314 308–311(2008).
- [4] Nandan Singh, Tao Zhang and Pooi See Lee, "The temperature controlled growth of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires, nanotowers and ultra-long layered nanorods", Nanotechnology 20 195605(2009).
- [5] Vomiero a,, S. Bianchi a,b, E. Comini a,b, G. Faglia a,b, M. Ferroni a,b, N. Poli b,G. Sberveglieri a,b,"In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires for gas sensors: morphology and sensing characterization", Thin Solid Films

515 8356-8359(2007).

- [6] Margherita Mazzera, Mingzheng Zha. Davide Calestani, Andrea Zappettini, Laura Lazzarini. Salviati Lucio Giancarlo and Zanotti,"Low-temperature  $In_2O_3$ nanowire luminescence properties as a function of oxidizing thermal treatments", Nanotechnology 18 355707(2007).
- [7] Yu et al., "Efficient field emission from single crystalline indium oxide", Appl. Phys Lett.82, 4146(2003).
- [8] Ahsanulhaq Qurashi, E.M.
  El-Maghraby, Toshinari Yamazaki, Toshio Kikuta, "Catalyst-free shape controlled synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pyramids and octahedron: Structural properties and growth mechanism",Journal of Alloys and Compounds 480 L9–L12(2009).
- [9] Wenyan Yin, Minhua Cao, Shengjun Luo, ChangwenHu, and Bingqing Wei, "Controllable Synthesis of Various In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Submicron/Nanostructures Using Chemical Vapor Deposition", CrystalGrowth & Design Vol.9,No5 2173-2178(2009).

#### 低温燃料電池用 Pt/C 觸媒之電催化特性分析

何佩紋<sup>1</sup>、李鴻達<sup>2</sup>、徐沛紳<sup>2</sup>、施信民<sup>1</sup>、林仁斌<sup>2\*</sup>

1台灣大學化學工程學系

<sup>2</sup>中國文化大學化學工程與材料工程學系

#### 摘要

本研究以膠體先驅物法製備低溫燃料電池用碳黑負載之奈米級鉑(Pt/C)觸媒,並以 循環伏安法(CV)及旋轉電極(RDE)探討 Pt/C 觸媒上化學吸附的一氧化碳(CO)對氫氣氧 化反應(HOR)的影響。以 X-ray 繞射分析儀(XRD)和穿透式電子顯微鏡(TEM)量測所製 備的 5.4~27.2wt% Pt/C 觸媒之 Pt 粒徑範圍為 3.1~8.9 nm,其值比商用 Pt/C 觸媒中的略 大。藉由 CO 吸附降低觸媒活性面積,利用薄膜旋轉電極方法可求得 Pt/C 觸媒層氫氣 氧化的電流密度,進而測得交換電流密度。在高 CO 覆蓋率下,Pt/C 觸媒層的氫氣氧化 反應為化學反應與擴散混合控制。本研究測得所製備之 27.2wt% Pt/C 觸媒的交換電流 密度為 5 mA/cm<sup>2</sup> (2 A/mg<sub>Pt</sub>)。

關鍵字:白金、電催化、氫氣氧化、一氧化碳、燃料電池

#### Electrocatalytic Characterization of Pt/C Catalysts Used in Low-Temperature Fuel Cells

Pei-Wen Ho<sup>1</sup>, Hung-Ta Li<sup>2</sup>, Pei-Sheng Hsu<sup>2</sup>, Shin-Min Shih<sup>1</sup>, Ren-Bin Lin<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, National Taiwan University <sup>2</sup>Department of Chemical and Materials Engineering, Chinese Culture University \*E-mail: lrb@faculty.pccu.edu.tw

#### Abstract

Platinum on carbon catalysts used in low-temperature fuel cells were prepared by using colloidal precursor technique. The influences of chemisorbed CO on the hydrogen oxidation reaction (HOR) on the catalyst were investigated by cyclic voltammetry (CV) and the rotating disk electrode (RDE) techniques. The particle size of Pt for  $5.4\sim27.2$  wt% Pt/C catalysts prepared, determined by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), was in the range of  $3.1\sim8.9$  nm, which are slightly larger than that of the commercial Pt/C catalyst. By reducing the electroactive surface area of the catalyst through the adsorption of CO, the current density in the catalyst layer and thus the exchange current density for HOR on the catalyst can be measured using the thin-film RDE methodology. At the higher CO coverage, the HOR in the Pt/C catalyst layer was the case of a mixture of reaction and diffusion control. The exchange current density of the prepared 27.2 wt% Pt/C was determined to be 5 mA/cm<sup>2</sup> (2 A/mg<sub>Pt</sub>).

Keywords: platinum, electrocatalysis, hydrogen oxidation, carbon monoxide, fuel cells

#### 一、 簡介

燃料電池被視為是二十一世紀最具潛力且可 實用化的能源轉換裝置之一,其特點為高效能、 低汙染、低噪音、用途多、免充電、燃料來源廣。 目前發展中的燃料電池有多種型態,其中以低溫 的質子交換膜燃料電池(PEMFC)最被看好與重 視,可應用於發電、車輛動力、小型攜帶式 3C 電 器電源。PEMFC 使用的燃料為氧氣與氫氣,氧氣 可由大氣中直接獲得,氫氣則以烴類或醇類的重 組氣做爲燃料來源。一般的重組氣仍含有微量的 CO,造成陽極觸媒嚴重毒化。因此,探討電極觸 媒材料的耐 CO 及中間產物毒化是研究的焦點。

目前鉑(Pt)是燃料電池中最廣為使用的觸媒 [1],但由於鉑價錢昂貴,所以提高鉑的比表面積 及減少鉑的使用量是重要的課題。傳統的固體金 屬觸媒製備法(如:含浸法),製備過程中有微粒凝 聚現象;以膠體先驅物系統製備單金屬及金屬合 金觸媒可避免微粒凝聚現象,所製得的觸媒顆粒 較小、粒徑均勻,且可均勻分散負載於高比表面 積的載體上[2,3],因此本研究擬進行這方面的研 究。

本研究針對低溫燃料電池系統之陽極觸媒進 行研究,以膠體先驅物法製備碳黑負載之奈米級 的鉑電極觸媒,分析觸媒的化學組成、金屬粒徑 和活性面積,藉由薄膜旋轉電極方法分析 CO 化學 吸附對觸媒催化氫氣氧化反應的影響,並進而測 得反應動力學參數。

#### 二、 實驗與分析方法

(一)Pt/C 觸媒製備與物性分析

PtCl<sub>2</sub>溶解於四氫呋喃(THF)中,在40℃之恆溫 槽中攪拌3~5小時後,加入N(oct<sub>4</sub>)[Bet<sub>3</sub>H]攪拌24小 時。抽氣過濾溶液後,將裝有濾液的燒杯放入真 空烘箱(30℃)中乾燥24小時,溶液成棕黑色膠狀。 在乙醚與乙醇混合溶液中攪拌2小時去除多餘的 界面活性劑,靜置抽風櫃中24小時後放置於真空 烘箱(30℃),此為Pt-colloid。將Pt-colloid溶解於 THF,以滴管取特定量的Pt-colloid(依觸媒中的Pt 含量百分率)慢慢滴入於碳黑溶液。攪拌24小時 後,放入真空烘箱,至有機溶劑完全揮發。將Pt/C 觸媒放入氧化鋁坩鍋並置於加熱爐中,先通入 N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=9:1氣體,在300℃下氧化30 min。自然 降溫至室溫後,抽真空,再通入N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=9:1氣 體,在300℃下以氫氣還原並活化觸媒2小時,待 冷卻後儲存於試樣瓶中備用。

電極觸媒中實際的Pt含量以熱重分析儀(TGA) 加以檢測;使用X-ray繞射分析儀(XRD)進行分 析,並利用Scherrer equation計算電極觸媒的晶粒 大小。電極觸媒之物理性質如粒徑分佈、分散度 及電化學活化表面積(EAS),則以穿透式電子顯微 鏡(TEM)及循環伏安法(CV)加以分析。

#### (二)薄膜旋轉電極製備

自製的觸媒加入去離子水,配製為 2 mg/ml 懸浮溶液,再以超音波震盪器震盪 10 min。以微 量滴管取 20μl 懸浮溶液,將之滴在電極上,待其 自然風乾,放入烘箱確保觸媒層完全乾燥。使用 微量滴管取 20μl之 0.05wt% Nafion 滴在電極表面 上,待其自然風乾。放入烘箱(70℃)將殘留在薄膜 上的溶劑揮發,藉以讓薄膜與觸媒之間更緊密接 合,不易剝落。在進行電化學量測分析前,電極 必須浸泡在 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解質溶液中 8~10 小 時,以確保 Nafion 膜之潤濕。

#### (三)電化學實驗

本實驗使用三電極系統電化學槽,包含 GC 工作電極、對電極以及參考電極,其中參考電極 使用的是飽和甘汞電極(SCE),對電極由白金絲組 成,電解質溶液為 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液。測量的儀 器為恆電位儀(Autolab PGSTAT30, Ecochemie),利 用電腦軟體來控制並記錄實驗數據。本研究所有 電位都是相對於可逆氫電極(RHE)。進行實驗測量 前需通入氦氣於溶液中,以除去系統中的溶氧; 使用循環伏安法並設定電位在0~1.05V vs. RHE的 範圍,經過數次的掃描直到穩定的 CV 圖形出現, 並藉此估算 Pt/C 觸媒的電化學活化表面積[4]。

將氫氣通入 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液 30 分鐘後,使 其達到飽和狀態,接著把電極浸入溶液中,由轉 速控制器(AFMSRX, Pine Instruments)調整轉速在 400~3600 rpm之間。實驗進行中氣體仍持續流經 溶液上方,以確保溶液的飽和狀態。過電位控制 0~0.55V vs. RHE,掃瞄速度為 10 mV/s。 為探討CO對氫氣氧化反應的影響,通入0.5% CO/H<sub>2</sub> 氣體於電解質溶液中,在轉速 1600~3600 rpm下,於固定電壓(0.05V vs. RHE)下停留不同時 間(t<sub>ad</sub>)後掃描(掃描速度為 10 mV/s),並記錄不同過 電位下 (0~0.2V vs. RHE)的電流密度。由 CO-stripping 實驗[5]得知,觸媒在電位高於 0.5V 才會脫除 CO。因此,設定電位在 0.05~0.4V vs. RHE 的範圍,掃描數圈後,利用氫氣脫附面積求 得觸媒表面在不同 t<sub>ad</sub>下的 CO 覆蓋率(θ<sub>CO</sub>)[5,6]:

$$\theta_{CO} = 1 - \frac{Q_H}{Q_{H0}} \tag{1}$$

其中,Q<sub>H0</sub>為通入CO前氫氣脫附電荷量,Q<sub>H</sub>為通入CO後氫氣脫附電荷量。

#### (四)反應動力學分析

Vogel et al.[6]發現氫氣氧化反應為Tafel-Volmer機制:

 $H_2 + 2M \longleftrightarrow 2HM$  (Tafel) 2MH  $\longleftrightarrow 2M + 2H^+ + 2e^-$  (Volmer) 根據Vogel et al.[6]的推導,觸媒表面的電流密度可 由下式表示:

$$i = i_0 \left[\frac{1}{\theta_0 + (1 - \theta_0)e^{F\eta/RT}}\right]^2 \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^0}e^{2F\eta/RT} - 1\right)$$
(2)

其中 $i_0$ 為交換電流密度, $\eta$ 為過電位, $\theta_0$ 為i = 0時觸 $媒表面氫氣的平衡覆蓋率,<math>C_{H2}$ 與 $C^0_{H2}$ 分別為氫氣在 觸媒表面與在電解液中的濃度。

當假設多孔觸媒層為平板層時,多孔觸媒層 電極的全電流密度可表示為下式:

$$I = 2FA_i DC_{H_2}^0 \sqrt{\sigma} (1 - e^{-2F\eta/RT}) \tanh(L_c \sqrt{\sigma})$$
(3)

$$\sigma = \frac{\gamma_{0}e^{2F\eta/RT}}{2FDC_{H_{2}}^{0}} \left[\frac{1}{\theta_{0} + (1 - \theta_{0})e^{F\eta/RT}}\right]^{2}$$
(4)

$$\gamma = w_m \rho_b S_g \tag{5}$$

其中,A<sub>i</sub>為觸媒層表面粗糙度(本實驗假設A<sub>i</sub> = 1),D為氫氣在孔洞觸媒層中的擴散係數,L<sub>c</sub>為觸 媒層厚度,Y為每單位觸媒層體積的活性面積, $w_m$ 為Pt/C之Pt含量分率, $\rho_b$ 為觸媒層的體密度, $S_g$ 為 單位Pt重量的活性面積。式(3)有兩個極限的情 況,如下: (a)假設  $2L_{\sqrt{\sigma}} >>1$  (化學反應與擴散控制)

$$I = 2FA_i DC_{H_2}^0 \sqrt{\sigma} (1 - e^{-2F\eta/RT})$$
(6)

當過電位為無限大時,則極限電流密度為下式:

$$I_{\rm lim} = A_i (2FDC^0_{H_2} \dot{\eta_0})^{1/2} \frac{1}{(1-\theta_0)}$$
(7)

結合式(6)和(7)可得:

$$I/I_{\rm lim} = (1 - \theta_0) \frac{1 - e^{-2F\eta/RT}}{1 - \theta_0 (1 - e^{-F\eta/RT})}$$
(8)

(b)假設  $2L_c\sqrt{\sigma} \ll 1$  (化學反應控制)

$$I = 2FA_i DC_{H_2}^0 L_c \sigma(1 - e^{-2F\eta/RT})$$
(9)

當過電位為無限大時,則極限電流密度為下式:

$$I_{\rm lim} = A_i \gamma L_c i_0 \left(\frac{1}{1-\theta_0}\right)^{1/2}$$
(10)

結合式(9)、(10)可得:

$$I/I_{\rm lim} = (1-\theta_0)^2 \frac{1-e^{-2F\eta/RT}}{\left[1-\theta_0(1-e^{-F\eta/RT})\right]^2}$$
(11)

依據 Vogel et al.[6]的推導,當有 CO 存在時,極限 電流密度如下:

(a)當  $2L_c \sqrt{\sigma} >>1$  (化學反應與擴散控制)

$$I_{\rm lim}^{CO} = A_i (2FD\gamma C_{H_2}^0 i_0)^{1/2} \frac{1}{1 - \theta_0} (1 - \theta_{co})$$
(12)

(b)當  $2L_c\sqrt{\sigma}$  <<1 (化學反應控制)

$$I_{\rm lim}^{CO} = A_i (\gamma L_c i_0)^{1/2} \frac{1}{(1-\theta_0)^2} (1-\theta_{co})^2$$
(13)

因此,可將實驗數據與式(12)或(13)比較,確認 $\Gamma^{\circ}_{lim}$ 與 $(1-\theta_{co})$ 為一次方關係或二次方關係後,再以式 (8)或(11)求得 $\theta_0$ , $\theta_0$ 再帶回式(12)或(13)求得 $i_0$ 。

上述結果可以應用到旋轉電極的情況[4,7], 此時 $i_k$ 即為I, $i_k$ 的極限值 $i_{KL}$ 即為 $I_{lim}$ 或 $I^{\circ}_{lim}$ 。

#### 三、 結果與討論

#### (一) Pt/C觸媒的結構性質

圖一為27.2wt% Pt/C觸媒之TEM圖。圖中黑點 為Pt/C顆粒,灰色部分為碳黑(XC-72R)。其粒徑大 約在3~8 nm之間,平均粒徑為5.3 nm,比5.4wt%、 8.3wt% Pt/C粒徑來的大且粒徑分布較廣(見表一)。



圖一 TEM micrograph of 27.2wt% Pt/C. (×400k)

表一為本研究使用TGA、XRD、TEM及CV等 儀器與方法檢測所製備之Pt/C電極觸媒之成分組 成、粒徑大小以及活化表面積的結果。本研究之 Pt膠體中的Pt粒徑約2 nm (TEM量測結果)。由表一 可知製得之Pt/C觸媒中之Pt粒徑皆較Pt膠體中的Pt 之粒徑大。由XRD結果得知Pt/C顆粒中之Pt大小隨 Pt膠體含浸量增加而變化,粒徑由5.4% Pt/C的3.3 nm降至8.3% Pt/C的3.1 nm,再變大為27.2% Pt/C的 8.9 nm。由於Pt顆粒變大,可能是小晶粒凝聚或是 晶體本身變大,若只是小晶體的凝聚, XRD方法 **測出的仍是小晶體的大小,由表一可知,不論是** XRD或TEM結果皆顯示Pt/C粒徑先變小再變大。 所以Pt顆粒大小,可能是在含浸時即已確定,並受 含浸條件影響。此外,由表一亦可看出,Pt粒徑越 小,觸媒電化學活性面積越大,且Pt粒徑倒數與其 活化面積成正比。

表一 Particle sizes of Pt and EAS measured for Pt/C catalysts.

Pt wt%	Particle s	EAS $(m^2/g_{Pt})$	
TGA	XRD	TEM	CV
5.4	3.3±0.2	3.7±1.5	57±2.0
8.3	3.1±0.2	2.9±1.1	71±4.1
27.2	8.9±0.4	5.3±2.5	40±2.2
20% Pt/C (J-M)	2.6		83±1.3

本實驗對三種不同Pt含量觸媒獨立測量至少 三次,得到的EAS誤差小於7%,此結果顯示電極 製備的再現性是不錯的。

(二) 一氧化碳對氫氣氧化的影響

氫氣在Pt觸媒上的氧化反應非常快速(可逆反應),所以反應爲電解質溶液中氫氣的質傳控制,

因此觸媒的動力電流密度無法由RDE實驗確切得 知[4,7]。因此,為進一步探討並測得觸媒的交換 電流密度,本研究以0.5% CO/H2氣體飽和之0.5M H2SO4電解液進行實驗,藉由CO吸附降低觸媒面 積,來測得觸媒層氫氣氧化的動力電流密度。

圖二為Pt/C電極在0.05V vs. RHE停留5分鐘後 的陽極掃描結果。由圖可知,電流密度受到轉速 影響,轉速愈大則電流密度也愈大。顯示電極上氫 氣氧化反應仍受電解質溶液的外部質傳阻力影響。



圖二 Hydrodynamic voltammograms for HOR on 27.2wt% Pt/C electrode(Pt-loading =55.5µg/cm<sup>2</sup>; Nafion thickness=0.05µm) in 0.5% CO/H<sub>2</sub> saturated electrolyte.

圖三為利用修正Koutecky-Levich方程式在不同 的過電位下所得到的結果。





當Nafion膜厚度很小的時候,其阻力可忽略,修正的K-L方程式可簡化為下式:

$$\frac{1}{i} = \frac{b}{b-1} \left( \frac{1}{i_k} + \frac{1}{BC_0 \omega^{1/2}} \right)$$
(14)

由上述實驗得到的i值和純氫氣實驗求得的BC。值

#### 華岡工程學報第 26 期 民國九十九年六月 中國文化大學工學院 Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University vol. 26 (2010) p.p. 153-158

(5.1×10<sup>-2</sup> mA/cm<sup>2</sup>rpm<sup>1/2</sup>)[5],利用式(14)可求得不同 轉速、不同過電位下的i<sub>k</sub>值。較高過電位(η≥0.06V) 時,上式之[b/(b-1)]約為1,因此式子可以再簡化[7]。 圖四為在不同轉速下觸媒層的電流密度(i<sub>k</sub>)對過電

位(η)圖,由圖可知過電位0.1V、0.2V vs. RHE時的減值大約相等,顯示減在0.1V vs. RHE時已達其極限值,此即為觸媒層的極限電流減L,其值列於表二。



圖四  $i_k$  vs. overpotential for HOR after 27.2wt% Pt/C electrode (Pt-loading=55.5µg/cm<sup>2</sup>)had been immersed in 0.5% CO/H<sub>2</sub> saturated electrolyte at 0.05V vs. RHE for 5 min.

圖五為做完旋轉電極實驗(1600 rpm,0.05V vs. RHE,t<sub>ad</sub>=5min),電極停止轉動後,立即將之 置入另一飽和氦氣的0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解液中,掃描 第一次的循環伏安圖。由圖可知氫氣脫附面積會 因爲觸媒吸附CO而減少。利用式(1)可求得此狀態 下CO覆蓋率(θ<sub>co</sub>)。不同轉速與不同停留時間(t<sub>ad</sub>) 的實驗亦同上述CV實驗方法求得觸媒表面的CO 覆蓋率,其值亦列於表二。



圖五 The cyclic voltammogram in N₂ saturated electrolyte for 27.2% Pt/C electrodes (Pt-loading=55.5µg/cm<sup>2</sup>) after HOR experiment at 1600 rpm. The electrode had been immersed in 0.5% CO/H₂ saturated electrolyte at 0.05V vs. RHE for 5 min; scan rate=10mV/s.

表二 CO coverage ( $\theta_{CO}$ ) and limiting catalyst layer current density ( $i_{KL}$ ) for HOR at different rotation rates.

Rotation	$t_{ad} = 5 \min$		$t_{ad} = 7 \min$		$t_{ad} = 10 \min$	
rate	$\theta_{CO}$	$i_{\rm KL}$	$\theta_{CO}$	$i_{\rm KL}$	$\theta_{\rm CO}$	<i>i</i> <sub>KL</sub>
(rpm)	(mAcm <sup>-2</sup> )		(mAcm <sup>-2</sup> )		(mAcm <sup>-2</sup> )	
1600	0.749	16.05	0.930	4.55	0.979	1.36
2500	0.764	14.21	0.937	3.86	0.981	1.29
3600	0.771	13.22	0.943	3.35	0.988	0.72

圖六為 $i_{\text{KL}}$ 與 $(1-\theta_{\text{CO}})$ 的關係圖,由圖可知在不同停留時間下得到的 $i_{\text{KL}}$ 與 $(1-\theta_{\text{CO}})$ 成正比,可用一條過原點的直線表示,符合式(12),即符合  $2L_c\sqrt{\sigma} >> 1$ 的情況,由此可知觸媒層的氫氣氧化 反應為化學反應與擴散控制。



#### 圖六 Relationship between the limiting catalyst layer current density and (1-θ<sub>CO</sub>).

由表二可知各轉速(1600~3600 rpm)下的 $i_{KL}$ , 將圖四中不同過電位下 $i_k$ 除以 $i_{KL}$ 後取其 $i_k/i_{KL}$ 的平 均値,即爲圖七中的實驗數據點。由圖六可知本 實驗  $2L_c\sqrt{\sigma} >>1$ ,因此將 $i_k/i_{KL}$ 對過電位做圖,再 利用式(8)去調適可求得 $\theta_0$ 。用嘗試錯誤的方法, 假設一個 $\theta_0$ 值畫出曲線後,與實驗數據比較,找尋 最符合實驗數據的曲線,其 $\theta_0$ 值即爲所求。由圖七 可知, $\theta_0$ 爲0.7時的曲線最吻合實驗數據,因此可 得本實驗所製備Pt/C觸媒的 $\theta_0$ 爲0.7。



圖七  $i_k/i_{KL}$  vs. overpotential for HOR at different rotation rates.

何佩紋等人: 低溫燃料電池用 Pt/C 觸媒之電催化特性分析

P. W. Ho et al. : Electrocatalytic Characterization of Pt/C Catalysts Used in Low-Temperature Fuel Cells

由*i*<sub>KL</sub>和(1-θ<sub>CO</sub>)值,經由式(12)或(15)可求得*i*<sub>0</sub>:

$$i_{KL} = I_{\lim}^{CO} = (2FD\gamma C_{H_2}^0 i_0)^{1/2} \frac{1}{1 - \theta_0} (1 - \theta_{co})$$
(15)

式中的變數值為: $D_{H2}$ =3.7×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/s,F=96485 C/mole[4]。由純氫氣實驗BCo值(假設D和v為常數) 推估本實驗C°<sub>H2</sub>為 5.82×10<sup>4</sup> M[5];此值與Mello和 Ticianelli [8]所測得的值59×10<sup>4</sup> M,非常接近。 $\theta_0$ 由 圖七推估為0.7,Y為每單位觸媒層體積的活性面 積,可由式(5)求得,其中,由實驗測得觸媒層的 體密度 $\rho_b$ 為0.156 g/cm<sup>3</sup>,由上式計算得到的Y值為 17004 /cm。所求得27.2wt% Pt/C觸媒的 $i_0$ ,平均值 為5 mA/cm<sup>2</sup>。Vogel et al.[6]求得Pt在22℃酸性溶液 中的 $i_0$ 為18~27 mA/cm<sup>2</sup>,比本研究 $i_0$ 大。本研究所 得到的27.2wt% Pt/C觸媒之電化學活化表面積為 40 m<sup>2</sup>/g<sub>Pt</sub>,因此其單位Pt重量的 $i_0$ 值為2 A/mg<sub>Pt</sub>。

#### 四、 結論

本研究以膠體先驅物法製備低溫燃料電池用 的 Pt/C 陽極觸媒,並以循環伏安法及旋轉電極探 討 Pt/C 觸媒電極上化學吸附的 CO 對氫氣氧化反 應的影響。使用原料為 PtCl<sub>2</sub>與 N(oct<sub>4</sub>)[Bet<sub>3</sub>H],製 備所得的 5.4~27.2wt% Pt/C 觸媒之 Pt 粒徑,以 XRD 和 TEM 量測,範圍為 3.1~8.9 nm,其値比商 用 Pt/C 觸媒中的略大。本研究藉由 CO 吸附降低 觸媒活性面積,利用薄膜旋轉電極方法求得 Pt/C 觸媒層氫氣氧化的電流密度,並進而測得交換電 流密度。在高 CO 覆蓋率下,Pt/C 觸媒層的氫氣 氧化反應爲化學反應與擴散混合控制。在 28℃下 於 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>電解質溶液中,所測得之 27.2wt% Pt/C 的交換電流密度為 5 mA/cm<sup>2</sup> (2 A/mg<sub>Pt</sub>)。

本研究的結果有助於開發抗CO毒化的Pt/C觸 媒及低溫燃料電池用觸媒材料之設計。

#### 謝誌

本論文的發表要感謝中國文化大學九十七年 度專任教師研究計畫(低溫燃料電池含鉑陽極電觸 媒製備之研究)的經費補助,以及中研院原分所陳 貴賢教授之協助(提供高溫氣氛爐設備,藉以進行 電極觸媒的前處理活化程序)。

- 參考文獻
- [1]Metha, V. and J. S. Cooper, J. Power Sources, 114, 32 (2003).
- [2]Bonnemann, H., W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Joussen, R. Koppler, B. Korall, P. Neiteler, and J. Richter, *J. Mol. Catal.*, 86, 129 (1994).
- [3]Bonnemann, H., G. Braun, W. Brijoux, R. BrinKmann, A. S. Tilling, K. Seevogel, and K. Siepen, J. Organometal. Chem., 520, 143 (1996).
- [4]Lin, R. B. and S. M. Shih, J. Chin. Inst. Chem. Engrs., 39, 475 (2008).
- [5]Ho, P. W. "Electrocatalytic Activities of Pt/C and PtRu/C Prepared Using Colloidal Precursor Technique", MS Thesis , National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2009).
- [6]Vogel, W., J. Lundquist, P. Ross, and P. Stonehart, *Electrochim. Acta*, 20, 79 (1975).
- [7] Lin, R. B. "Kinetics of Hydrogen Oxidation Reaction on Pt Catalysts Used in Fuel Cells", PhD Dissertation, National Taiwan University, Taipei, Taiwan (2005).
- [8]Mello, R. M. Q. and E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta*, 42, 1031 (1997).

#### 中國文化大學工學院

#### 華岡工程學報編輯委員會

- 主任委員:施漢章 化材系暨奈米材料所教授
- 執行委員: 黃正自 機械系暨數位機電所教授
- 委 員: 鐘文遠 機械工程學系教授
  - 張志鵬 紡織工程學系教授
  - 陳俊榮 資訊科學系副教授
  - 翁志祁 電機工程學系副教授
  - 周賢民 化學工程與材料工程學系副教授
- 秘 書: 陳秋英、陳純鈴

#### 谢 誌

第26期「華岡工程學報」如期順利發行。本期學報仍依「材料及奈米科 技」及「數位及機電科技」二領域徵稿,經審查後共錄刊論文稿二十一篇,並 邀請交大科管所袁建中教授撰寫回顧論文一台灣高科技產業發展下的科技管 理策略,謹向袁教授及各位投稿人,敬致萬分謝忱。

本學報自97學年度起分兩學期以半年刊發行,全部稿件均送外審委員審 查,包括一位校外學者專家及一位校內教授,對學報學術品質之提升顯有助 益。學報發行已達於制度化,論文稿來源亦趨於穩定,本院特別要感謝本屆學 報編輯委員會各位同仁的辛勞與努力,主任委員施漢章教授及執行委員黃正自 教授的領導與付出,功不可沒,尤令人感佩。

「財團法人郁氏文教基金會」再度同意贊助本期學報印刷費,盛情可感; 本院對郁氏基金會歷年來推展社會及文教活動之成效及對本學報之支持與鼓勵,謹此表達敬意與謝忱。本期學報承恆茂公司及汎達公司贊助文教廣告與本 院李松霖同學及陳彥廷同學辛勞投入編務,併此申謝。

工學院院長

陳義揚 謹識

99.6.17.



(版權所有,非經同意請勿翻印、翻譯或轉載)

#### 華岡工程學報徵稿簡則

- 華岡工程學報為「材料及奈米科技」與「數位及機電科技」領域之學術刊物,常年 性徵稿,歡迎賜稿。
- 本刊以刊載未經其他刊物發表之相關學術論文及研究成果爲限。
- 來稿中英文不拘(中文稿需附英文摘要,英文稿需附中文摘要),文章一律用單面稿 紙。中文者橫寫,由左至右,並加標點,英文者請用加間行打出(Double Space)。
- 來稿請依一般學術論文規格撰寫(包括標題、本文、注釋、參考文獻等),請以電子 郵件傳遞 WORD 檔,連同「著作權授權書」、「投稿基本資料表」郵寄本刊。詳細 來稿編排格式請參閱中國文化大學工學院網站(http://www2.pccu.edu.tw/CRE)。
- 投稿文章字數原則以 7,000 字及八頁內爲限(含圖表及中、英文摘要)。
- 中文、英文摘要字數皆在 200 字以內為限;並請附上4至6個與主題有關之中、英 文關鍵字;中文投稿者,中文摘要置於英文摘要之前,英文投稿者則英文摘要置於 前。
- 來稿均經審查程序,由本刊邀請一至二位學者專家審查,本刊所發表之論著,文責 由作者自負。
- 經本刊登載之論文版權歸屬本刊及作者共同所有,非經共同同意,不得轉載於其他 刊物。來稿若經刊登,將贈送10-20份抽印本。
- 來稿請註明詳細通訊地址及電話號碼,審查不合用之文稿,由編輯委員會退還原作者。

來稿請寄「11114台北市陽明山華岡路 55號 中國文化大學工學院華岡工程學報編輯委員會」收。



## BUEHLER

## We are Buehler - The Science Behind

## Material Preparation and Analysis"!

# 台灣區總代理更換通告





# 開始由洞達科技有限公司的團隊為您

## 標樂 BUEHLER 自 2010 年 6 月 8 日

# 提供**迅速·超值·專業**的金相技術服務!

## PSC 汎達科技有限公司 PENTAD SCIENTIFIC CORPORATION

新竹市光復路二段295號6F之2 Tel:886-3-5728466 Fax:886-3-5728467 www.buehler.tw info@buehler.tw

### www.hammer.net.tw

## hammer@ms.hammer.net.tw





台灣總代理

Swizerland

www.metrohm.com -線上/實驗室離子層析儀 -自動滴定儀 -水份測定儀 -兆份測定儀 -手持/桌上型酸鹼度計 -極譜儀VA/CVS 油脂氧化安定儀





Autria

www.anton-paar.com -實驗室密度/濃度計 -實驗室黏度計 -線上密度計/濃度計 -線上CO2分析儀 -酒精度/硫酸濃度分析儀 -旋光度計 -曲折度計





### The Netherlands

www.applikon-analyzers.com -線上自動滴定法分析儀 -線上離子電極法分析儀 -線上光電比色法分析儀 -線上全功能型分析儀





### U.K.

www.stanhope-seta.co.uk -閃火點測試儀 -油中粒子分析儀 -殘碳量測試儀 -狗片腐蝕性測試儀 -冷濾點測試儀





### The Netherlands

www.ecochemie.nl -表面電漿共振系統 SPR -恆電位/電流儀 -交流阻抗分析儀 -EQCM石英振盪器 -RDE旋轉電極





### MDROPSENS

Spain www.dropsens.com -拋棄式網印電極 -攜帶式雙工作電極恆電位/電流儀







Swizerland www.pharmatron.ch -錠劑硬度計 -瓶蓋扭力儀 -全自動錠劑測定儀 -脆度儀



## novasina

Swizerland www.novasina.ch -實驗室水活性測定儀 -手持式水活性測定儀 -線上微量壓差測定儀



## 歡迎來電洽詢!

台北總公司 台北市開封街二段48號3樓 Tel:02-23610011 Fax:02-23116763

台中分公司 台中市大信街56號9樓之1 Tel: 04-23172131 Fax:04-23172151 高雄分公司 高雄市二聖一路288號14樓之1 Tel: 07-7164357 Fax:07-7164606

#### CHINESE CULTURE UNIVERSITY Hwa Kang Journal of Engineering

Volume 26 / June 2010





PUBLISHED BY COLLEGE OF ENGINEERING CHINESE CULTURE UNIVERSITY HWA KANG, YANG MING SHAN,

TAIPEI, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA