

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

鋰離子電池儲存老化與鋰金屬沉積之探討

On the Calendar Aging and Lithium Metal Deposition of

Lithium-ion Batteries

蔡汶峰

Wen-Feng Cai

指導教授：陳國慶 博士

Advisor: Kuo-Ching Chen, Ph.D.

中華民國 108 年 7 月

July, 2019



國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

鋰離子電池儲存老化與鋰金屬沉積之探討

On the Calendar Aging and Lithium Metal  
Deposition of Lithium-ion Batteries

本論文係蔡汶峰君（學號：R06543012）在國立臺灣大學應用力學研究所完成之碩士學位論文，於民國 108 年 7 月 23 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳國慶 陳國慶

(指導教授)

郭志禹 郭志禹

林揚善 林揚善

林祺皓 林祺皓

周鼎羸 周鼎羸

所 長

沈弘俊 沈弘俊

## 誌謝



在完成學位論文即將離開學校的此時，回顧過去兩年的研究所生涯中，經歷過的大小事情，有時會驚訝當時怎麼能夠克服難關。但正因為受到許多人的幫助，才能克服重重困難，也才能讓我在求學路上持續成長。

首先要感謝大學時遇到施博仁老師，施老師可謂我帶領我做研究的啟蒙導師，培養我做事情的嚴謹態度以及基本能力，讓我在碩士的研究路程上能夠較快的銜接上。

在碩士班的兩年中最感謝的莫過於陳國慶老師做為我的指導教授，在老師不厭其煩的教導下，學生逐漸培養獨立思考的能力，並在我研究上遇到瓶頸時導引我朝向正確的方向，訓練我獨立解決事情的能力，讓學生在碩士班期間有突飛猛進的進步。也要感謝李哲鋒學長、施華儒學長、郭逸仁學長、盧冠丞學長以及洪鈺葳學長在研究上、學業上以及生活上的幫助，讓剛從高雄上來台北讀書的我能夠順利融入實驗室。讓剛從土環系畢業完全對電路不懂的我能夠跟上，課業及鋰離子電池的研究，並教我儀器及模擬軟體的使用，盡力回答我的問題。

感謝 323 的同儕李國任、蘇良昇、林渙承、楊忻融、林裕愷以及簡鈺霖在碩士過程中一起討論課業與研究，也在空閒時一起玩樂讓我能夠在研究之餘能夠放鬆自我，也能夠得到不同的想法讓我學得更快。也要感謝 323 的學弟妹楊晉豪、林家緯、莊婷筠以及林君實，並陪我度過緊繃的碩二的時光。

感謝口試委員林揚善博士、郭志禹博士、林祺皓博士以及周鼎羸博士能夠在百忙中抽空參加，並提供許多寶貴的經驗，讓本論文能夠更加的完整。最後感謝我的家人支持我北上讀書，提供我金錢上的支助，讓我能夠不用煩惱金錢能夠專心完成學業，以及五股的姨婆讓我在異鄉也能感受到家人的溫暖。

## 摘要

電池的儲存對電池老化的影響對於電池壽命的預估相當重要，目前已有許多學者研究電池電容量在儲存過程中會損失，然而只有極少數的人探討儲存過後之電池循環壽命與電池儲存時間的影響為何。因此本研究將探討電池儲存條件與循環壽命之關係，以及老化的相關機制為何，並討論電池循環過程中之鋰金屬沉積行為。

本研究透過針對不同儲存時間及儲存溫度下的電池進行循環老化實驗，並透過 ICA 法探討老化機制。從實驗結果中可以得知 NMC 電池儲存時間越長，循環老化壽命越短，且將電池儲存於低溫環境中，能有效減緩電池循環老化壽命縮短的現象。透過 ICA 方法觀察 dQdV 圖峰值變化，並從峰值變化發現 NMC 電池循環老化過程之老化機制為可用鋰損失、活性材料負極脫鋰損失以及活性材料正極脫鋰損失，且儲存過後電池之老化機制，可用鋰損失以及活性材料正極脫鋰損失會加速，然而儲存於低溫狀態下的電池可以減緩加速損失的發生。本研究透過實驗結果找出實驗所使用之 NMC 電池在室溫下進行全充全放的循環實驗，電池老化前中期與老化後期之分界為何，並成功透過半經驗公式描述 NMC 電池經過不同儲存條件下的循環老化壽命為何。

透過鋰金屬沉積模型，假設負極由於製程上的誤差會有不規則之凸起，可以從模型中發現，鋰金屬電池在一次充放電循環後，會有鋰金屬沉積於不規則凸起之尖端。造成此現象之原因為負極表面不規則的幾何形狀，導致電解液電場分布不均勻且充電過程中電解液電流匯集於不規則凸起尖端。

**關鍵字:** 鋰離子電池、儲存影響循環老化、dQdV 圖、老化機制、鋰金屬沉積



## Abstract



The impact of battery storage on battery aging is very important for battery cycle life estimation. At present, many scholars have studied that battery capacity will be lost during storage. However, only a few people discuss the battery cycle life after storage. Therefore, this study will explore the relationship between battery storage conditions and cycle life, the relevant mechanisms of aging, and discuss the lithium metal deposition behavior during battery cycling.

This study conducted a cyclic aging experiment on batteries for different storage time and storage temperatures. In the study, the aging mechanism was explored through the ICA method. It can be known from the experimental results that the longer the calendar of the NMC battery, the shorter the cycle life. When the battery is stored in a low-temperature environment, it can effectively slow down the cycle aging of the battery. According to the peak evolution of the dQdV pattern obtained from the experiment, the aging mechanism of the NMC battery cycle aging was  $LLI$ ,  $LAM_{dePE}$  and  $LAM_{deNE}$ . After the battery calendar, the  $LLI$  and  $LAM_{dePE}$  mechanisms will become more apparent during battery cyclic aging. However, batteries stored in a low-temperature circumstance can alleviate the occurrence of aging mechanisms. Based on the experimental results, this study finds out the non-linear aging starting position of the NMC battery used in the experiment. The semi-empirical formula was successfully used

to describe the cycle life of NMC batteries under different storage conditions.

According to the lithium metal deposition model, it is assumed that the negative electrode has irregular protrusions due to errors in the process. It can be found from the model that after a charge and discharge cycle of the lithium metal battery, lithium metal is deposited on the tip of the irregular protrusion. The cause of this phenomenon is an irregular geometry of the negative electrode surface, resulting in uneven distribution of the electrolyte electric field and the accumulation of electrolyte currents at the irregular raised tip during charging.

**Key word:** Lithium-ion battery, calendar and cycle life, dQdV diagram, aging mechanism, Lithium metal deposition

# 目錄



|   |     |
|---|-----|
| 誌謝.....   | i   |
| 摘要.....   | ii  |
| Abstract.....                                   | iii |
| 圖目錄.....  | ix  |
| 表目錄.....  | xiv |
| 第一章 序章.....                                     | 1   |
| 1.1 研究背景.....                                   | 1   |
| 1-2.研究動機.....                                   | 2   |
| 1-3.研究目的.....                                   | 2   |
| 1-4.論文架構.....                                   | 3   |
| 第二章 鋰離子電池簡介.....                                | 4   |
| 2.1 電池專有名詞介紹.....                               | 4   |
| 2.1.1. 剩餘電量(State of Charge, SOC).....          | 4   |
| 2.1.2. 電池健康狀態(SOH).....                         | 4   |
| 2.1.3. C-rate.....                              | 5   |
| 2.1.4. 定電流定電壓充電(CCCV).....                      | 5   |
| 2.1.5. 儲存老化(Calendar aging).....                | 5   |
| 2.1.6. 循環老化(Cycle aging).....                   | 5   |
| 2.1.7. 開路電壓(OCV).....                           | 6   |
| 2.1.8. SEI 膜(Solid Electrolyte Interphase)..... | 6   |
| 2.1.9. 鍍鋰(Li-plating).....                      | 6   |



|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 2.1.10. 枝晶(dendrite).....       | 7  |
| 2.2 鋰離子電池工作原理.....              | 7  |
| 2.3 市售電池常用材料.....               | 8  |
| 2.3.1 正極材料.....                 | 8  |
| 2.3.2 負極材料.....                 | 11 |
| 第三章 文獻回顧.....                   | 13 |
| 3.1 儲存老化之相關研究.....              | 13 |
| 3.2 鋰離子電池老化之研究.....             | 15 |
| 3.3 鋰金屬生長之相關研究.....             | 17 |
| 第四章 電化學數學模型介紹.....              | 19 |
| 4.1 電化學模型介紹.....                | 20 |
| 4.2 電極顆粒中之鋰原子質量守恆.....          | 21 |
| 4.3 電極顆粒中的電荷守恆.....             | 23 |
| 4.4 電解液中之質量守恆.....              | 25 |
| 4.5 電解液中之電荷守恆.....              | 27 |
| 4.6 電極與電解液交界面之反應.....           | 29 |
| 第五章 儲存影響循環老化實驗.....             | 33 |
| 5.1 實驗器材介紹.....                 | 33 |
| 5.2.NMC 材料電池儲存影響循環老化實驗流程.....   | 35 |
| 5.3 儲存條件影響循環老化之實驗結果探討.....      | 37 |
| 5.3.1 NMC 材料電池儲存天數對循環老化之影響..... | 37 |
| 5.3.2 儲存環境與循環條件對電池老化之影響.....    | 38 |



|   |    |
|---|----|
| 5.3.3 NCA 材料電池儲存對於循環老化之影響 .....         | 40 |
| 5.4 老化機制介紹.....                         | 41 |
| 5.4.1 可用鋰損失(LLI).....                   | 41 |
| 5.4.2 負極活性材料嵌鋰損失( $LAM_{liNE}$ ).....   | 42 |
| 5.4.3 負極活性材料脫鋰損失( $LAM_{deNE}$ ).....   | 42 |
| 5.4.4 正極活性材料嵌鋰損失( $LAM_{liPE}$ ).....   | 43 |
| 5.4.5 正極活性材料脫鋰損失( $LAM_{dePE}$ ).....   | 43 |
| 5.5 老化機制分析.....                         | 43 |
| 5.5.1 Alawa tool 老化機制對 ICA 圖之峰值影響 ..... | 45 |
| 5.5.2 移動平均法.....                        | 49 |
| 5.5.3 Savitzky-Golay filter.....        | 50 |
| 5.5.4 老化機制分析結果討論.....                   | 51 |
| 第六章 電池老化半經驗公式模型.....                    | 62 |
| 6.1 半經驗公式前提假設.....                      | 62 |
| 6.2 理論推導與擬合參數決定 .....                   | 63 |
| 6.2.1 電池老化前中期.....                      | 63 |
| 6.2.2 電池老化後期.....                       | 65 |
| 6.3 擬合參數決定.....                         | 66 |
| 6.4 結果與討論 .....                         | 69 |
| 第七章 鋰金屬沉積模型.....                        | 75 |
| 7.1 鋰金屬沉積模擬理論架構.....                    | 75 |



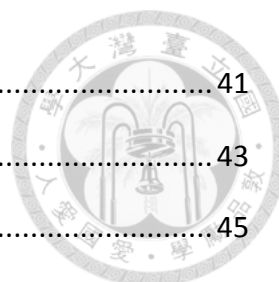
|                         |    |
|-------------------------|----|
| 7.2 鋰金屬沉積模擬結果討論 .....   | 80 |
| 第八章 結論與未來展望 .....       | 85 |
| 8.1 結論 .....            | 85 |
| 8.1.1 儲存影響循環老化實驗 .....  | 85 |
| 8.1.2 電池老化半經驗公式模型 ..... | 86 |
| 8.1.3 鋰金屬沉積模型 .....     | 87 |
| 8.2 未來展望 .....          | 87 |
| 8.2.1 儲存影響循環老化實驗 .....  | 87 |
| 8.2.2 電池老化半經驗公式模型 ..... | 88 |
| 8.2.3 鋰金屬沉積模型 .....     | 88 |
| 8.3 論文貢獻 .....          | 89 |
| 第九章 參考文獻 .....          | 90 |



## 圖目錄



|  |    |
|--|----|
| 圖 2.1 鋰離子電池工作示意圖(a)電池充電狀態離子與電子移動情形(b)電池放電狀態離子與電子移動情形(圖中紅色箭頭代表電子移動方向，綠色箭頭則表示鋰離子移動方向).....   | 8  |
| 圖 2.2 正極材料比較圖.....   | 10 |
| 圖 2.3 負極材料比較圖.....   | 12 |
| 圖 3.1 Peter 研究所得不同電池以不同 SOC 儲存在 25 °C 環境下，經過 10 個月所得之電容量損失與儲存 SOC 之關係(數據來源[3])。.....   | 14 |
| 圖 3.2 電池材料與儲存環境對電池影響程度整理(數據來源[4])。.....  | 14 |
| 圖 3.3 鋰離子電池電容量老化階段示意圖。(數據來源[9]).....   | 16 |
| 圖 4.1 P2D 模型示意圖(圖中之座標對應於 4.2 到 4.6 小節，公式所使用之座標).....   | 21 |
| 圖 4.2 電池結構示意圖與相對應之章節.....  | 21 |
| 圖 4.3 負極電化學反應通量示意圖.....  | 29 |
| 圖 5.1 本實驗所使用之實驗設備。(a)本實驗所使用之充放電儀。(b)實驗所使用之熱電耦。(c)實驗所用自製電池夾具。(d)恆溫箱。.....   | 35 |
| 圖 5.2 NMC 電池循環老化實驗流程.....  | 36 |
| 圖 5.3 NMC 電池儲存天數與循環老化影響.....   | 38 |
| 圖 5.4 不同儲存溫度及循環溫度對電池之影響。(圖中電池均為儲存 311 天，其中 a3 儲存於 4 度冰箱中循環老化實驗均在室溫環境下執行，而 b7 及 b8 儲存於室溫下，但 b8 在室溫環境下執行循環老化實驗，而 b7 在 5 度低溫下執行循環老化實驗)..... | 39 |
| 圖 5.5 電池循環過程中之溫升(此處以 b5 第 80 次循環做代表，圖中之藍色線對應於左邊電壓坐標軸，橘色線對應於右邊溫度坐標軸).....   | 39 |
| 圖 5.6 NCA 電池循環老化實驗流程.....  | 40 |



|   |    |
|---|----|
| 圖 5.7 NCA 電池儲存天數與循環老化壽命之關係.....   | 41 |
| 圖 5.8 電池老化機制示意圖.....  | 43 |
| 圖 5.9 Alawa tool 示意圖.....   | 45 |
| 圖 5.10 Alawa tool 所使用之等效電路模型.....   | 46 |
| 圖 5.11 老化機制對於正負極開路電壓曲線之影響(圖中之藍線為未受老化機制影響之曲線，橘線為受 25%老化後之影響)(a)LLI (b) $LAM_{liNE}$ (c) $LAM_{deNE}$ ..... | 47 |
| 圖 5.12 老化機制對於正負極開路電壓曲線之影響(圖中之藍線為未受老化機制影響之曲線，橘線為受 25%老化後之影響)(a) $LAM_{liPE}$ (b) $LAM_{dePE}$ .....        | 48 |
| 圖 5.13 老化機制對放電 dQdV 圖的峰值變化情形(表格中的 0 代表峰值最後會消失，等號代表峰值不受影響，箭號方向代表老化機制影響峰值的變化方向).....                        | 49 |
| 圖 5.14 移動平均法示意圖.....  | 50 |
| 圖 5.15 使用移動平均法處理過之數據.....   | 50 |
| 圖 5.16 Savitzky-Golay filter 計算示意圖.....   | 51 |
| 圖 5.17 b2 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b2 儲存時間為 0 天，圖中之星號代表此曲線之峰值).....   | 52 |
| 圖 5.18 b3 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b3 儲存天數為 57 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值).....                                 | 53 |
| 圖 5.19 b4 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b4 儲存天數為 107 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值).....                                | 53 |
| 圖 5.20 b5 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b5 儲存天數為 165 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值).....                                | 54 |
| 圖 5.21 b8 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b8 儲存天數為 311 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值).....                                | 54 |
| 圖 5.22 a1 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(a1 儲存天數為 165 天，儲存  |    |

|  |    |
|--|----|
| 於 4 度低溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值) .....  | 55 |
| 圖 5.23 a3 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(a1 儲存天數為 311 天，儲存於 4 度低溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值) .....  | 55 |
| 圖 5.24 b2 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸).....   | 56 |
| 圖 5.25 b3 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸).....   | 57 |
| 圖 5.26 b4 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸).....   | 57 |
| 圖 5.27 b5 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸).....   | 58 |
| 圖 5.28 b8 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸).....   | 58 |
| 圖 5.29 a1 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸).....   | 59 |
| 圖 5.30 b2 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸).....   | 59 |
| 圖 5.31 不同儲存條件的電池其 dQdV 圖中的第一峰值隨循環次數之關係 .....   | 60 |
| 圖 5.32 不同儲存條件的電池其 dQdV 圖中的第二峰值隨循環次數之關係 .....   | 60 |
| 圖 6.1 NMC 電池儲存溫度與儲存時間對循環電池之老化影響 .....  | 67 |
| 圖 6.2 擬合示意圖(以電池編號 b5 之實驗數據為例)。(a) 實驗所得之電池編號 b5 電容量與循環次數關係圖。(b)將循環次數 75 次以前之實驗數據取出，指數函數擬合所得之參數值。(黑色點為實驗點，藍色線為擬合曲線)(c)將循環次數 75 次以後之實驗數據取出，指數函數擬合所得之參數值。(黑色點為實驗點，藍色線為擬合曲線)..... | 68 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 圖 6.3 | 擬合參數 $\beta_{Li}$ 與儲存時間之關係(圖中之黑色點為實驗擬合而得的 $\beta_{Li}$ 值，藍色曲線為擬合儲存時間與 $\beta_{Li}$ 之擬合曲線)。(a)儲存於室溫環境下， $\beta_{Li}$ 與儲存時間之關係。(b)在 4 °C 低溫條件下存放而得 $\beta_{Li}$ 與儲存時間之關係。 70           | 70 |
| 圖 6.4 | 擬合參數 $\lambda_{Li}$ 與儲存時間之關係(圖中之黑色點為實驗擬合而得的 $\lambda_{Li}$ 值，藍色曲線為擬合儲存時間與 $\lambda_{Li}$ 之擬合曲線)。(a)儲存於室溫環境下， $\lambda_{Li}$ 與儲存時間之關係。(b)在 4 °C 低溫條件下存放而得 $\lambda_{Li}$ 與儲存時間之關係。 71 | 71 |
| 圖 6.5 | 電池編號 b2、b3、b4 及 b5 之負反應電流模擬結果與實驗結果之比較(圖中之綠色菱形點為實驗點，黑色實驗為負反應通量模擬電容量損失所得之結果).....  | 73 |
| 圖 6.6 | 電池編號 b8、a1 及 a3 之負反應電流模擬結果與實驗結果之比較(圖中之綠色菱形點為實驗點，黑色實驗為負反應通量模擬電容量損失所得之結果).....   | 74 |
| 圖 7.1 | 鋰金屬沉積模擬幾何尺寸示意圖(圖中負極表面的凸起為以 $x = 5 \times 10^{-7}$ 為中心， $y = (2 \times 10^{-7})e^{-(2x)^2}$ 的高斯函數(其中 $x$ 之值域為 $\pm 5$ )所繪製的圖形，此處之正極只作為提供鋰離子與接受鋰離子之處).....                             | 76 |
| 圖 7.2 | 電化學與移動網格交互作用示意圖.....   | 79 |
| 圖 7.3 | 計算初始網格大小分佈.....  | 81 |
| 圖 7.4 | 計算初始網格大小分佈(放大負極尖端凸起處，圖 7.3 綠色虛線方框處) 81   | 81 |
| 圖 7.5 | 充電 30 秒的鋰金屬沉積情形靠近負極之濃度場分布情形(黑色箭頭所指之區域為鋰金屬沉積).....  | 81 |
| 圖 7.6 | 經過一次充放電後的鋰金屬沉積情形靠近負極之濃度場分布情形.....  | 82 |
| 圖 7.7 | 充電 30 秒後電解液的電位分佈。(圖中灰色箭頭表示電解液電流方向，黑色箭所指之位置為充電 30 秒後鋰金屬的沉積).....  | 82 |
| 圖 7.8 | 充放電一次循環後電解液中的電位分佈。(圖中之白色箭號為第 60 秒放電時電解液電流方向).....  | 82 |





圖 7.9 負極凸起為  $y = (2 \times 10^7)e^{-(1.x)^2}$  且用定電流充電 60 秒所得之鋰金屬沉積結果(圖中之灰色箭號為充電時電解液電流之流向)..... 83

圖 7.10 負極凸起為  $y = (2 \times 10^7)e^{-(5x)^2}$  且用定電流充電 60 秒所得之鋰金屬沉積結果(圖中之灰色箭號為充電時電解液電流之流向)..... 84

## 表目錄



|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 表 3.1 鍍鋰現象整理 .....          | 16 |
| 表 3.2 鋰金屬沉積模擬方法比較 .....     | 18 |
| 表 4.1 等效電路模型與電化學模型比較 .....  | 19 |
| 表 5.1 電池初始電容量 .....         | 38 |
| 表 6.1 不同儲存條件下之電池擬合參數值 ..... | 69 |
| 表 6.2 模擬所用之參數 .....         | 73 |
| 表 7.1 鋰金屬電池與鋰離子電池之比較表 ..... | 76 |
| 表 7.2 模擬參數表[16] .....       | 79 |



# 第一章 序章

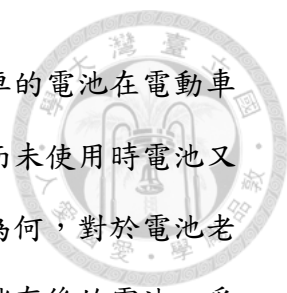
## 1.1 研究背景

從第一款商業用鋰離子電池的問世後，鋰離子電池由於無記憶性以及電容量大等特性，因而成為許多產品的能量來源首選，例如：手機、智慧手錶、筆記型電腦、電動車以及儲能櫃...等。

然而如此好用的鋰離子電池也存在著缺點，鋰離子電池的電容量隨著電池的使用次數增加，可儲存的電容量會越來越少，此現象被統稱為電池的老化。電池老化大大的影響使用者的使用感受，如果電池老化速度過快就不能吸引消費者使用鋰離子電池，因此如何減少電池老化成為學術界與產業界的研究重點，其中電池的老化依據電池的使用情形主要可以分為儲存老化與循環老化。為了延長電池使用壽命，許多科學家針對電池的使用環境以及使用條件，對於電池造成的影響進行深入研究，因此目前許多的研究指出電池在使用過程中，所施加的充放電電流較大容易加速電池的老化，且電池的工作環境溫度也會對電池造成影響，此種因為電池的使用而導致老化稱為循環老化。因此市售的電子產品中，會加裝一個附有電池管理系統(BMS)的控制板控制電池的充放電，並透過調整充放電電流，延長電池的老化，增加電池的使用壽命。

科學家也發現若鋰離子電池長期不使用，則鋰離子電池可儲存之電容量也會減少，而此現象也被歸類為電池的老化，並將此種因為電池不使用所發生的老化稱為儲存老化。儲存老化常發生在行動電源、電池中盤商或者其他長時間不使用電池的情形中，且電池儲存的環境溫度也會影響電池的老化程度，因此許多科學家投入研究儲存造成老化的相關機制，並提出減緩老化的方法，以增加電池的使用壽命。

在石油能源逐漸枯竭的現今，電池的發展被視為可以取代石油，做為新一代



汽機車的能量來源，因此電動車產業開始蓬勃發展。然而電動車的電池在電動車發動過程會有循環老化的因素，相反的當電動車處於停放狀態而未使用時電池又會受儲存老化的影響，因此儲存老化對於循環老化的影響程度為何，對於電池老化程度的改善相當重要。正所謂知己知彼百戰百勝，瞭解電池儲存後的電池，受到循環老化的影響程度與相關機制，將以助於後續電池管理系統的設計，或者電池材料的改良，增加電池的使用壽命。

## 1-2.研究動機

由於石油原料的存量越來越少，且透過汽油當動力的汽機車，會造成空氣的汙染以及碳排放量的增加，因此發展其他動力來源的交通工具則相當重要。在綠能意識抬頭的 21 世紀，透過電能取代化石燃料則成為減少碳排放的想法，因此造成現今電動車產業蓬勃發展，而台灣政府也在政策上推動購買電動車的相關補助政策，並提出在 2040 年新售汽機車全面電動化。然而對於消費者而言電動車要取代現有汽機車最大的疑慮為，電池與汽柴油的性價比，因此研究電動車電池的老化行為並延長電池壽命就很重要。

電動車的電池與攜帶式裝置所使用的電池雖然均為鋰離子電池，但電池的使用情形則有一個很大的不同點，此不同處為電動車的電池大部分時間為儲存狀態，而攜帶式裝置的電池則隨時處於工作狀態。

以電動車的電池交換站為例，當電池在交換站中充飽電但又無人取用時，此時電池就處於高壓的儲存狀態，因此電池的儲存對於電池的循環老化情形則相當重要。所以本論文希望能夠透過研究電池儲存後的循環老化行為，為電動車產業的發展盡一份微薄的心力。

## 1-3.研究目的

為了瞭解儲存後的電池，進行循環充放電後的相關老化行為，並找出方法改善電池的老化，因此本論文將針對電池儲存後，再進行循環老化的老化機制進行

探討，並且試著找出儲存後循環電池的電容量損失擬合曲線。透過本研究之研究結果，希望能夠提供電動車產業針對電池的選用或電池管理的設計，達到延長電池壽命的目的。



## 1-4. 論文架構

本論文前面四章節，主要向讀者介紹電池相關原理、研究動機以及文獻回顧，第五章至第七章將詳細說明本文研究結果，並於第八章總結研究成果以及未來發展趨勢，因此將章節分為第一章序章、第二章鋰離子電池簡介、第三章文獻回顧、第四章電化學數學模型介紹，第五章電池儲存影響循環老化實驗，第六章儲存影響老化實驗容量散失半經驗公式，第七章充放電影響鋰金屬沉積模型，第八章結論與未來展望。

各章節之內容連接如下所述，第一章主要講述本論文之研究動機以及本論文所探討之重點;第二章則介紹電池之基本原理以及電池專有名詞解釋，透過此章節讓讀者在閱讀後續章節前，能夠對電池有基本了解;第三章主要將過去探討電池第三階段老化以及儲存老化的文獻做回顧，並以此做為本研究之基礎;電化學數學模型則在第四章做呈現。第五章則針對本文主軸，儲存對電池老化速度的影響深入探討其機制，且因為從實驗結果中可以看出，電池的電容量衰退曲線呈三個階段損失，因此在第六章透過半經驗公式擬合儲存後的電池電容量的損失，並找出關係式描述不同儲存條件下電池電容量的損失行為。從文獻中的實驗結果可以看到電池循環過程中會有鋰金屬的沉積，而鋰金屬的沉積則主導了電池三階段電容量損失中，第三階段的非線性加速老化，因此在第七章透過鋰沉積之模擬，證明在充放電後會有鋰金屬沉積，最後將本文之結論以及未來發展可能性於第八章做說明。





## 第二章 鋰離子電池簡介

自從 1991 年 Sony 公司研發出第一款商用鋰離子電池後，鋰離子電池開始被廣為使用，與鋰離子電池相關的研究也越來越多，目前鋰離子電池根據電解液的不同，主要可以分為液態電池及固態電池。而電池的外型主要有圓柱狀(cylindrical cell)、鈕扣型(coin cell)以及鋁箔包型(pouch cell)，分別用於不同的電子產品上，手機主要使用鋁箔包型電池，而筆電則鋁箔包及圓柱型兩種均有使用。市售電池的材料也各不相同，本章節將針對本文所使用之電池相關專有名詞做解釋，並針對電池基本工作原理及市售常用電池材料做簡單介紹。

### 2.1 電池專有名詞介紹

#### 2.1.1. 剩餘電量(State of Charge, SOC)

電池可使用的電容量多寡，常以 SOC 做描述。廣義定義為目前電池剩餘之電容量，佔總共可以使用之電容量之比例為何，數學式寫成：

$$SOC = \frac{\text{目前剩餘電量}}{\text{目前可用最大電容量}} \quad (2.1)$$

因此可以得知如果 SOC 為 100 則代表此時電池處於飽電狀態，反之如果 SOC 為 0 則代表電池完全放乾，所以代表電池之 SOC 應隨著電池的老化而進行修正，若不進行修正則會導致，電子產品顯示還有殘餘電量但突然關機的狀態。

#### 2.1.2. 電池健康狀態(SOH)

電池健康狀態為評估電池老化程度的指標，其廣義定義為電池老化後所能放出之最大電容量與全新電池所能放出之最大電容量比值，方程式可以表示為

$$SOH = \frac{\text{目前電池所能放出最大電容量}}{\text{原始電池所能放出最大電容量}} * 100\% \quad (2.2)$$

，SOH 的值域為 0 % 到 100 %，市面上一般電池定義 SOH 小於 80 % 的電池不再



使用，因為大部分的電池在 SOH 80 % 以下會有非線性的加速老化情形產生，此非線性加速老化會使得電池電容量估算不準確。

### 2.1.3. C-rate

可用於代表充放電時間倒數，電流大小常透過 C-rate 進行表示，以充電為例如果充電電流大小為  $n \cdot C\text{-rate}$ ，則代表放乾的電池充到飽電所需之時間為  $1/n$  小時，因此若電池電容量為 2600 mAh 則 2 C-rate 之電流大小為 5200 mA，將放乾的電池以 2 C-rate 之電流充到飽電所需時間為 30 分鐘。

### 2.1.4. 定電流定電壓充電(CCCV)

CCCV 為常見的電池充電條件，定電流充電指的是使用一個固定的電流對電池進行充電，充電時電池電壓會隨著充電時間增加而增加，直到電池電壓達到設定的截止電壓，接著轉換成定電壓充電。定電壓充電則為固定充電時的電壓，使電流逐漸減小直到小於特定電流值。

### 2.1.5. 儲存老化(Calendar aging)

儲存老化為造成電池老化的原因之一，即使電池在儲存過程處於開路狀態，但隨著儲存的時間增加，電池最大電容量也會跟著下降，此現象與電池材料以及儲存時的 SOC 以及溫度有著密不可分的關係。電動車由於大部分時間車子停在車庫沒有使用電池，因此在電動車產業在考慮電池的老化原因時更需要考慮此種機制。

### 2.1.6. 循環老化(Cycle aging)

循環老化為電池進行充放電循環導致電池內部的材料損失，造成電池電容量下降，為電池另一種老化原因，與儲存老化不同的點為儲存老化並無施加外部電



流。在實驗室中測試電池老化關係常透過一個固定的充放電條件，持續的對電池重複做循環實驗，使電池快速老化，透過此實驗能夠瞭解電池老化與充放電電流、充放電深度(DOD)以及環境溫度...等的影響關係為何。

### 2.1.7. 開路電壓(OCV)

當鋰離子電池內部離子分佈處於平衡狀態，且電池處於開路狀態下量測而得之電池電壓為即為開路電壓，開路電壓與電池 SOC 有關，因此可以透過量測電池開路電壓反推電池 SOC 狀態為何。但若要量測開路電壓與 SOC 之關係為何，則需透過極小的電流(通常為 0.02C 或更小)對電池進行充放電，並將充電及放電所得之 SOC 與電壓關係曲線做平均，平均後所得之電壓與 SOC 關係曲線即為電池之開路電壓與 SOC 之關係。不同正負極材料有不同的開路電壓與 SOC 關係曲線，透過量測全電池的開路電壓可以推測電池老化機制為何。

### 2.1.8. SEI 膜(Solid Electrolyte Interphase)

SEI 膜為電池中電解液與鋰離子，在電極顆粒與電解液介面所形成的一層介面，此一介面能夠保護電極，使電極不會繼續與電解液產生反應，因此介面對於電池而言極為重要。相反的此一介面也是造成電池老化的原因之一，SEI 膜的形成會損失可循環的鋰離子，使得電容量損失。由於 SEI 膜為導電率低的物質，所以 SEI 膜的形成也會導致電池內阻的增加，在常溫條件下電池使用初期會有較大的電容量損失，主要原因為 SEI 膜的形成。

### 2.1.9. 鍍鋰(Li-plating)

Li plating 指電池在充電過程中鋰離子遷入負極材料還原成鋰原子時，由於充電速度過快或者擴散過慢，或者多孔電極的孔隙堵塞，而直接在材料表面還原成鋰原子並沉積的情形。此情形所沉積的鋰原子可能可以透過，極小 C-rate 的電流

放電，使得一部分的鋰原子氧化成鋰離子，但無法完全氧化。而正極之所以沒有 Li plating 的問題，主要因為發生鍍鋰的條件為過電位小於 0，然而正極材料的電位高，所以的正極的過電位不會有小於 0 的情形產生，因此正極不需要考慮鍍鋰的問題。

#### 2.1.10. 枝晶(dendrite)

枝晶為鍍鋰現象的延伸，當鍍鋰現象過於嚴重或者由於電場分布不均，使得鋰金屬一直持續堆積在同一地方，進而產生如針狀或樹枝狀的晶體時，稱為枝晶。枝晶生長為影響電池安全性的一個重要因素，當枝晶生長刺穿隔離膜時，將導致電池正負極接通形成內短路，進而影響電池安全性。

## 2.2 鋰離子電池工作原理

鋰離子電池有著不具記憶性且可以進行重複充放電的優點，為目前穿戴式裝置、3C 產品或電動車主要的儲電設備，鋰離子電池的組成主要包含正負電極的集電器、正負電極、電解液以及隔離膜。其中隔離膜之功用為防止電子通過導致，正負極接通形成短路，因此隔離膜只能通過離子，而電子則透過外部電路傳遞。當電池充電時，鋰離子電池之工作原理如圖 2.1(a)所示，外部電源給予電池電子，藉由外部電路進入負極集電器，接著進入負極。當電子進入負極後，因為正負電荷的不平衡驅動帶正電的鋰離子移動至負極，並在負極中與電子結合並嵌入多孔電極中。此時正極則嵌出鋰原子並解離成鋰離子與電子，電子則通過正極集電器回到外部電路，鋰離子則通過隔離膜擴散至負極。相反的當電池處於放電狀態如圖 2.1(b)所示，電子從外部電路進入正極，並與鋰離子一同嵌入正極活性材料中，而鋰離子則通過隔離膜擴散進入正極。此時鋰原子從負極嵌出並解離成鋰離子與電子，電子透過集電器傳回外部電路。

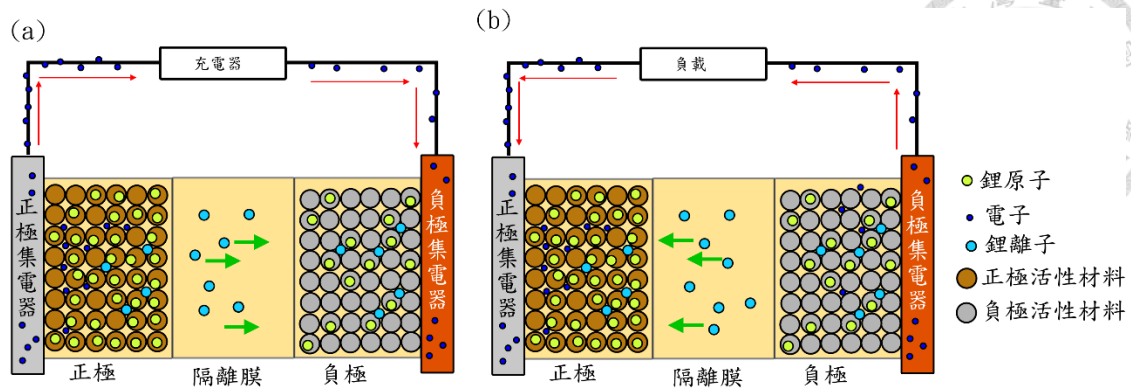


圖 2.1 鋰離子電池工作示意圖(a)電池充電狀態離子與電子移動情形(b)電池放電狀態離子與電子移動情形(圖中紅色箭頭代表電子移動方向，綠色箭頭則表示鋰離子移動方向)

## 2.3 市售電池常用材料

電池的工作環境以及工作條件對於電池的壽命影響非常大，而且不同的正負極材料所構成之電池有不同的特性，此特性包含可容許之充放電電流、電池可用最大電容量以及電池安全性...等，所以瞭解不同電池材料所具備之電池特性以及電池適用情況，對於電池的選用極具重要性。針對不同工作環境選用合適的電池材料不僅能提升電池工作效率，更能增加電池的性價比減少成本花費，因此本小節將針對常用之不同電池正負極材料做基本介紹。

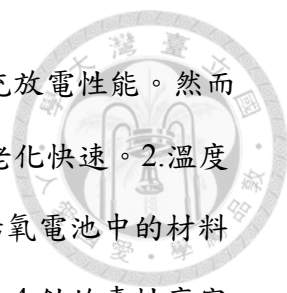
### 2.3.1 正極材料

優良的正極材料需涵蓋以下特點:(1)發生氧化還原反應所需之電位高。(2)材料穩定性高，不輕易崩解。(3)比容量(單位質量的電容量)高。(4)成本低廉。(5)使用環境友善的材料。因此以下將針對常見的幾種正極材料做討論：

#### 1. 鋰鈷氧(LiCoO<sub>2</sub>，LCO)

SONY 公司所開發的第一款商業用鋰離子電池，所用之正極材料即為鋰鈷氧，而鋰鈷氧具有高理論比容量、高放電電壓以及低自放電的特性且由於結構行





態為層狀結構，易於鋰原子的嵌入嵌出，因此有良好的電池的充放電性能。然而鋰鈷氧電池也有較大的缺點如下:1.在深度充放電的循環過程中老化快速。2.溫度的穩定方面較不穩定，對於使用電池的安全性上有疑慮。3.鋰鈷氧電池中的材料鈷，因為其稀有性造成價錢昂貴，所以鋰鈷氧電池的價格高昂。4.鈷的毒性高容易對環境造成污染。

## 2. 鋰鎳氧(LiNiO<sub>2</sub>，LNO)

鋰鎳氧與鋰鈷氧同為層狀結構適合鋰原子嵌入嵌出，且同樣具有高比容量，但與鈷相比鎳的價格相對較低，而此原因為驅動學者開發商業化的鋰鎳氧電池的動力。但鋰鎳氧電池在充放電過程中鎳離子會取代鋰離子的位置，使得鋰離子的擴散受影響，進而降低電池的循環壽命且與鋰鈷氧相比鋰鎳氧的熱穩定性更差，因此對於電池安全性更加不穩定。

## 3. 鋰錳氧(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，LMO)

鋰錳氧結構為尖石結構，材料中所含的錳，相較於鋰鈷氧材料中的鈷元素，價錢更為便宜且毒性較小，因此曾經被視為具有發展前途。但鋰錳氧的循環性能較差，尤其在高溫下更為明顯，鋰錳氧材料中的錳會在電池循環過程中溶解，並參與 SEI 膜的形成，使得電池充電過程中生成的 SEI 膜變得不穩定，進而導致鋰錳氧電池的循環壽命較差，因此影響鋰錳氧電池的發展。

## 4. 鋰鎳鈷鋁(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>，NCA)

NCA 為三種以上的金屬元素，透過不同配比所合成之複合材料，且具有高的可用放電容量，相較於鋰鈷氧電池而言，NCA 有極長的儲存老化壽命，且穩定性高。因此 NCA 材料的電池為目前市場上廣為使用的材料，例如:電動車大廠 Tesla 就使用 panasonic 所生產的 NCA 電池。



### 5. 磷酸鋰鐵(LiFePo<sub>4</sub> , LFP)

磷酸鋰鐵中的鐵元素資源豐富且無毒，因此成本低又不會對環境造成太大影響，而且磷酸鋰鐵電池安全性高，又具有較長的循環壽命，因此在學術以及業界均被廣為討論及使用。然而看似完美的磷酸鋰鐵，卻有較低的能量密度以及較低的工作電壓，所以導致若要達到相同的電壓所用的電池體積較大，隨著高能量密度與穩定性的三元材料生產技術的成熟，磷酸鋰鐵電池的市占率逐漸被取代。

### 6. 鎳鈷錳(LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> , NMC)

鎳鈷錳的工作電壓與鋰鈷氧電池相當，也與鋰鈷氧一樣有極高的比容量，以及良好的穩定性，且由於鈷的用量減少因此造價相對低於鋰鈷氧電池，所以鎳鈷錳材料的電池的市占率逐漸提升。透過調整鎳鈷錳元素的配比，可以獲得不同特性的電池，LiNi<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>為市場上常用的NMC配比，若配比增加鎳的含量為LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>，則增加電池的能量密度但降低電池壽命，或者配比为LiNi<sub>0.46</sub>Co<sub>0.23</sub>Mn<sub>0.31</sub>O<sub>2</sub>則有較好的電池壽命[1]，由此可知配比對於電池的影響甚大。

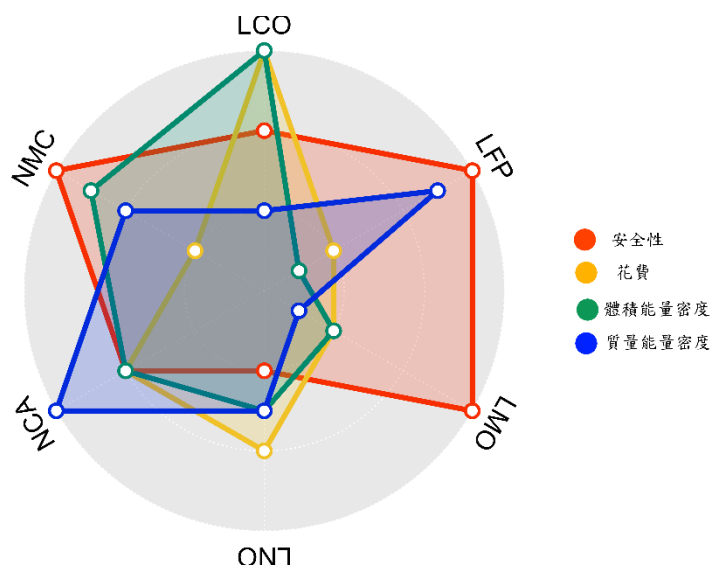


圖 2.2 正極材料比較圖



### 2.3.2 負極材料

優良的負極材料需涵蓋以下特點:(1)發生氧化還原反應所需之電位低。(2)高能量密度。(3)穩定的材料結構，不輕易崩解。因此以下將針對常見之負極材料做探討:

#### 1. 碳極

碳負極的出現使得鋰離子電池有商業化的可能，由索尼公司所生產的第一個商業化鋰離子電池，所使用的負極材料即為碳負極，且直到現在碳負極仍為鋰離子電池的主要材料。碳負極如此受重用的原因為，碳負極的氧化還原電位與鋰金屬相近、具有良好的導電率、體積膨脹率低、成本低廉以及能與鋰離子結合形成 $\text{Li}_x\text{C}_6$ 的層狀結構，有利於鋰原子的嵌入嵌出，且安全性高不易形成鋰枝晶...等原因。

#### 2. 矽極

矽負極的能量密度遠大於碳負極的能量密度，且矽在地殼中之含量豐富，因此矽負極的發展潛力相當被看好。但矽負極在充放電過程中鋰原子的嵌入嵌出，會造成矽電極顆粒有相當大的體積膨脹率，電極顆粒常常無法承受如此劇烈的體積變化，進而導致電極顆粒破裂。破裂的電極顆粒將影響鋰原子可遷入的數量，因此導致電池電容量的損失，為了改善矽電極膨脹導致的低循環壽命問題，目前仍有許多科學家投入研究，試圖改善電極膨脹破裂的問題，因此此種負極材料還未普及使用。

#### 3. 鋰金屬

由於鋰金屬負極擁有較高的理論能量密度以及最低的電化學電位，因此鋰金屬被認為最具發展的負極材料之一。然而鋰金屬負極在充電狀態時，還原的鋰原

子會直接沉積在鋰金屬負極表面，因此容易產生不均勻沉積，經過多次充放電循環不均勻沉積越來越嚴重，進而導致鋰枝晶生成。當生成的鋰枝晶穿過隔離膜接通正負極材料時，將有極大的電流產生，引發電池內短路並使電池有較大的溫升，當電池溫度達正極材料的熱裂解溫度時，熱失控就會發生甚至引發電池爆炸。因為鋰金屬的負極的安全問題，尚未有商業化的鋰金屬負極電池，然而目前仍有許多學者在研究，試圖透過在鋰金屬表面鍍上一層人工 SEI 膜改善鋰枝晶生長的問題，以解決鋰金屬負極的電池安全性上的疑慮，而目前此方法仍在研究階段尚未商業化。

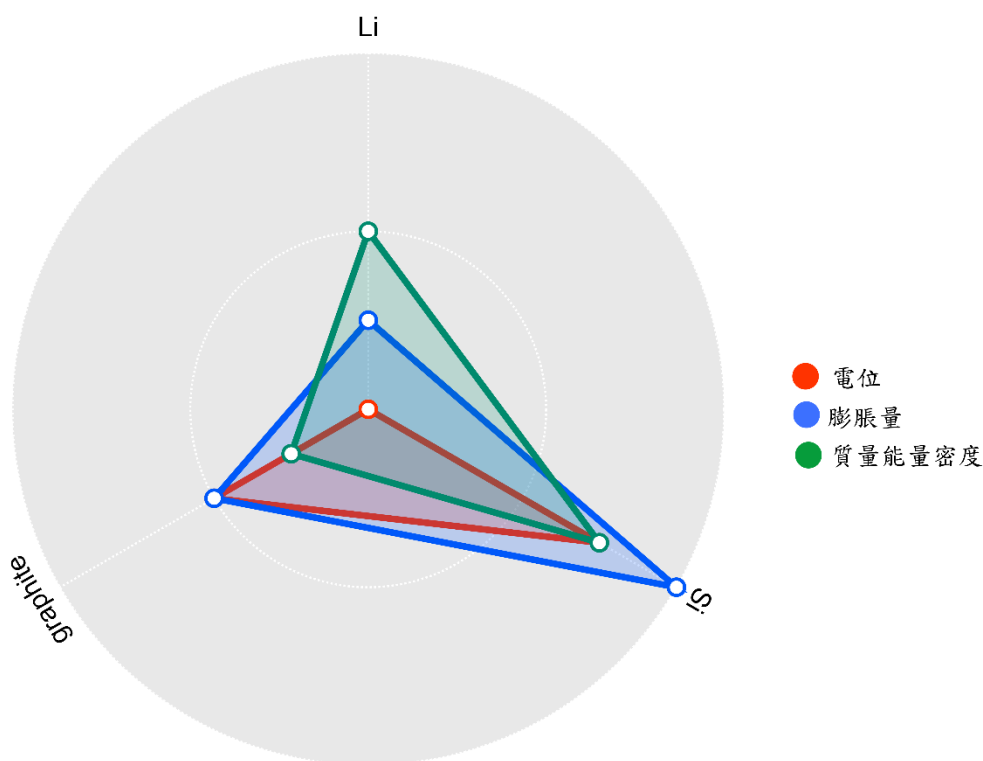


圖 2.3 負極材料比較圖



## 第三章 文獻回顧

### 3.1 儲存老化之相關研究

儲存老化為電池電容量損失的一種原因，從文獻中[2]可以發現電池在儲存後再進行循環會發現電池電容量會有加速老化的現象產生，而且隨著儲存的時間越久，老化的速度越快。

Peter[3]研究發現鋰離子電池應該避免儲存在高 SOC 的條件下，尤其是當石墨負極的鋰化程度大於 50%時，較低的負極電位將導致電解質的還原，或者 SEI 膜的生長。而且從實驗結果中可以看出電池儲存的 SOC 與電容量的損失，並不會呈現線性遞減，而是會有一個平台區，在此 SOC 平台區區間的電容量損失相近，如圖 3.1 所示。

Dubarry[4]將文獻上不同電池經過不同環境、不同 SOC 狀態下進行儲存老化後，不同儲存環境對電池所造成的影響程度整理所得之結果如圖 3.2 所示，因此可以透過此圖針對不同的儲存需求選用不同種的電池，以減緩儲存對電池老化的影響。且作者也提到，以碳為負極材料的鋰離子電池，造成儲存老化的機制主要為 SEI 膜的增厚，導致可用鋰的損失因此電池電容量才會減少。從圖 3.2 中也可以得知，不同電池對於儲存時的 SOC 以及溫度的影響程度不同，其中以 NCA 及 NMC 來說，NCA 電池受儲存溫度以及 SOC 的影響較小，相反的 NMC 電池則有較大的影響。

Ashwin[5]透過修正電化學模型，加入電池儲存時的電流密度，並結合 SEI 膜的生長，模擬儲存狀態的電池電容量損失情形。[6][7]則發現儲存與循環老化相互影響，是一個複雜的過程無法透過簡單的方法模擬儲存與循環老化同時發生。

目前文獻中主要針對電池在儲存過程中，電容量的損失情形做探討，且只有一篇[2]提及儲存後之電池循環壽命會減少，因此本文嘗試對於電池儲存條件，對於

電池循環壽命的影響進行相關探討，並於本文第五章及第六章做詳細說明。

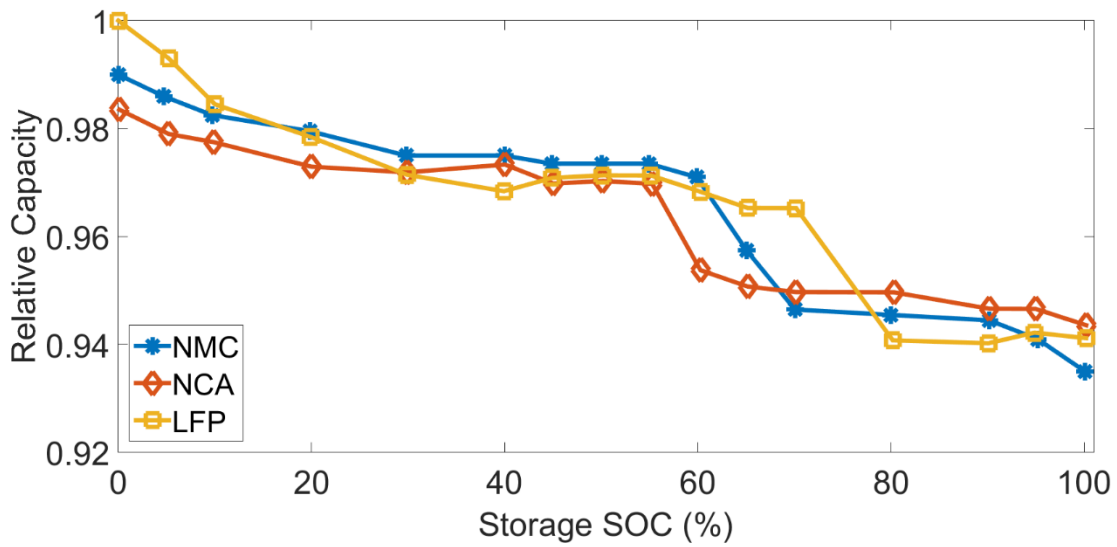


圖 3.1 Peter 研究所得不同電池以不同 SOC 儲存在 25 °C 環境下，經過 10 個月所得之電容量損失與儲存 SOC 之關係(數據來源[3])。

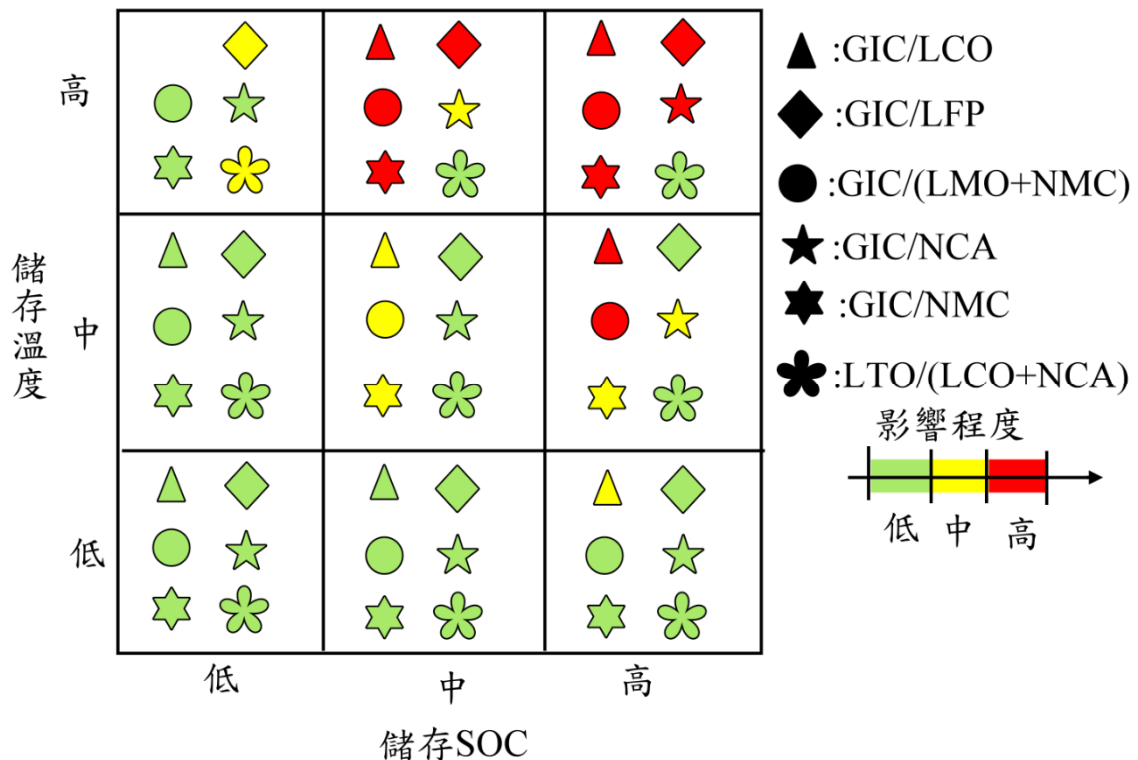


圖 3.2 電池材料與儲存環境對電池影響程度整理(數據來源[4])。



### 3.2 鋰離子電池老化之研究

減緩鋰離子電池老化，延長電池循環壽命一直是學界及業界所關注的課題，其中影響電池的老化機制可分成：可用鋰的損失以及正負極活性材料的損失[8]。而可用鋰的損失，又可以細分為 SEI 膜生長以及鍍鋰(Li plating)。其中 SEI 膜生長以及鍍鋰現象分別在電池的不同情形下造成貢獻，若將電池電容量的老化情形分成三階段(如圖 3.3 所示)，則從 Yang 的研究中[9]可以得知，SEI 膜在常溫狀態下為主導電池前面兩階段的老化。鍍鋰現象主導常溫狀態下電池第三階段的老化，且由於 SEI 膜的增加導致負極靠近隔離膜處的孔隙被阻塞，進而導致負極比表面積下降，使得單位面積的負極將承受較大的電流，增加鍍鋰的現象最後造成電容量非線性的陡降。但若電池操作條件在低溫狀態[10][11]，或發生過充[12]，也較易發生鍍鋰現象，因此電池在低溫狀態下使用以及發生過充會加速電池的老化。電池在低溫下會增加鍍鋰現象的原因為，電池在低溫狀態時鋰遷入碳極活性材料的速率會因為低溫而大幅下降，導致充電時鋰離子在負極表面還原成鋰金屬沉積[13]。

文獻上[6][13]偵測鍍鋰現象的方法有很多種，並可以大致歸類成破壞性檢測以及非破壞性檢測。破壞性檢測不外乎為將電池拆開透過儀器確認鍍鋰，相反的非破壞性檢測則不需將電池拆開，而是透過量測電性變化或量測表面位移，間接判斷是否有鍍鋰現象的發生。量測電性變化中又以偵測電壓平台最為方便使用，偵測電壓平台可以分成兩種狀況分別為：充電結束後電池進入休息階段時，所產生的電壓平台，以及電池充電完開始放電時，所產生的電壓平台。Yang[13]透過建立電化學模型，以瞭解此平台發生原因為何，並且從電化學模型中得出充電結束後休息時，原本在電極表面的鍍鋰，還會逐漸擴散進入電極中。充電結束後馬上放電則會產生一部分的鍍鋰氧化成鋰離子進入電極中，另一部分的鋰離子則往正極方向移動，因此鍍鋰現象所產生的鋰金屬，在放電過程或充電完成電池處於休息狀態時，會有部分氧化成鋰離子[13][14]。

由於鍍鋰現象發生的條件為過電位小於零，因此能夠透過調整充電條件避開



過電位小於零的情形[11][15]。Ge[11]提出減少鍍鋰現象的方法為，透過多階段的定電流充電，並隨著每一階段降低充電的電流，以保持電極表面過電位大於零，進而避免發生鍍鋰。

表 3.1 將文獻中所提及之容易造成鍍鋰現象的條件進行整理，並可以透過避開易於發生鍍鋰的條件，以達到減緩電池老化的目的。

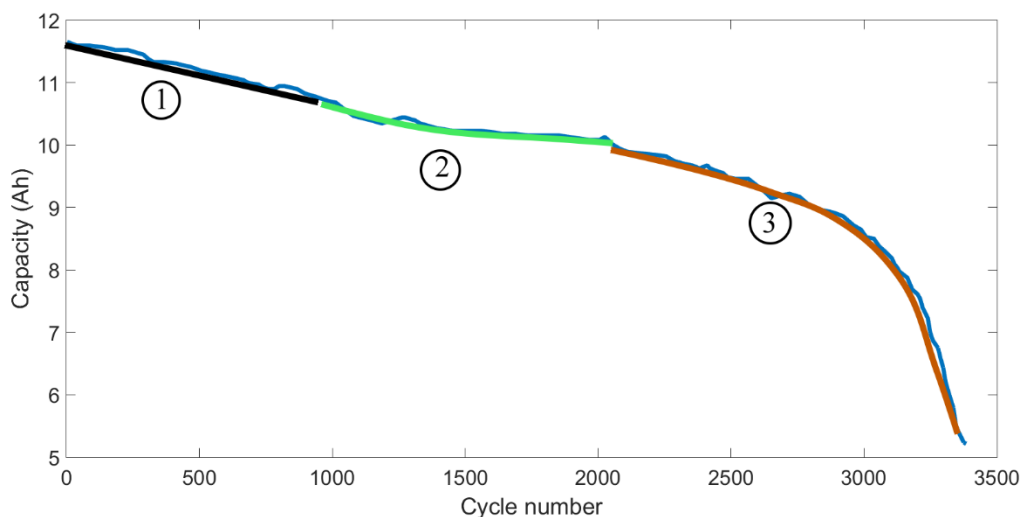


圖 3.3 鋰離子電池電容量老化階段示意圖。(數據來源[9])

表 3.1 鍍鋰現象整理

|           | 易發生條件       | 文獻                         |
|-----------|-------------|----------------------------|
| 充電 SOC    | 高           | [13]                       |
| 充電 C-rate | 大           | [6][10][13][14]            |
| 充電環境溫度    | 低溫          | [6][10][11][13]            |
| 負極孔隙率     | 低           | [9]                        |
| 發生位置      | 1. 負極接近隔離膜處 | [6][9][10][11][13][14][15] |
|           | 2. 電池受擠壓處   | [13]                       |
| 發生原理      | 過電位小於零      | [6][9][10][11][13][14][15] |



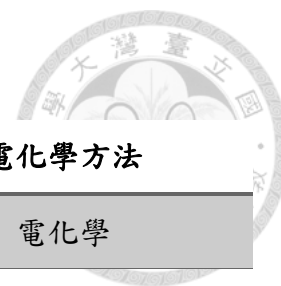


### 3.3 鋰金屬生長之相關研究

鍍鋰現象會造成鋰金屬的生長，鋰枝晶即為鋰金屬生長後之結果，鋰枝晶生長為影響鋰電池安全性的主要原因之一，因此目前有許多文獻提出方法模擬鋰枝晶的生長，進而瞭解鋰枝晶生長機制為何。從過去文獻上所提出的模擬方法主要可以歸類為兩種，分別為電化學方法 [16-19]以及相場法(Phase field) [20-23]，其中相場法模擬以微觀的尺度進行探討，所需的計算時間較大，但能夠將鋰枝晶的形狀詳細描述。相反的從電化學角度進行探討則相對較宏觀，且相較於相場法模擬所需的時間較短。從實驗中可以看出鋰枝晶，會隨著充電過程而有生長的情形，相反的電池放電的過程鋰枝晶會有消退的情形，稱為鋰剝離(Li stripping)，但還是會有部分的鋰枝晶會在放電結束後留下[24][25]，如此一來鋰枝晶就會越累積越多。從文獻[21]中指出鋰枝晶會因為電極表面的幾何不均勻，導致電場分布不均勻，因此過多的鋰離子集中在電場較大的地方，進而造成鋰枝晶的生長。因此大多數的模擬均有一個前提假設為，表面有一凸起，相反的另一部分的人則假設表面為均勻的，但由於SEI膜的生長不均勻造成電場不均勻，導致局部電流密度增加，最後引發鋰枝晶生長[22]。在電池受擠壓變形的區域中，也會有較為明顯的鍍鋰現象產生[6]，此現象產生的原因也與局部電流密度增加有關。

Jana[20]透過相場法模擬探討隔離膜的設計，與枝晶生長之關係。Chen[21]探討表面凸起的初始形狀大小，與最後鋰枝晶的生長結果關係，並將鋰枝晶之生長情形分成三種分別為樹枝狀、叢狀以及針狀，其中以針狀最為危險，較容以刺穿隔離膜導致內短路的發生。文獻[26]將負極表面鍍上一層人工SEI膜，達到穩定電場的功能，並從實驗結果中可以看到此方法能夠有效減緩鋰枝晶的生成。

表 3.2 鋰金屬沉積模擬方法比較



|               | 相場法              | 電化學方法            |
|---------------|------------------|------------------|
| 原理            | 自由能              | 電化學              |
| 計算量           | 較大               | 較少               |
| 模擬尺度          | 微觀               | 宏觀               |
| 是否需假設電極表面初始缺陷 | 否                | 是                |
| 文獻            | [20][21][22][23] | [16][17][18][19] |



## 第四章 電化學數學模型介紹

了解鋰離子電池電壓及電流變化，對於電池管理來說相當重要，因此許多學者紛紛提出理論描述鋰離子電池的充放電行為。鋰離子電池的充放電行為主要可以分為兩種，分別為電化學模型或等效電路模型，如表 4.1 所示，其中電化學模型可以透過電化學理論，描述電池內部之行為包含鋰離子濃度的分佈以及電場分布等。而等效電路模型則透過電子元件的串並聯，透過施加的電流與等效電路模型的響應，等效電池的電壓變化，因此透過等效電路模型無法真實描述電池內部特性，但計算速度快因此適合用於電池組中。相反的電化學模型基於電池的物理化學行為，因此計算時需要求解多條偏微分方程，所以需要耗費較大的計算資源，但能夠透過此理論模型描述電池內部電場分布以及離子的移動情形，適合針對單電池的行為及機制做理論探討。

表 4.1 等效電路模型與電化學模型比較

|      | 等效電路模型                                      | 電化學模型   |
|------|---|---|
| 原理   | 透過電子元件的串並聯等效電壓電流變化。                         | 基於物理化學理論而得之電化學理論。                                   |
| 優點   | 1. 運算速度快。<br>2. 運算所需消耗之資源較少。                | 1. 能描述離子濃度變化等物理現象。<br>2. 能與熱傳或力學等物理做耦合，進行電池之相關設計探討。 |
| 缺點   | 1. 僅能針對電池電性變化做描述，無法了解物理意義。<br>2. 無法耦合其他物理量。 | 1. 運算速度慢。<br>2. 需耗費較大運算資源。<br>3. 需要許多電池的物理參數。       |
| 適用情形 | 電池組   | 單電池   |



## 4.1 電化學模型介紹

實際的液態鋰離子電池為三維結構，主要可以將電池的組成分成六個部分，分別為正極集電器、正極、隔離膜、電解液、負極以及負極集電器，但由於集電器之功用僅為傳遞電子，並不參與電化學反應，因此鋰離子電池之行為描述模擬常忽略集電器。

目前文獻上，用於描述鋰離子電池行為的相關電化學理論，大多以Newman[27]等人所提出的多孔電極模型，為基礎進行修正。此模型之主要概念為將組成鋰離子電池之基本材料，正極、隔離膜以及負極簡化成一維，尺寸分別為 $L_{pos}$ 、 $L_{sep}$ 、 $L_{sep}$ 及 $L_{neg}$ ，並假設在一維的正負極材料範圍中，每個  $x$  位置均可定義一個二維圓形電極顆粒，尺寸分別為 $R_p$ 及 $R_n$ ，由於整體模型架構並非正常之二維模型，因此稱為偽二維(Pseudo 2-Dimension, P2D)，如圖 4.1 所示。本章節將針對此模型介紹，並以此理論基礎做為後續章節之理論延伸。

在 P2D 模型中主要描述三部分的物理化學反應如圖 4.2 所示，分別為正負極多孔電極、電解液與電極交界面以及電解液，其中正負極多孔電極與電解液，均須維持電荷與質量守恆，因此共包含四條方程式、邊界條件以及初始條件，而電極與電解液交界面透過電化學反應動力學描述鋰原子嵌入嵌出的反應通量。所以整體 P2D 模型包含五條統御方程式，以及相對應的初始條件及邊界條件，透過求解統御方程式即可描述電池之基本行為，但若需描述電池老化(SEI 膜生成或鍍鋰)，則需將描述電解液與電極交界面的通量加入負反應通量，考量負反應的發生。

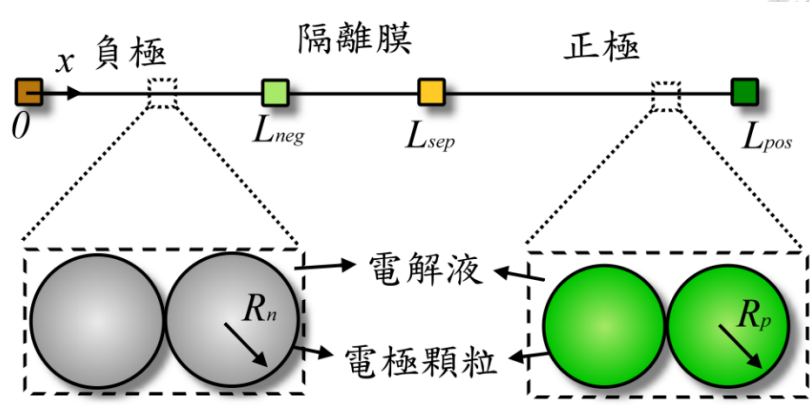


圖 4.1 P2D 模型示意圖(圖中之座標對應於 4.2 到 4.6 小節，公式所使用之座標)

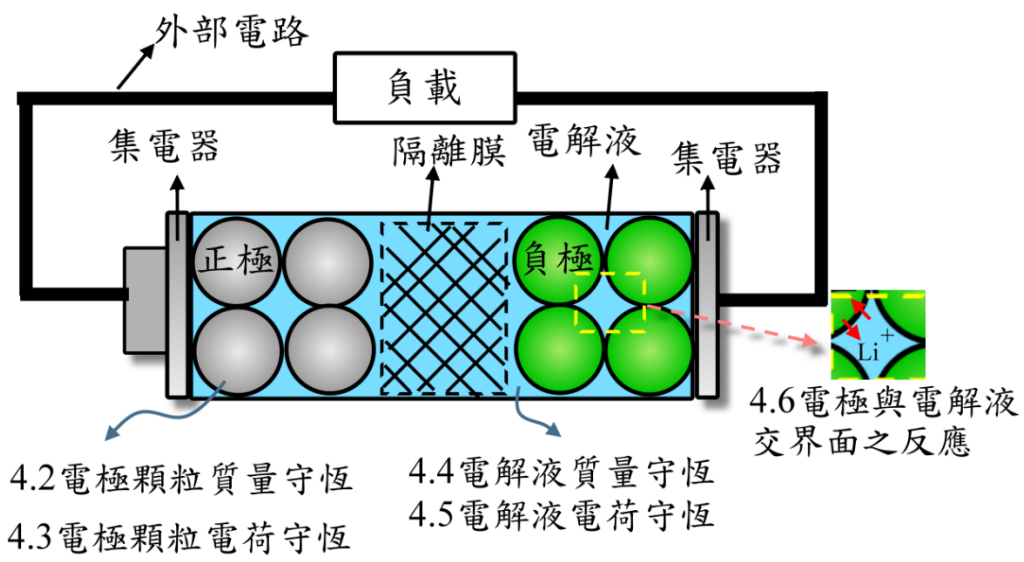


圖 4.2 電池結構示意圖與相對應之章節

## 4.2 電極顆粒中之鋰原子質量守恆

當電池處於平衡狀態時電極顆粒中之鋰原子濃度均勻分布，相反的當電池處於工作狀態，將導致電極與電解液界面發生氧化還原反應，而使得電極顆粒表面的鋰原子濃度產生變化，造成電極顆粒內部產生濃度梯度。因此為了平衡此梯度則高濃度之鋰原子往低濃度擴散，此時之電極顆粒仍須遵守質量守恆，且可將電極顆粒中之質量守恆表示為：



$$\frac{\partial C_{s,k}(x,r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot j_k(x,t) = 0 \quad (4.1)$$

其中  $C_{s,k}$  代表電極顆粒中之鋰原子濃度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )，下標  $k$  代表正極 ( $p$ ) 或負極 ( $n$ )， $x$  代表正極 ( $x = L_{sep}$  到  $x = L_{pos}$ ) 或負極 ( $x = 0$  到  $x = L_{neg}$ ) 中之任一位置， $r$  代表圓形活性顆粒中之徑向位置， $t$  為時間， $j$  為電化學反應的通量 ( $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ )。

根據 Fick 的第一擴散定理，可以將因為濃度梯度所產生的擴散描述為

$$j_k(x,t) = -D_{s,k} \nabla C_{s,k}(x,r,t) \quad (4.2)$$

其中  $D_s$  為電極活性顆粒中鋰原子的固相擴散係數 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )，並將式(4.1)與式(4.2)

結合可以得出

$$\frac{\partial C_{s,k}(x,r,t)}{\partial t} - D_{s,k} \nabla^2 C_{s,k}(x,r,t) = 0 \quad (4.3)$$

假設電極顆粒為完整的球體，且在球體中各方向之擴散速度均相同，同一時間下一個徑向位置  $r$  的濃度也相同，因此可以將(4.3)式中之  $\nabla^2$  換成球座標系統的表示

$$\frac{\partial C_{s,k}(x,r,t)}{\partial t} = D_{s,k} \left[ \frac{\partial^2 C_{s,k}(x,r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{s,k}(x,r,t)}{\partial r} \right] \quad (4.4)$$

由於電池的電化學反應只發生在電極與電解液的交界面，因此在電極顆粒之中心點，沒有鋰原子的來源因此通量為零，邊界條件可以表示為

$$D_{s,k} \left. \frac{\partial C_{s,k}(x,r,t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (4.5)$$

而在電極顆粒的表面 ( $r = R_p$  或  $r = R_n$ )，則有因為有電化學反應所產生的鋰原子嵌入嵌出通量，所以可以將另外一個邊界條件表示為

$$D_{s,k} \left. \frac{\partial C_{s,k}(x,r,t)}{\partial r} \right|_{r=R_k} = -j_k(x,t) \quad (4.6)$$

若要求解式(4.4)的擴散方程，除了式(4.5)及式(4.6)的邊界條件之外，還需要初始



條件才能求解，因此假設電池初始狀態下，電極顆粒中的鋰原子濃度即為初始值，可將初始條件寫為

$$C_{s,k}(x,r,0) = C_{s,k}^0 \quad (4.7)$$

從上述電極顆粒中之質量守恆描述中，可以發現不同  $x$  位置的鋰原子濃度均不相同，且同一個  $x$  位置下之濃度，也會因為電極顆粒之徑向位置  $r$  而不同。因此透過求解每一個  $x$  位置下的  $r$  方向濃度，即可獲得每一個  $x$  位置下的電極顆粒表面鋰原子濃度，此濃度可以用於計算電極與電解液交界面的交換電流密度(式 4.44)，且也可用於計算 SOC，將電極顆粒表面的鋰原子濃度與最大鋰原子濃度的比值定義為 SOC，並可以表示成

$$SOC(x,t) = \frac{C_{s,k}^{surf}(x,t)}{C_{s,k}^{max}} \quad (4.8)$$

其中上標  $max$  代表最大濃度，上標  $surf$  表示電極顆粒表面，下標  $k$  代表正極或負極。

### 4.3 電極顆粒中的電荷守恆

當電極與電解液交界面發生氧化還原反應時，會由鋰原子氧化產生電子，在電極顆粒中移動，最後匯集至集電器並傳遞至外部電路，或者電子從外部電路進入電極顆粒中與鋰離子結合。因此多孔電極須滿足歐姆定律

$$i_{s,k}(x,t) = -\sigma_{s,k}^{eff} \nabla \phi_s(x,t) \quad (4.9)$$

其中  $i_{s,k}(x,t)$  為電極電流密度 ( $A/m^2$ )，下標  $s$  代表固相電極顆粒，下標  $k$  代表正極( $p$ )或負極( $n$ )。  $\sigma_{s,k}^{eff} = \sigma_{s,k} \varepsilon_{s,k}$  為多孔電極中之有效電導率 ( $S/m$ ， $S$  為西門子等於  $1/\Omega$ )，因為電荷只會透過電池中之電極顆粒傳遞，並非全部電極都能傳遞，因此需將電極電導率 ( $\sigma_{s,k}$ )，乘上電極顆粒占整體電極之體積分率 ( $\varepsilon_{s,k}$ )，即可獲得有效



電導率。

多孔電極中之電極顆粒透過黏著劑(binder)黏著，且沉浸在電解液中，因此電極顆粒之體積分率可以表示為

$$\varepsilon_{s,k} = 1 - \varepsilon_{e,k} - \varepsilon_{b,k} \quad (4.10)$$

其中下標  $e$  代表電解液，下標  $b$  代表黏著劑。

電荷守恆在電極顆粒與電解液交界面也要成立，因此可以將此表示為

$$\nabla \cdot i_{s,k}(x,t) = -F a_{s,k} j_k(x,t) \quad (4.11)$$

其中  $F$  為法拉第常數( $96485.3329 \text{ s} \cdot \text{A} / \text{mol}$ )， $a_{s,k}$  為比表面積也就是電極顆粒與電解液之接觸面積，定義為電極顆粒表面積與體積之比值，單位為(1/m)

$$a_{s,k} = \frac{4\pi R_k^2 \varepsilon_{s,k}}{\frac{4}{3}\pi R_k^3} = \frac{3}{R_k} \varepsilon_{s,k}, \quad k = n \text{ 或 } p \quad (4.12)$$

方程式(4.11)描述電極顆粒與電解液交界面，發生氧化還原反應所產生之電子體積通量，將方程式(4.9)代入(4.11)中，且只考慮  $x$  方向因此可以獲得

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma_{s,k}^{eff} \frac{\partial \phi_s(x,t)}{\partial x} \right) - F a_{s,k} j_k(x,t) = 0 \quad (4.13)$$

由於隔離膜只通過離子不通過電子，且隔離膜處沒有電極顆粒，因此電流密度在電極與隔離膜之交界處為零，可將邊界條件表示為

$$-\sigma_{s,k}^{eff} \frac{\partial \phi_s(x, \tau_N)}{\partial x} \Big|_{x=L_{neg}} = -\sigma_{s,k}^{eff} \frac{\partial \phi_s(x, \tau_N)}{\partial x} \Big|_{x=L_{sep}} = 0 \quad (4.14)$$

由於集電器功用為匯集電子，與外部電路做連接，且電極顆粒黏著於集電器上，因此由此可知，電極顆粒與集電器之交界處，電流密度等於外部施予之總電流密度，邊界條件可寫成

$$-\sigma_{s,k}^{eff} \frac{\partial \phi_s(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\sigma_{s,k}^{eff} \frac{\partial \phi_s(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{pos}} = i_{app}(t) \quad (4.15)$$





其中  $i_{app}$  為外部所施加的總電流密度 ( $A/m^2$ )，除了上述兩個邊界條件外，還需一個初始條件才能求解此偏微分方程，因此假設初始條件為

$$\phi_s(x, 0) = \phi_{s,k}^0 \quad (4.16)$$

最後透過求解此偏微分方程即可獲得多孔電極之電位場  $\phi_s(x, t)$ ，隨時間之改變。

#### 4.4 電解液中之質量守恆

電解液中的鋰離子移動方式主要可以分成擴散、電遷移(migration)以及對流，然而因為電池幾何尺寸小對流現象對於離子的移動影響不大，因此只考慮擴散及電遷移兩種移動方式。

當電極與電解液交界面產生氧化還原反應時，電解液中之鋰離子將因為氧化反應而增加，還原反應而減少，且隨著電解液中的位置不同氧化還原程度也不同，因此鋰離子濃度也不同。鋰離子的濃度在電池內部之電解液分佈不均時，將導致擴散現象發生，因此可以將鋰離子因濃度的擴散表示成

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} C_e(x, t) \right) \quad (4.17)$$

其中下標  $e$  代表在電解液中， $C_e$  代表鋰離子濃度 ( $mol/m^3$ )， $D_e^{eff} = D_e (\varepsilon_e)^\gamma$  代表有效擴散係數 ( $m^2/s$ )， $\varepsilon_e$  為電解液的體積分率，由於真實情況中鋰離子電池中的鋰離子在電解液中的擴散路徑，並非只有一維方向，反而常常蜿蜒曲折的移動。因此需將鋰離子在電解液中的擴散係數  $D_e$ ，透過 Bruggeman 關係做修正，以接近實際情形，通常假設  $\gamma = 1.5$ 。

但鋰離子為帶電粒子，因此除了擴散現象的發生，還有帶電粒子在電場中所產生的電遷移現象，可以表示成

$$-\frac{\nabla t_e^+(x, t)}{F} i_e(x, t) - \frac{a_{s,k} t_e^+(x, t)}{v^+} j_k(x, t) \quad (4.18)$$



其中  $t_e^+$  代表離子遷移數， $F$  為法拉第常數， $i_e$  為電解液電流密度 ( $A/m^2$ )， $a_s$  為比表面積 ( $1/m$ )， $j(x,t)$  代表電極與電解液氧化還原反應所產生之電流密度， $\nu^+$  為因為氧化還原所得失的電子數，因此鋰離子電池  $\nu^+ = 1$ 。

然而電解液中的鋰離子會在電極顆粒表面發生氧化還原反應，進而導致電解液中鋰離子的得失，可將鋰離子由於電化學反應，所得失的鋰離子通量表示為

$$\frac{a_{s,k}}{\nu^+} j_k(x,t) \quad (4.19)$$

最後將式(4.17)、式(4.18)以及式(4.19)相加，可以把正負極區域的電解液鋰離子濃度表示為

$$\begin{aligned} \varepsilon_e \frac{\partial C_e(x,t)}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} C_e(x,t) \right) - \frac{\nabla t_e^+(x,t)}{F} i_e(x,t) \\ &+ \frac{a_{s,k}}{\nu^+} [1 - t_e^+(x,t)] j_k(x,t) \end{aligned} \quad (4.20)$$

當電解液位於隔離膜時，由於隔離膜處並無電極顆粒不會產生氧化還原反應，因此描述隔離膜處的電解液中鋰離子濃度表示為

$$\varepsilon_e \frac{\partial C_e(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} C_e(x,t) \right) - \frac{\nabla t_e^+(x,t)}{F} i_e(x,t) \quad (4.21)$$

假設鋰離子初始濃度為  $C_e^0$  做為初始條件

$$C_e(x,0) = C_e^0 \quad (4.22)$$

由於集電器只傳遞電子並不傳遞離子，因此鋰離子通量在正負電極與集電器之界面為 0，並可以將此邊界條件表示成

$$\left. \frac{\partial C_e(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial C_e(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L_{pos}} = 0 \quad (4.23)$$

且由於正負電極與隔離膜交界面的鋰離子濃度，以及鋰離子通量連續，因此可以將此連續條件表示為

$$C_e(x,t) \Big|_{x=L_{sep}^-} = C_e(x,t) \Big|_{x=L_{sep}^+} \quad (4.24)$$



$$C_e(x, t)|_{x=L_{neg}^-} = C_e(x, t)|_{x=L_{neg}^+} \quad (4.25)$$

$$-D_e^{eff} \frac{\partial C_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{sep}^-} = -D_e^{eff} \frac{\partial C_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{sep}^+} \quad (4.26)$$

$$-D_e^{eff} \frac{\partial C_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{neg}^-} = -D_e^{eff} \frac{\partial C_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{neg}^+} \quad (4.27)$$

將邊界條件帶入電解液中的鋰離子濃度統御方程式(式 4.20 與式 4.21)，即可求出電解液中鋰離子濃度與時間位置的關係。由於電極及電解液界面的反應動力學，與電解液中鋰離子濃度有關，因此可以透過求解電解液中鋰離子濃度場，以及電極顆粒之鋰原子濃度了解交換電流密度(如 4.44)之大小為何，並用於確定界面上氧化還原反應之大小。

#### 4.5 電解液中之電荷守恆

電解液中的陰陽離子除了遵守質量守恆，也必須遵守電荷守恆，因此可以透過歐姆定律將電解液中的電流密度表示成

$$i_e(x, t) = -\kappa_e^{eff} \nabla \phi_e(x, t) + 2 \frac{\kappa_e^{eff} RT}{F} [1 - t_e^+(x, t)] \nabla \ln C_e(x, t) \quad (4.28)$$

其中  $\kappa_e^{eff} = \kappa_e^0 \epsilon_e^\gamma$  代表有效電導率 ( $S/m$ )，電解液中的電導率 ( $\kappa_e^0$ ) 與擴散係數相

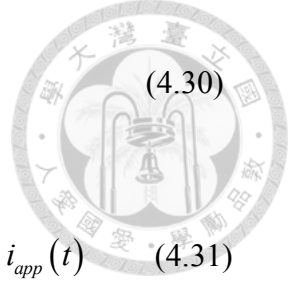
同，均需透過 Burggman 關係做修正， $\phi_e$  為電解液電位 (V)，R 為理想氣體常數

( $R=8.314 \text{ J}/(K \cdot mol)$ )，T 為電池溫度 (K)。

透過克西荷夫定律考慮電池中的總電流，為電池各點的電極顆粒電流與電解液電流相加，並可以表示為

$$i_s(x, t) + i_e(x, t) = i_t(x, t) \quad (4.29)$$

透過電池邊界條件以及連續條件可以得知，在集電器處所施加的電流即為電池內部的總電流，因此



$$i_t(x, t) = i_{app}(t) \quad (4.30)$$

方程式(4.29)透過帶入(4.20)式與(4.9)式後，可將方程式改寫為

$$-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s(x, t) - \kappa_e^{eff} \nabla \phi_e(x, t) + 2 \frac{\kappa_e^{eff} RT}{F} [1 - t_e^+(x, t)] \nabla \ln C_e(x, t) = i_{app}(t) \quad (4.31)$$

將 4.31 式等號左右兩邊取散度，且只考慮一維方向，可將方程式寫為

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma_s^{eff} \frac{\partial}{\partial x} (\phi_s(x, t)) \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} (\phi_e(x, t)) \right) \\ & + 2 \frac{RT}{F} (t_e^+ - 1) \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} (\ln C_e(x, t)) \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.32)$$

因為隔離膜中只存在電解液並不存在電極顆粒，所以電解液電流中因為電極顆粒與電解液的氧化還原反應而產生的電流將不存在，因此(4.32)式可以改寫為

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} (\phi_e(x, t)) \right) + 2 \frac{RT}{F} (t_e^+ - 1) \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_e^{eff} \frac{\partial}{\partial x} (\ln C_e(x, t)) \right) = 0 \quad (4.33)$$

由於集電器只透過電極傳遞電子，離子不會通過，所以在集電器與電極之交界面的電解液電流密度為 0，並可以將此條件表示為

$$-\kappa_e^{eff} \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\kappa_e^{eff} \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{pos}} = 0 \quad (4.34)$$

並透過隔離膜與電極電位以及電流密度連續的條件

$$\phi_e(x, t) \Big|_{x=L_{sep}^-} = \phi_e(x, t) \Big|_{x=L_{sep}^+} \quad (4.35)$$

$$\phi_e(x, t) \Big|_{x=L_{neg}^-} = \phi_e(x, t) \Big|_{x=L_{neg}^+} \quad (4.36)$$

$$-\kappa_e^{eff} \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{sep}^-} = -\kappa_e^{eff} \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{sep}^+} \quad (4.37)$$

$$-\kappa_e^{eff} \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{neg}^-} = -\kappa_e^{eff} \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=L_{neg}^+} \quad (4.38)$$

最後假設初始狀態電解液電位

$$\phi_e(x, 0) = \phi_e^0 \quad (4.39)$$



透過求解此統御方程式，即可獲得電解液中的電位分佈與時間之關係。

#### 4.6 電極與電解液交界面之反應

電解液與電極顆粒交界面所發生的氧化還原反應，會造成鋰離子的通量產生，而對於正極而言只考慮鋰離子的嵌入嵌出反應通量，但由於負極會有 SEI 膜以及鋰金屬的沉積反應，因此負極的電極與電解液交界面除了考慮鋰離子嵌入嵌出的通量之外，還需要考慮負反應的通量如圖 4.3 所示且可將負反應電流表示為

$$j_p = j_{\text{int}} \quad (4.40)$$

$$j_n = j_{\text{int}} + j_{\text{Li}} + j_{\text{sei}} \quad (4.41)$$

其中下標 int 代表鋰離子嵌入嵌出的通量，下標 Li 則表示鋰金屬沉積的通量，下標 sei 表示 SEI 膜生成的通量。

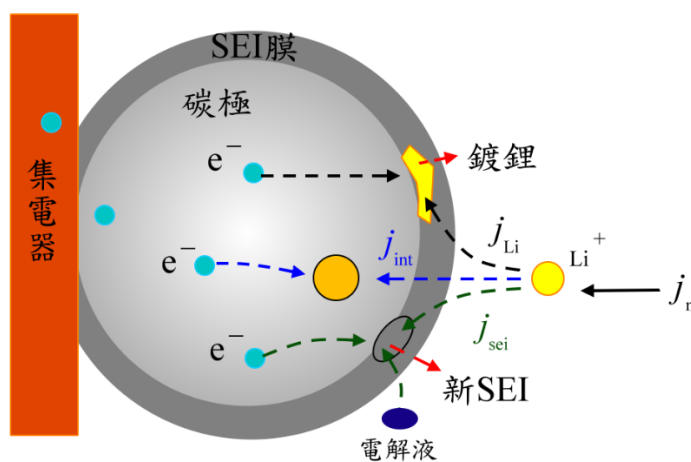


圖 4.3 負極電化學反應通量示意圖

鋰離子的嵌入嵌出通量可以透過 Butler-Volmer 方程式描述，可將此方程式表示為

$$Fj_{\text{int}}(x,t) = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_{\text{int}} F \eta_s(x,t)}{2RT} \right] - \exp \left[ \frac{-(1-\alpha_{\text{int}}) F \eta_s(x,t)}{2RT} \right] \right\} \quad (4.42)$$

其中等號右邊第一項代表氧化反應，第二項代表還原反應， $F$  為法拉第常數， $R$

為理想氣體常數， $T$  代表溫度， $\alpha_{\text{int}}$  表示氧化反應的傳遞係數， $i_0$  代表交換電流密度，表示當氧化速率與還原速率相同時的電流密度， $j_{\text{int}}(x,t)$  為鋰離子嵌入嵌出電極顆粒的反應通量( $\text{mol} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ )， $\eta_{\text{int}}(x,t)$  代表過電位，可將過電位表示為

$$\eta_{\text{int}}(x,t) = \phi_s(x,t) - \phi_e(x,t) - U_k(\text{SOC}) - Fj_i R_f \quad (4.43)$$

其中  $\phi_s(x,t)$  與  $\phi_e(x,t)$  為 4.3 及 4.5 節所求出之電極電位與電解液電位， $U_k(\text{SOC})$  為正極或負極電極開路電壓，不同的正負極材料會有不同的開路電壓， $R_f$  為電極表面薄膜的阻抗( $\Omega$ )。(4.42)式中的交換電流密度( $i_0$ )可以表示成

$$i_0 = F \left( k_{a,\text{int}} \right)^{\alpha_{\text{int}}} \left( k_{c,\text{int}} \right)^{(1-\alpha_{\text{int}})} \left[ C_{s,k}^{\text{max}} - C_{s,k}^{\text{surf}}(x,t) \right]^{\alpha_{\text{int}}} \left( C_{s,k}^{\text{surf}} \right)^{(1-\alpha_{\text{int}})} \left( \frac{C_e}{C_{e,\text{ref}}} \right)^{\alpha_{\text{int}}} \quad (4.44)$$

其中  $k_{a,\text{int}}$  代表氧化反應速率常數( $\text{m} / \text{s}$ )， $k_{c,\text{int}}$  代表還原反應速率常數( $\text{m} / \text{s}$ )，上標  $\text{surf}$  代表活性顆粒表面， $C_{s,k}^{\text{max}}$  表示活性顆粒中鋰原子的最大濃度( $\text{mol} / \text{m}^3$ )， $C_e$  表示鋰離子在電解液中的濃度( $\text{mol} / \text{m}^3$ )， $C_{e,\text{ref}}$  代表鋰離子在電解液中的初始濃度( $\text{mol} / \text{m}^3$ )。因此當電池處於穩定開路狀態時過電位為零，此時氧化反應速率等於還原反應速率，(4.42)式之離子淨通量為零。

電池在循環過程中會因為 SEI 膜的生成，或者鋰金屬的沉積導致電池電容量損失，因此若要描述電容量損失，需要將負極通量加上負反應的通量，從文獻[9]中可以得知，描述 SEI 膜生成的負反應通量可以透過 Tafel 表示為

$$Fj_{\text{sei}} = -k_{0,\text{sei}} C_{\text{EC}}^{\text{surf}} \exp \left( -\frac{(1-\alpha_{\text{sei}})F}{RT} (\phi_s - \phi_e - j_n F R_f - U_{\text{sei}}) \right) \quad (4.45)$$

其中  $k_{0,\text{sei}}$  表示 SEI 膜生成的反應速率常數( $\text{m} / \text{s}$ )， $C_{\text{EC}}^{\text{surf}}$  用於表示碳表面的電解液成分 EC 濃度( $\text{mol} / \text{m}^3$ )， $\alpha_{\text{sei}}$  為生成 SEI 膜的離子傳遞係數， $U_{\text{sei}}$  則是 SEI 膜形成反應時的平衡電位。



電解液 EC 在負極的濃度會受 SEI 膜的反應通量所影響，因此可以將方程式表示為

$$D_{EC} \frac{C_{EC}^{surf} - C_{EC,0}}{\delta_f} = j_{sei} \quad (4.46)$$

其中  $D_{EC}$  為 EC 的擴散係數 ( $m^2/s$ )， $C_{EC,0}$  為電解液中的 EC 濃度 ( $mol/m^3$ )， $\delta_f$  代表負極顆粒表面薄膜的厚度 ( $m$ )。

造成負極鍍鋰現象的反應通量可以表示為

$$Fj_{Li} = -i_{0,Li} \exp\left(-\frac{(1-\alpha_{Li})(\phi_s - \phi_e - j_n R_f - U_{Li})}{RT}\right) \quad (4.47)$$

其中  $i_{0,Li}$  代表鍍鋰反應之交換電流密度 ( $A/m^2$ )，此數據需透過與實驗擬合而得，則表示  $\alpha_{Li}$  鍍鋰反應之離子氧化傳遞係數。

SEI 與鋰金屬的平衡可以表示為

$$\frac{\partial C_{sei}}{\partial t} = -a_{s,n} \frac{j_{sei}}{2} \quad (4.48)$$

$$\frac{\partial C_{Li}}{\partial t} = -a_{s,n} j_{Li} \quad (4.49)$$

其中  $C_{sei}$  表示 SEI 單位體積的莫耳濃度 ( $mol/m^3$ )， $C_{Li}$  用於表示鋰金屬單位體積的莫耳濃度 ( $mol/m^3$ )， $a_{s,n}$  表示負極比表面積 ( $1/m$ )。因為負極表面的薄膜由 SEI 膜以及鋰金屬的沉積所組成，因此可以將薄膜的生成速度表示為

$$\frac{\partial \delta_f}{\partial t} = \frac{\partial C_{sei}}{\partial t} \frac{M_{sei}}{\rho_{sei}} + \frac{\partial C_{Li}}{\partial t} \frac{M_{Li}}{\rho_{Li}} \quad (4.50)$$

其中  $M$  表示莫耳質量 ( $kg/mol$ )， $\rho$  表示密度 ( $kg/m^3$ )，下標  $sei$  表示屬於 SEI 的性質，下標  $Li$  表示屬於鋰金屬的性質。然而負極的薄膜中的成分包含導體的鋰金屬以及導電率低的 SEI 膜，因此可以將負極薄膜的阻抗表示為

$$R_f = \omega_{sei} \frac{\delta_f}{\kappa_{sei}} \quad (4.51)$$

其中  $\omega_{sei}$  表示為 SEI 膜在負極薄膜的體積分率， $\kappa_{sei}$  代表 SEI 膜的電導率(S/m)。

由於負極的孔隙率會隨著負極表面薄膜的增加而減少，因此可以將此關係表示為

$$\frac{d\varepsilon_{s,n}}{dt} = -\frac{d\delta_f}{dt} \quad (4.52)$$

透過求解上述 4.2 到 4.6 之統御方程式，可以描述鋰離子電池的充放電行為、電池內部的鋰離子濃度變化以及電池電容量損失的老化行為。



## 第五章 儲存影響循環老化實驗



從電池製造完成經過商家販售直到消費者使用前，電池均處於儲存狀態，然而消費者使用前的電池儲存歷程以及儲存條件，對於後續消費者使用電池的電池壽命影響為何？是否可能在產品保固期前電池電容量下降至 80%後？而且在現在電動車產業蓬勃發展的時代，電動車大多數時間處於停放狀態，只有當電動車啟用時電池才開始工作，這代表電動車的電池長期處於儲存狀態，因此對於電動車的電池而言，需要考慮電池的儲存對於電池老化程度的影響。但大多數的文獻只有探討電池電容量會在儲存過程中散失，較少人討論電池儲存對於循環壽命的影響，目前文獻中也只有郭[2]有提及儲存時間會影響循環老化。因此瞭解電池儲存環境與儲存時間，對於電池循環老化影響的相關課題極為重要，所以本章節將透過實驗，探討電池儲存環境以及儲存時間，對於電池循環老化壽命的影響為何，並透過非破壞性檢測的方式探討電池的老化機制為何。

### 5.1 實驗器材介紹

#### 1. 充放電儀

本實驗中所使用的充放電儀為 Bio-Logic 所製造的充放電儀，型號為 BCS-815，如圖 5.1(a)所示，此充放電儀可以同時對八個單電池進行充放電實驗，並可以透過每個獨立通道所對應的 K-type 插槽，量測電池溫度。此充放電儀可以針對電池進行多種實驗包含定電流充放電、定電壓充電、電化學阻抗譜、脈衝電流法以及循環伏安法...等，充放電儀可容許之最大電流為 10A，也可以設定實驗過程中的數據記錄頻率，最快可以 0.002 秒記錄一個數據點。



## 2. 18650 電池

執行儲存條件對於循環老化影響的實驗，所使用的電池為國際大廠三星 (Samsung) 出廠的，市售商業用鋰離子電池，電池型號為 ICR18650-26J，額定電容量為 2600 mAh，電池材料為 NMC 材料，充電截止電壓及放電截止電壓分別為 4.2 V 及 2.75 V。

## 3. 熱電耦(K-type)

熱電耦之工作原理為根據導體的熱電效應，量測熱電耦正負極因為溫差所產生的電壓差，即可透過此電位差反推溫度大小。為了測量電池在充放電過程的溫度變化為何，本實驗將熱電耦黏貼於電池表面，並連接充放電儀之熱電耦插槽，以記錄工作狀態下電池表面溫度之變化情形，本實驗所使用之熱電耦如圖 5.1(b) 所示。

## 4. 恆溫箱

為了瞭解鋰離子電池在低溫狀態下進行充放電實驗，電池的老化情形與常溫條件循環的差異為何，透過將電池放置於恆溫箱所製造之低溫環境中，進行充放電實驗與室溫下進行充放電實驗進行比較。實驗中用於製造低溫環境所使用的恆溫箱為，由華夏科學有限公司所販售的生化需氧低溫培養箱其型號為 RIN-60，如圖 5.1(d) 所示，溫度工作範圍為  $-10^{\circ}\text{C}$ ~ $60^{\circ}\text{C}$ 。

## 5. 電池夾具

實驗過程中為了將電池與充放電儀纜線連接，本實驗透過自行焊接的四線制夾具，連接電池與充放電儀之纜線，如圖 5.1(c) 所示，圖中白色圈選處為透過焊接將多芯導線及夾具焊接所產生之接點。實驗進行時需透過纜線連接充放電儀及電池夾具，白色箭號所指的兩處接點為，用於量測四線制之電流訊號，而

黑色箭頭則用於量測四線制之電壓訊號。

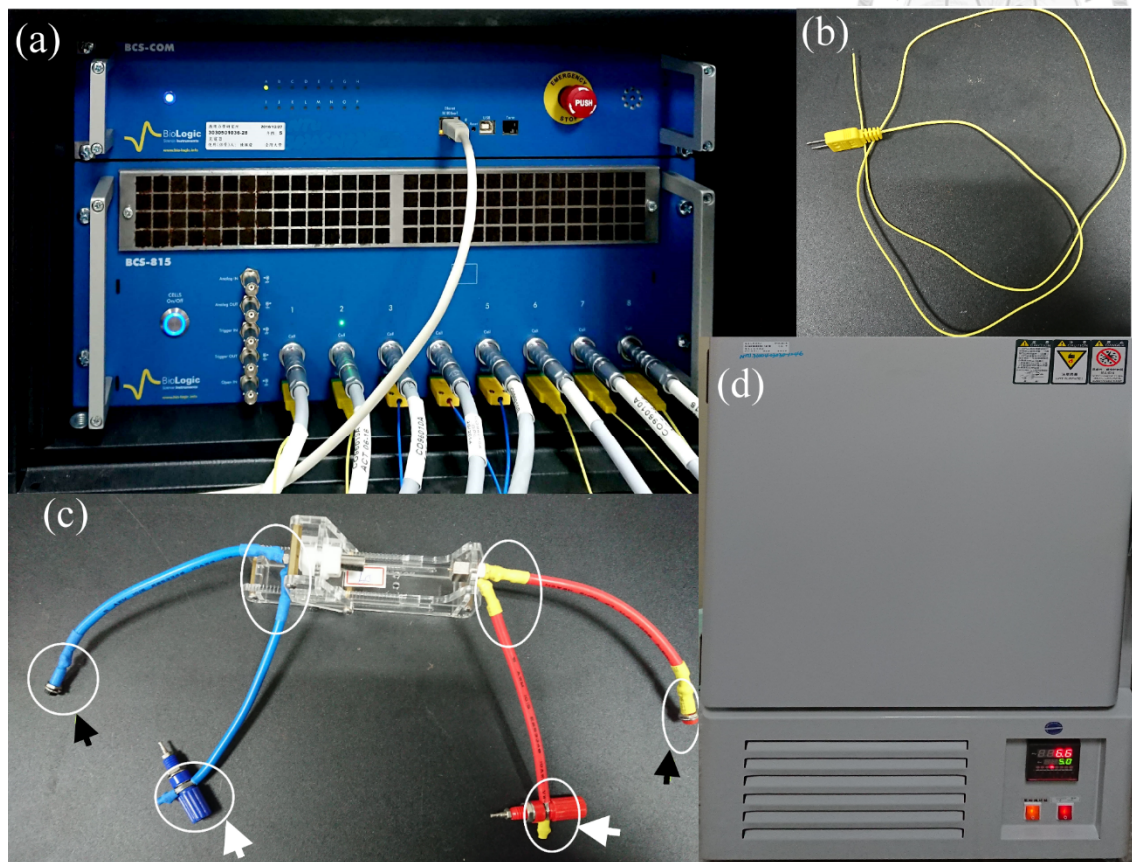


圖 5.1 本實驗所使用之實驗設備。(a)本實驗所使用之充放電儀。(b)實驗所使用之熱電耦。(c)實驗所用自製電池夾具。(d)恆溫箱。

## 5.2.NMC 材料電池儲存影響循環老化實驗流程

為了瞭解電池儲存時間與儲存環境對於電池的循環老化影響為何，因此本實驗將基於以下實驗假設進行。

- **實驗假設:**同一家廠商訂購之同一批電池，製造時間均相同且在交到消費者手中前，所有電池的儲存條件均相同。
- **實驗流程:**
  1. 將與廠商訂購之同一批電池分成兩組，分別放置於 4°C 冰箱以及室溫中進行儲存，由於收到電池後就開始對電池進行存放，且儲存前並未對電池進行充放電，因此電池儲存時的 SOC，約為國際空運協會(ITAT)規定之電池



運送標準 SOC  $\leq 30\%$ 。

2. 在取得與廠商訂購之電池後，隨即取出 1 顆電池做預熱實驗以及循環老化充放電實驗，在循環老化實驗過程中，定期執行電容量測試實驗，並以此顆電池之老化情形，作為後續不同儲存時間之電池老化情形的參考依據，實驗流程如圖 5.2 所示。其中圖 5.2 中之電容量測試所使用的充放電條件為規格書(datasheet)上所提供的標準流程。
3. 隨著不同的儲存時間，將儲存於不同環境下之電池取出，並執行如圖 5.2 之實驗流程。

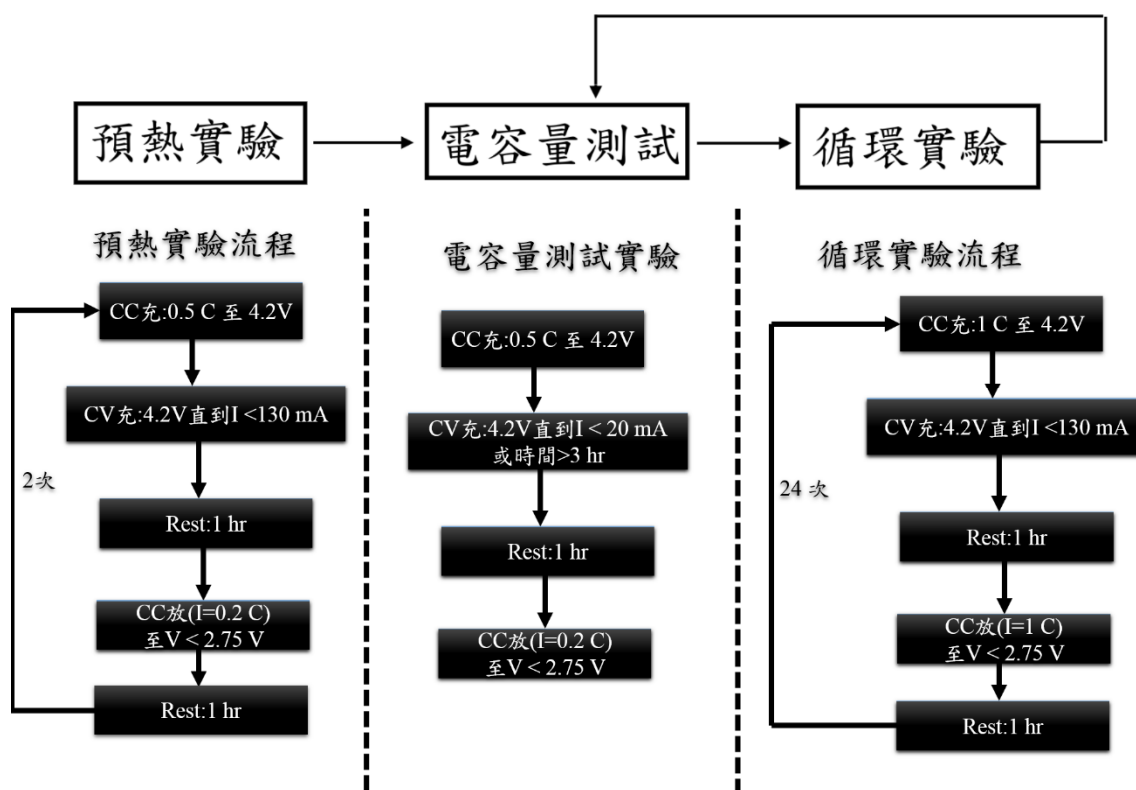


圖 5.2 NMC 電池循環老化實驗流程

本實驗總共使用 7 顆電池分別有 5 顆儲存於室溫條件環境溫度約為  $25^{\circ}\text{C}$ ，另外 2 顆儲存於冰箱低溫條件，環境溫度約為  $4^{\circ}\text{C}$ ，儲存時間最久為 311 天，如圖 5.3 之內圖所示。



## 5.3 儲存條件影響循環老化之實驗結果探討

### 5.3.1 NMC 材料電池儲存天數對循環老化之影響

由圖 5.2 實驗過程中每隔 25 次循環所量測而得之電池電容量，較無法明顯看出在循環過程中何時電池開始加速老化，所以透過循環過程中量測而得之 NMC 材料電池電容量進行比較，實驗結果如圖 5.3 所示。圖 5.3 中之電池健康程度，均為電池循環過程中 1C 放電量測而得之電容量與第一次循環電容量的比值(第一次循環電容量如表 5.1 所示)，圖 5.3 中之內圖所對應的電池編號，與儲存時間及儲存環境之關係，對應於圖 5.3 外圖中的電池編號。

從圖 5.3 中可以看到每隔 25 個循環，電容量會有不連續的現象發生，此原因為每隔 25 個循環有執行一次電容量測試實驗，電容量測試實驗所使用的放電條件為 0.2C 小電流放電，因此達截止電壓前可以放出較多的電量，所以在下一次循環開始能充入較多的電量，也能放出較多的電量。透過圖 5.3 可以獲得不同儲存時間與儲存環境對循環電容量之影響，以電池編號 b2 與 b5 為例，儲存時間 0 天的電池 b2 在 SOH 隨循環次數的曲線上，與儲存時間 165 天的電池 b5 相比，較緩老化較慢，且從室溫環境下儲存 165 天的 b5 及室溫環境下儲存 311 天的 b8 電池中，也可以看出儲存越久電池循環壽命越短的趨勢。因此可以證明當電池儲存時間越長，儲存後電池循環老化速度越快，而非電池製程上之誤差而導致的兩顆電池老化速度不同，且從表 5.1 中也可以看出初始電池電容量差不多，儲存影響循環壽命的現象並非，起始電容量不同所導致。

從圖 5.3 中也可以看出電池儲存於低溫環境下，循環老化的老化速度相較於儲存於室溫環境下較慢，以儲存時間同為 165 天之電池，但不同儲放環境的兩顆電池 a1 及 b5 為例。儲存於冰箱低溫環境的電池 a1，在循環次數 150 次後之循環次數與 SOH 曲線，明顯比儲存於室溫環境中之 b5 電池較為平緩，且透過另一組存放 311 天之室溫環境 b8 電池及低溫環境之 a3 電池實驗結果，也能發現儲放於低溫環境中之電池，老化速度比存放於室溫環境下之電池慢。因此由此可證明電池儲



存過程中的環境溫度，與電池儲存後循環的老化速度有關，且低溫環境下儲存之電池循環老化速度較常溫慢。

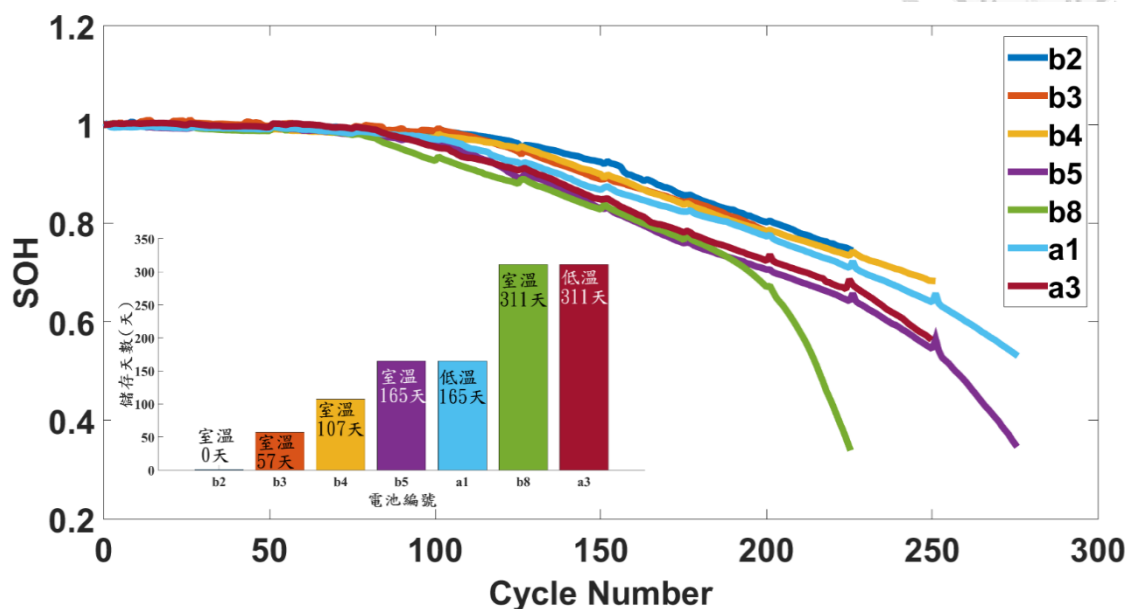


圖 5.3 NMC 電池儲存天數與循環老化影響

表 5.1 電池初始電容量

| 電池編號        | b2     | b3     | b4     | b5     | b8     | a1     | a3     |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 儲存天數 (day)  | 0      | 57     | 107    | 165    | 311    | 165    | 311    |
| 儲存溫度(K)     | 298    | 298    | 298    | 298    | 298    | 277    | 277    |
| 初始電容量 (mAh) | 2532.9 | 2535.9 | 2558.8 | 2548.7 | 2501.2 | 2519.1 | 2523.2 |

### 5.3.2 儲存環境與循環條件對電池老化之影響

為了瞭解電池充放電循環過程中的環境溫度對於電池老化的影響為何，因此本實驗將儲存於室溫環境下 311 天的電池，分別以室溫條件循環以及 5 度低溫環境下循環，電池編號分別為 b8 及 b7，並每隔 25 個循環取出在室溫下量測電池電容量，所得之結果如圖 5.4 所示。

從圖 5.4 中之結果可以看出在低溫環境下循環的電池 b7，經過 50 次循環時電池健康程度已經低於 0.2，然而同樣循環 50 次，在室溫環境下循環的電池 b8 以及 a3，電池健康程度還接近 1，因此由此可以得知電池在低溫環境下執行循環老化



實驗時，電池老化速度明顯比室溫環境下循環快。且從圖 5.5 中可以看出電池在循環過程中的溫升約為 10 °C 至 15 °C 左右。

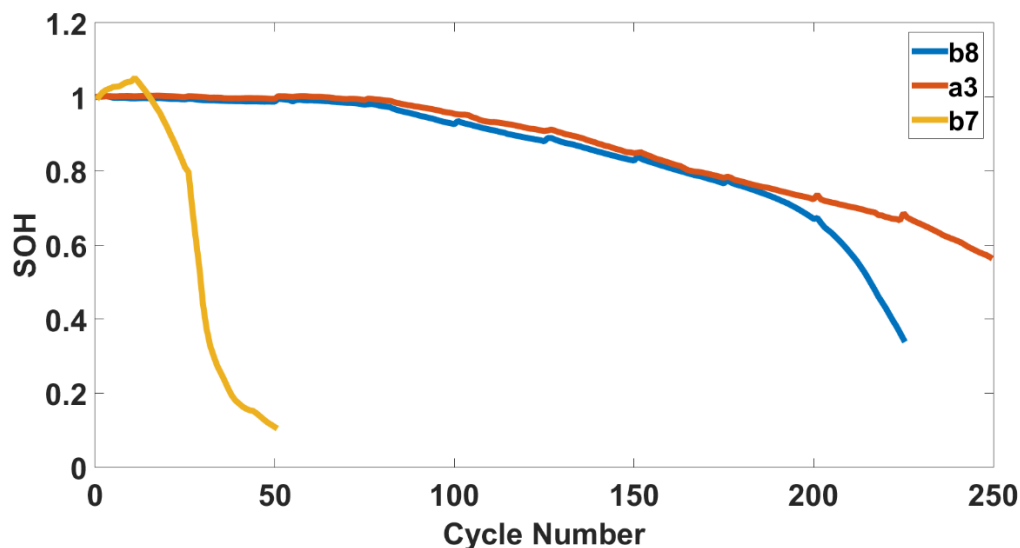


圖 5.4 不同儲存溫度及循環溫度對電池之影響。(圖中電池均為儲存 311 天，其中 a3 儲存於 4 度冰箱中循環老化實驗均在室溫環境下執行，而 b7 及 b8 儲存於室溫下，但 b8 在室溫環境下執行循環老化實驗，而 b7 在 5 度低溫下執行循環老化實驗)

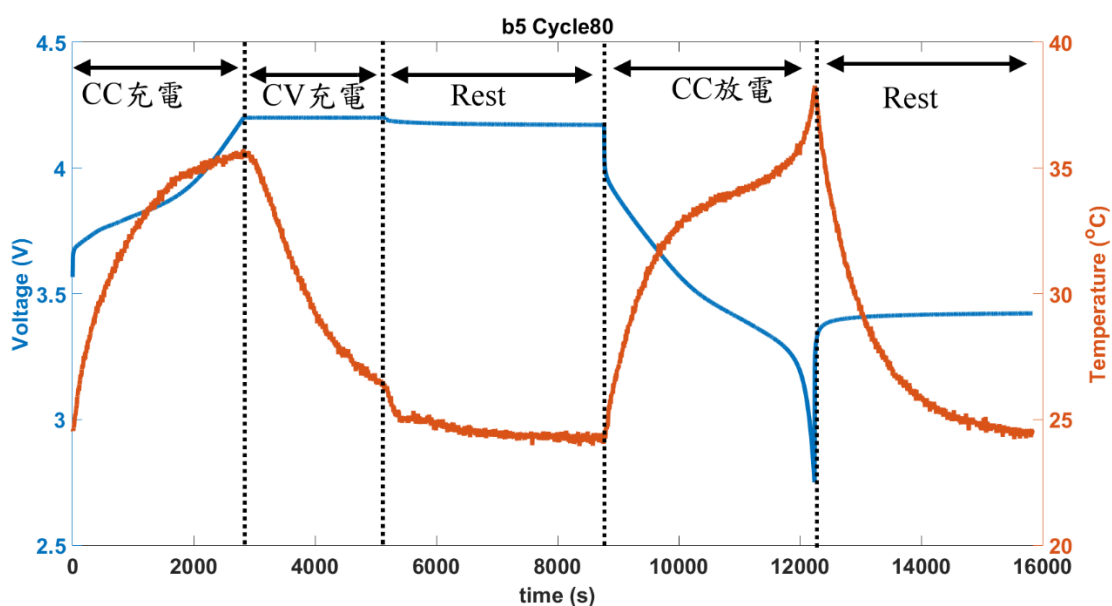


圖 5.5 電池循環過程中之溫升(此處以 b5 第 80 次循環做代表，圖中之藍色線對應



於左邊電壓坐標軸，橘色線對應於右邊溫度坐標軸)

### 5.3.3 NCA 材料電池儲存對於循環老化之影響

從 5.3.1 節中可以發現儲存過後的 NMC 電池其循環壽命會降低，然而循環老化受儲存條件影響的現象，對於其他材料的電池而言是否有如此大的影響?為了驗證此想法，因此本研究將使用由三星公司所製造的 NCA 電池(電池型號為 INR 18650-25R，額定電容量為 2500 mAh，充電截止電壓與放電截止電壓分別為 4.2 V 與 2.5 V)進行 5.2 節之實驗流程。但因為電池材料以及電容量不同，無法直接使用圖 5.2NMC 實驗流程中所用之充放電條件，因此將充放電條件調整為如圖 5.6 所示。其中為了讓實驗所用之條件有共同標準，因此將預熱實驗以及電容量測試使用之電流大小，設為規格書上測定電容量之電流大小，且電容量測試所用之充放電條件為規格書上之電容量測定條件。在循環實驗中所用之電流大小為 1 C 此與 NMC 實驗所用之大小相符。

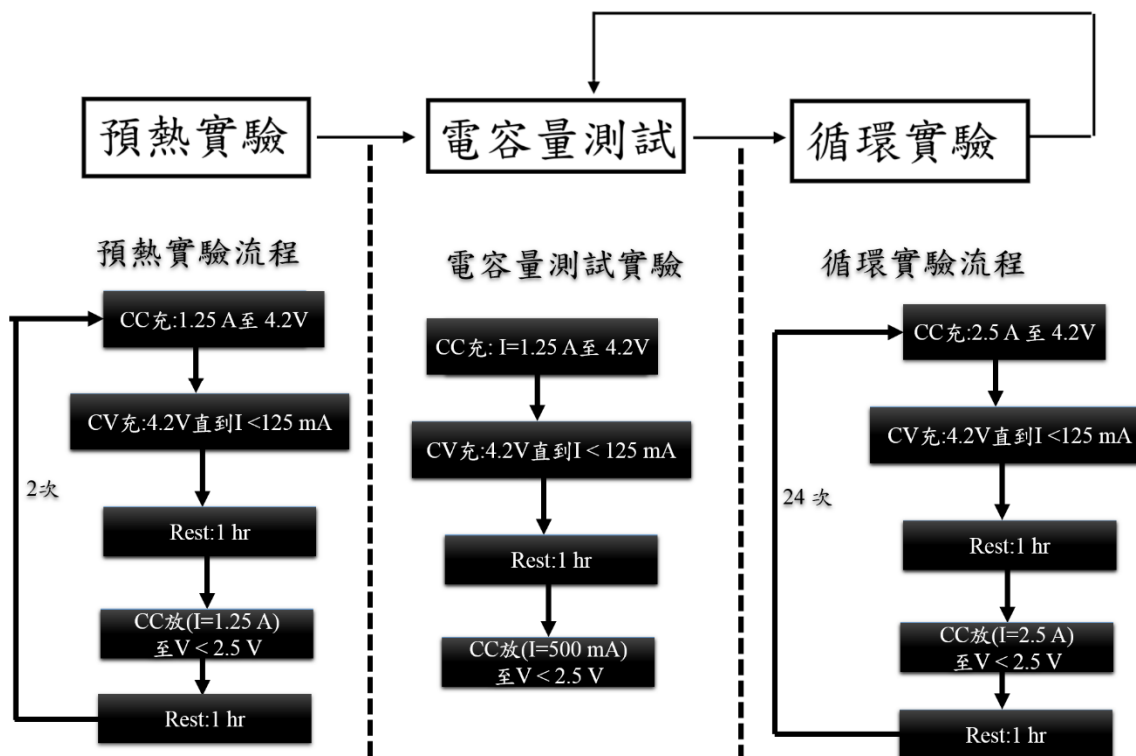


圖 5.6 NCA 電池循環老化實驗流程



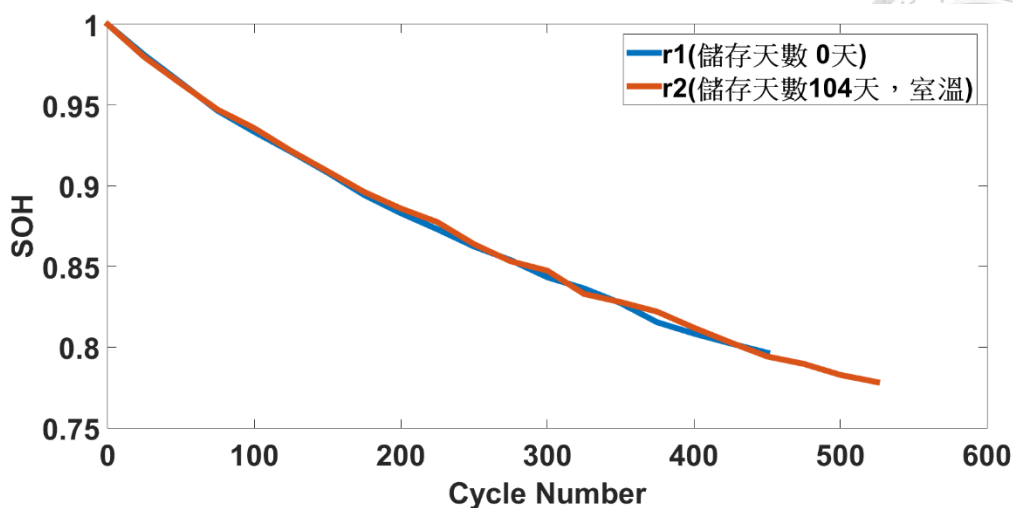


圖 5.7 NCA 電池儲存天數與循環老化壽命之關係


從圖 5.7 NCA 材料的電池儲存時間對於循環老化的影響圖中可以看到，當電池健康程度下降到 80% 時，在同一循環次數下，室溫儲存 104 天過後之電池與未儲存之電池循環壽命相當(SOH 相差 0.2%)。然而從圖 5.3 中可以看出 NMC 材料之電池當電池健康程度下降到 80% 時，在同一循環次數下，室溫儲存 107 天與儲存 0 天之電池有較明顯之老化程度(SOH 相差 2%)。所以推測 NCA 電池儲存條件對於循環老化壽命的影響較小。

## 5.4 老化機制介紹

電池電容量的損失原因有許多種情形，主要可以概括成活性材料損失與可循環鋰的損失，然而活性材料的損失又可以細分為四種，分別為正極與負極的嵌鋰損失以及脫鋰損失，以下將簡述五種老化機制：

### 5.4.1 可用鋰損失(LLI)

鋰離子電池中，將電能與化學能轉換的重要媒介為鋰離子，充電時透過鋰離子與電子結合嵌入負極材料中，將電能轉換成化學能儲存，而放電時則透過鋰原子氧



化成鋰離子與電子嵌出負極材料，將化學能轉換成電能釋放。因此若可循環的鋰離子減少將導致可使用的電容量減少，可用鋰減少的原因有兩種，一種為充電過程中，鋰離子與電解液在負極活性材料表面形成一層膜，而此膜被稱為 SEI 膜，形成 SEI 膜的鋰離子就不會再參與氧化還原反應。而另一種可用鋰減少的原因為鋰金屬的沉積，當充電過程中鋰離子由於充電速率過快，來不及嵌入負極材料而與電子在活性材料表面結合，形成鋰金屬沉積於材料表面。但沉積於活性材料表面之鋰金屬，仍有部分能夠在放電過程中氧化為鋰離子持續參與氧化還原反應，而剩餘無法氧化的鋰金屬將導致鋰離子的損失。

#### 5.4.2 負極活性材料嵌鋰損失( $LAM_{liNE}$ )

此老化機制發生於鋰原子嵌入負極活性材料時，對於全電池而言為充電狀態，當負極活性材料嵌入鋰原子時，活性材料顆粒會膨脹可能導致破裂，或者使得活性材料顆粒脫離集電器，導致電子無法傳遞最後造成鋰原子困在脫離的活性材料中如圖 5.8 所示，造成電容量的損失。然而負極活性材料的損失將造成以相同大小的電流充電時，剩餘的負極材料承受較大的電流密度，加速電池負極材料的老化，最後可能會導致鋰金屬沉積在材料表面。

#### 5.4.3 負極活性材料脫鋰損失( $LAM_{deNE}$ )

此老化機制發生於全電池處於放電條件下，電池負極為脫鋰狀態，從圖 5.11(c) 中之負極電壓與  $SOC_{PE}$  曲線中可以看出，當電池處於放電狀態下，負極之 SOC 從 100% 到 0%，相當於 Initial  $SOC_{PE} = 130\%$  由左往右 Initial  $SOC_{PE} = 0\%$  移動。因此從圖 5.11(c) 可以看到，對於原本電容量較大的負極而言，負極活性材料脫鋰損失初期並不會造成電容量太大的損失，直到負極材料可放出的電容量小於正極充電截止的  $SOC_{PE}$ ，才會開始對電容量有所影響。



#### 5.4.4 正極活性材料嵌鋰損失( $LAM_{liPE}$ )

當電池放電時對於正極而言會有鋰原子嵌入，而此機制相似於負極活性材料嵌鋰損失，由於鋰原子嵌入正極顆粒後，顆粒膨脹破裂或脫離集電器導致電接觸的損失如圖 5.8 所示，使得鋰原子可嵌入的位置減少進而造成電容量損失。

#### 5.4.5 正極活性材料脫鋰損失( $LAM_{dePE}$ )

正極活性材料脫鋰損失發生在全電池充電狀態，正極材料脫出鋰原子的過程，此老化機制主要影響電池前期的電容量[8]。從正極開路電壓曲線上的變化來看，如圖 5.12(b)所示，正極放電截止處之  $initial\ SOC_{PE}$  由右往左移動，正極充電截止處之  $SOC_{PE}$  固定不變，代表鋰原子在較高的負極電壓下嵌入之鋰原子不再參與循環。

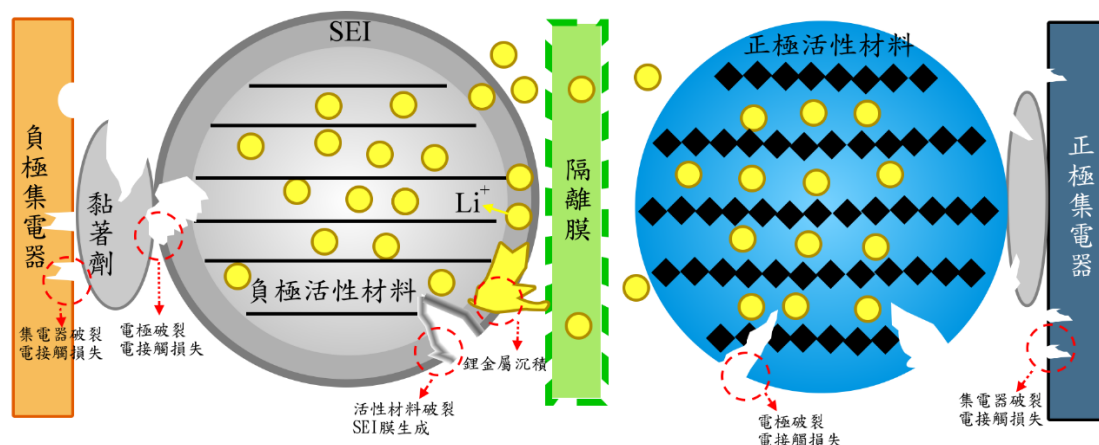


圖 5.8 電池老化機制示意圖

### 5.5 老化機制分析

造成電池老化的原因有許多種，主要可以分為可用鋰的損失以及活性材料的損失，若要瞭解電池的老化機制，除了將電池拆開後的正負極透過儀器分析的破壞性檢測法之外，另一個常被使用的非破壞性檢測方法為 ICA 法(Incremental capacity analysis)[28][29][30]。ICA 法為將電池充電或放電時，所量測而得之單位電壓的改

變量造成的電容量變化量(dQdV)為 y 軸，以電池的電壓(V)為 x 軸所繪得之曲線圖稱為 dQdV 圖，並從 dQdV 圖中之峰值變化情形判斷老化機制為何。

因為正極或負極材料的開路電壓與 SOC 之關係，會隨著不同的老化機制而改變，且全電池之電壓曲線與正負極之開路電壓曲線相關，因此透過全電池的 ICA 曲線圖中之峰值變化，即可大略判斷老化機制為何，其中 ICA 曲線下的面積則代表電池電容量。

為了瞭解儲存過後的電池在循環老化的過程中老化機制為何，因此本實驗將透過 ICA 方法探討電池老化機制，並將探討老化機制的流程分成以下三步驟：

1. 根據夏威夷大學所開發的 Matlab 套件 Alawa tool[28]，瞭解不同的老化機制對於 NMC 電池的 dQdV 曲線圖各峰值之變化趨勢為何。
2. 使用移動平均法以及 Savitzky-Golay filter，將循環老化實驗中取得之電池電壓及電量資料進行處理，並繪製 dQdV 圖觀察峰值變化情形。
3. 透過 Alawa tool 找出，實驗數據所得之 dQdV 圖峰值變化趨勢為何種老化機制貢獻，進一步推論本實驗影響電池循環老化的機制為何。
4. 比較不同儲存時間及儲存溫度的電池循環老化 dQdV 圖的變化情形，並判斷老化機制與儲存條件之關係。



### 5.5.1 Alawa tool 老化機制對 ICA 圖之峰值影響

Alawa tool 為夏威夷大學所開發之 Matlab 套件，且可供學術研究上申請免費使用。

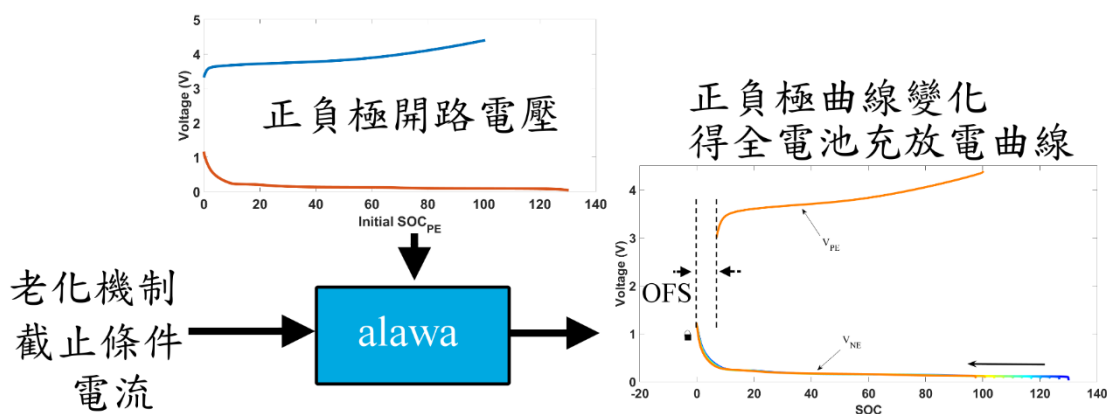


圖 5.9 Alawa tool 示意圖

Alawa tool 操作示意圖如圖 5.9 所示，輸入正負極半電池開路電壓與 SOC 關係曲線、充放電條件以及電池每個循環過程中所受到的電池老化機制，Alawa tool 就會輸出每個循環受老化後的全電池開路電壓曲線變化。

為了計算上的方便 Alawa tool 以正極 SOC 為基礎，並將負極 SOC 與開路電壓之關係透過方程式

$$SOC_{PE} = (100\% - SOC_{NE}) LR_{ini} + OFS_{ini} \quad (5.1)$$

轉換成以正極 SOC 做表示，其中  $OFS_{ini}$  用於表示全新電池組裝後，電池初始電容量大量損失，本實驗中設為 0， $LR_{ini}$  為考慮電池初始電容量大量損失後，負極電容量以及正極電容量之比值，可表示為

$$LR_{ini} = \frac{100\% - OFS_{ini} \frac{Q_{NE,max}}{Q_{PE,max}}}{100\%} \quad (5.2)$$

轉換後之正負極開路電壓曲線如圖 5.9 所示， $Q_{NE,max}$  與  $Q_{PE,max}$  分別代表負極與正極半電池的最大電容量。Alawa tool 的運作原理為透過 IR 等效電路模型(如圖 5.10 所

示)，從正負極開路電壓曲線，計算不同充放電電流下的正負極半電池電壓曲線變化。最後再隨著不同的老化機制調整正負極電壓曲線，並定義 LR 縮放開路電壓曲線，OFS 為正極放電結束點與負極充電結束點之偏移量如圖 5.9 所示，方程式定義為

$$LR = \left( \frac{100\% - OFS_{ini}}{100\%} \right) \left( \frac{Q_{NE,max}}{Q_{PE,max}} \right) \left( \frac{100\% - \%LAM_{deNE} - \%LAM_{liNE}}{100\% - \%LAM_{dePE} - \%LAM_{liPE}} \right) \quad (5.3)$$

$$OFS = OFS_{ini} + LR \times \%LAM_{liNE} + \frac{LR}{LR_{ini}} \times \%LAM_{dePE} + \%LLI_{ch} \quad (5.4)$$

其中  $LAM$  代表活性材料損失，下標代表活性材料損失中的機制， $LLI_{ch}$  代表充電過程中的可用鋰損失。

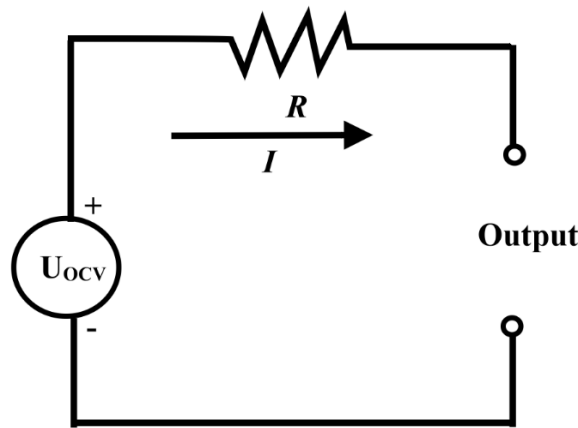


圖 5.10 Alawa tool 所使用之等效電路模型

使用 Alawa tool 分析正極材料為 NMC，負極材料為碳極之電池受 25% 不同老化機制影響後，正負極電壓曲線變化趨勢，結果如圖 5.11 及圖 5.12 所示。從圖 5.11(a) 中可以看出當電池受到可用鋰損失時電池負極開路電壓曲線會往右移，而正極開路電壓曲線對於 SOC 之關係不變，而如圖 5.11(b) 所示可以看出負極活性材料嵌鋰損失，在對於負極 SOC 為 0 時 (Initial  $SOC_{PE} = 130\%$ ) 並不影響，而是對於負極充滿 (Initial  $SOC_{PE} = 0\%$ ) 時造成影響。相反的負極活性材料脫鋰損失，則在負極放乾時 (Initial  $SOC_{PE} = 130\%$ ) 才有影響，如圖 5.11(c) 所示。

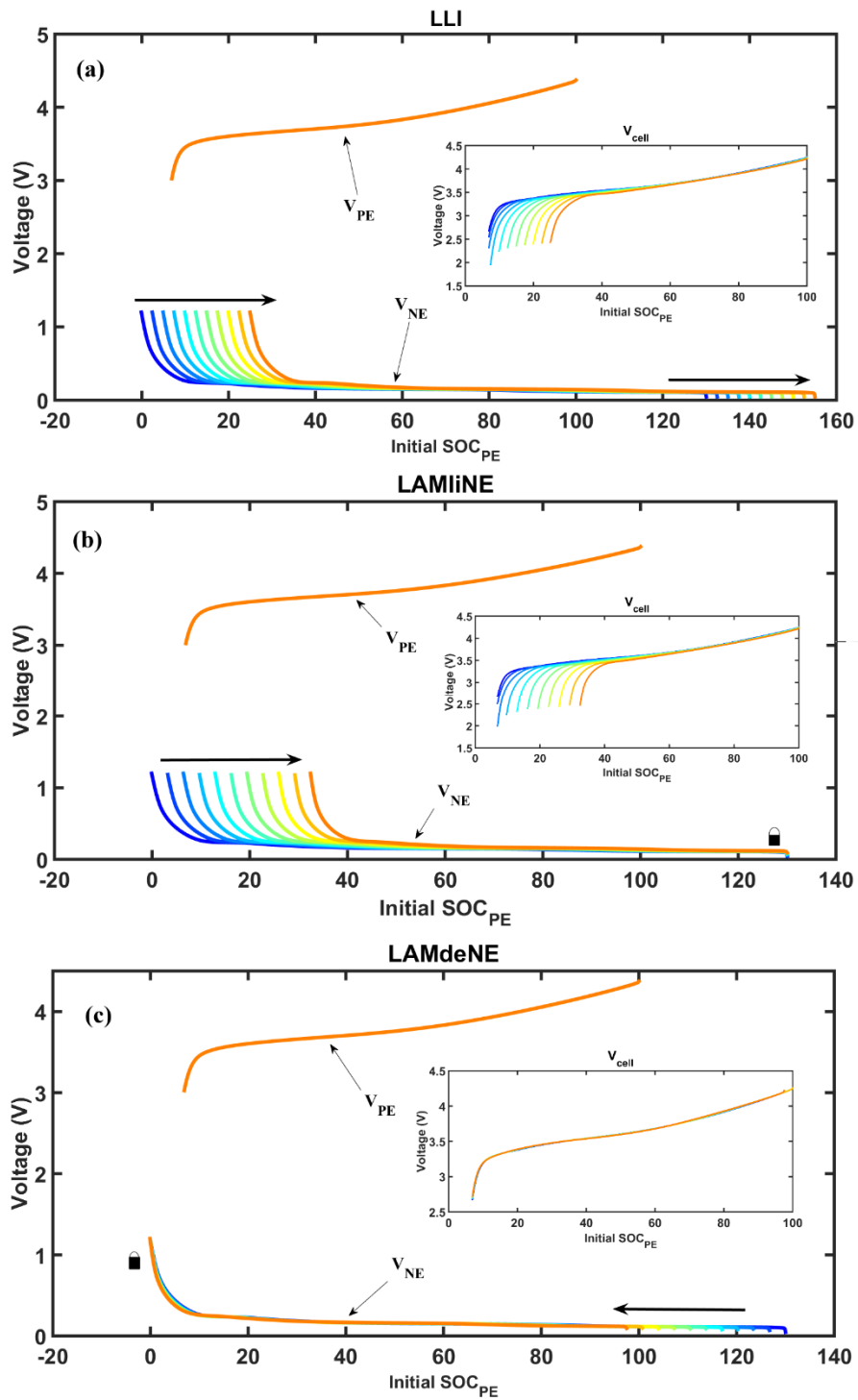
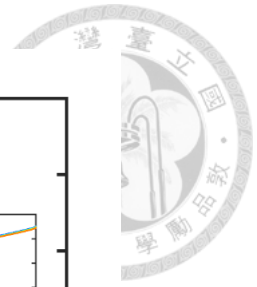


圖 5.11 老化機制對於正負極開路電壓曲線之影響(圖中之藍線為未受老化機制影響之曲線，橘線為受 25%老化後之影響)(a)LLI (b) $LAM_{iNE}$  (c) $LAM_{deNE}$

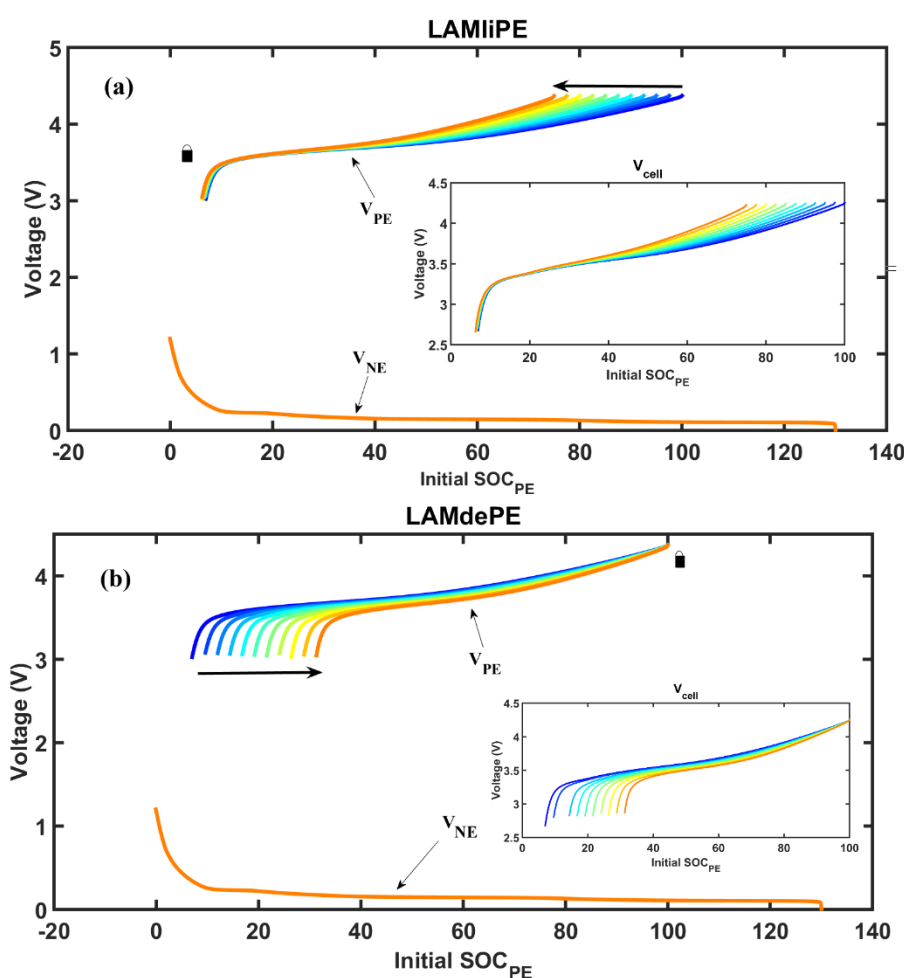
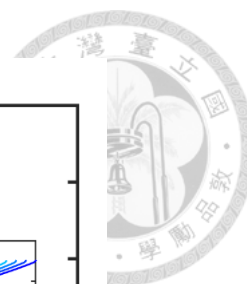


圖 5.12 老化機制對於正負極開路電壓曲線之影響(圖中之藍線為未受老化機制影響之曲線，橘線為受 25%老化後之影響)(a)  $LAM_{liPE}$  (b)  $LAM_{dePE}$

從圖 5.12(a)中可以看出正極活性材料嵌鋰損失，會對於正極充電截止(SOC 為 100 %)時造成影響，而當正極放電截止時不受影響。相反的如圖 5.12(b)所示可以看出正極活性材料脫鋰損失，在正極 SOC 為 100 %不受影響。

Alawa tool 將圖 5.11 及圖 5.12 之全電池的電壓與 SOC 關係對電壓微分，並將微分結果與電壓做圖，即可獲得  $dSOC/dV$  與電壓的變化曲線，又因為 SOC 為容量的正規化結果，因此  $dSOC/dV$  與電壓圖中峰值的變化趨勢可以代表老化機制對於 dQdV 曲線的影響。將圖中峰值的變化趨勢結果整理成圖 5.13 中之表格，表格為將各種不同老化機制，對於 dQdV 曲線圖各峰值之變化情形所整理之結果。





由於電池的充放電曲線為，正極電位與負極電位相減之結果，因此若分別針對正極與負極電壓曲線進行  $dQ/dV$  的差分計算，可以得知圖 5.13 中第一峰值為正極相變所產生，而第二峰值為負極相變所產生。

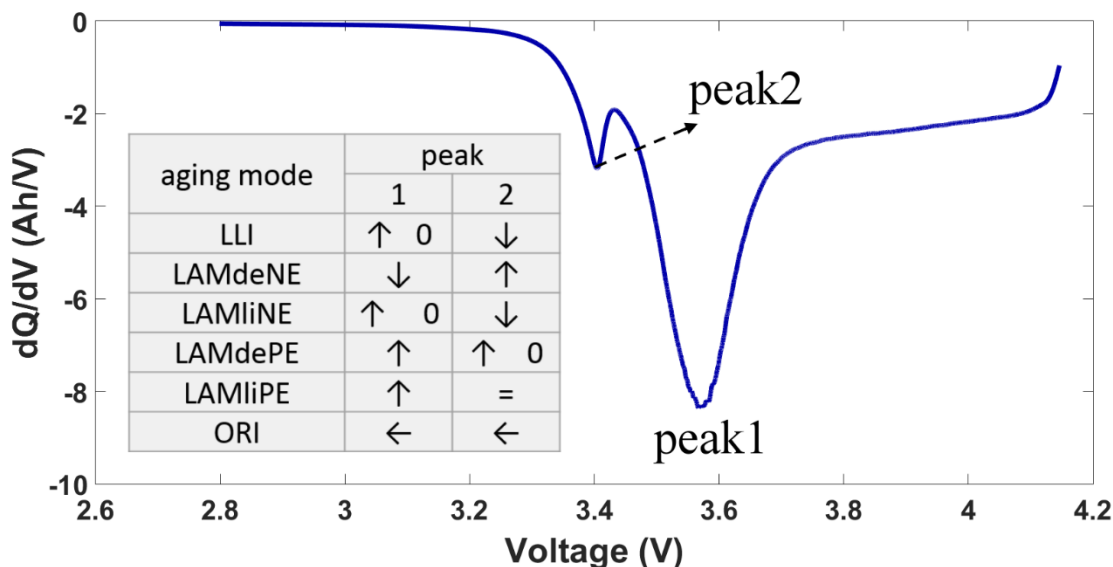


圖 5.13 老化機制對放電  $dQ/dV$  圖的峰值變化情形(表格中的 0 代表峰值最後會消失，等號代表峰值不受影響，箭號方向代表老化機制影響峰值的變化方向)

### 5.5.2 移動平均法

由於實驗所量測到的電壓以及電容量數據，會因為量測儀器的誤差，導致透過差分計算  $dQ/dV$  時，無法得出變化趨勢。因此本研究將引入移動平均法，針對實驗所量測之電壓及電容量，透過移動平均法進行平滑化處理，得出電壓及電容量變化趨勢。

移動平均法為一種數據後處理的方法，透過此方法能平滑化資料隨時間的波動情形，進而看出數據的變化趨勢，計算示意圖如圖 5.14 所示。

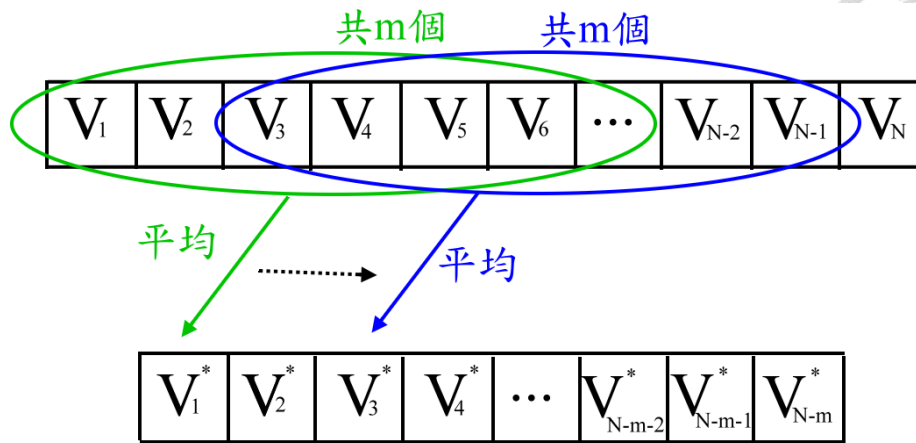
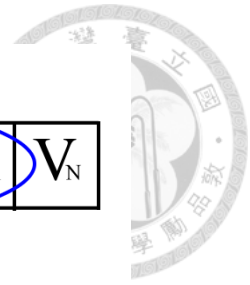


圖 5.14 移動平均法示意圖

假設原始電壓數據為  $V_1$  到  $V_N$ ，而取  $V_1$  到  $V_m$  個數據的平均值，即為平滑後的數據  $V_1^*$ ，接著取  $V_2$  到  $V_{m+1}$  個數據的平均值，即為平滑後的數據  $V_2^*$ ，以此類推直到所有的原始數據處理完成。

### 5.5.3 Savitzky-Golay filter

實驗所得之數據為離散資料並非連續資料，因此若直接將移動平均平滑過之電壓及電容量數據透過差分計算並繪製  $dQ/dV$  圖，如圖 5.15 所示，從圖中可以發現曲線上仍有許多的震盪，若要判斷  $dQ/dV$  圖中峰值的變化較為困難。因此為了量化峰值的大小值，本研究將透過 Savitzky-Golay filter，對於差分計算所造成之震盪進行平滑化處理，以獲得更精確的曲線，做為後續定量峰值大小的依據。

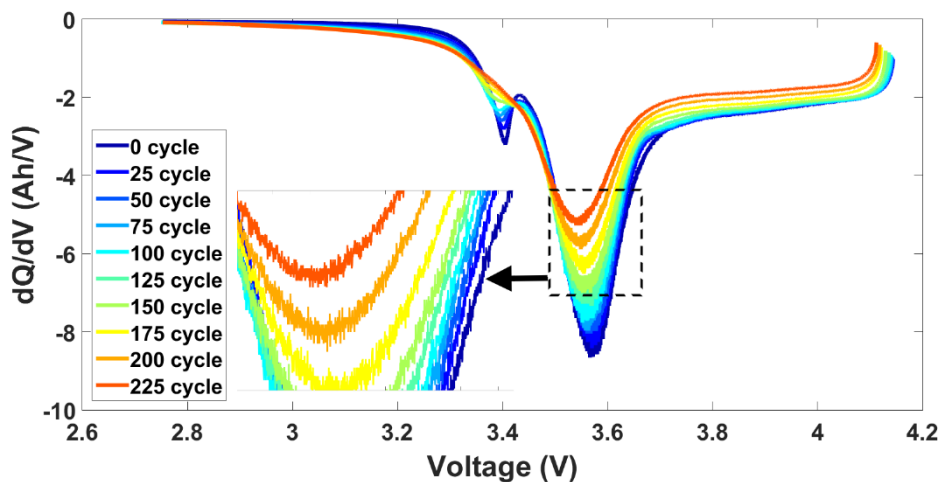


圖 5.15 使用移動平均法處理過之數據



Savitzky-Golay filter 為一種將數據降噪的方法，透過此方法能平滑化數據中的震盪，並保留原始資訊不失真，計算示意圖如圖 5.16 所示。

假設有  $n$  個數據需要平滑化處理，且每次取出  $2\alpha + 1$  筆數據，以及使用  $z$  次多項式迴歸，則 Savitzky-Golay filter 的計算流程如下所述。假設  $i > \alpha$  或  $n - i > \alpha$  則計算第  $i$  點平滑數據的方法為，將  $i$  與  $i$  前後  $\alpha$  個數據透過  $z$  次多項式迴歸，並獲得迴歸曲線為  $f(x)$ ，此時將第  $i$  點所對應之  $x$  值帶入迴歸曲線  $f(x)$ ，即可獲得平滑數據為  $f(i_x)$ 。若當  $i \leq \alpha$  時則所選取之數據為原始數據前  $2\alpha + 1$  筆，若  $n - i \leq \alpha$  時則所選取之數據為原始數據後  $2\alpha + 1$  筆，而計算平滑數據的方法與前述相同。

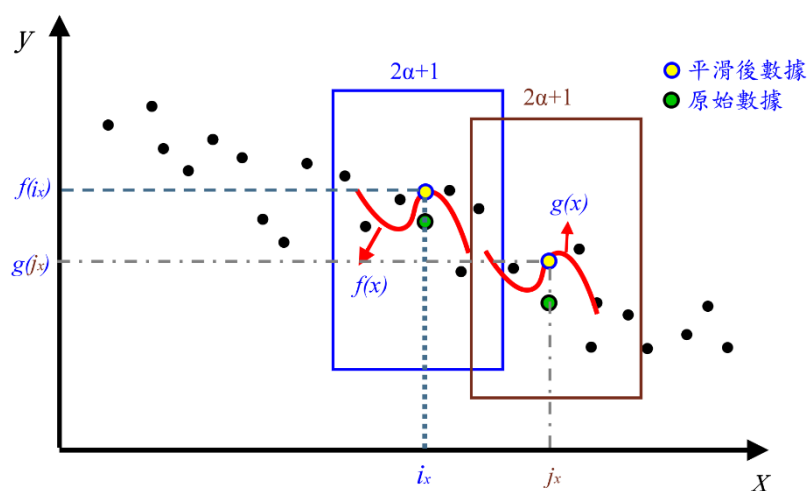


圖 5.16 Savitzky-Golay filter 計算示意圖

#### 5.5.4 老化機制分析結果討論

本論文中將儲存過後的電池進行循環老化實驗，並將執行循環老化過程中，每 25 次循環執行一次的電容量測試實驗的數據，做為繪製 ICA 曲線圖的數據來源。ICA 法之主要核心概念為透過小電流對電池進行充電或放電，得出全電池的開路電壓，然而電容量測試的實驗條件如圖 5.2 所示，為 0.5 C 定電流及 4.2 V 定電壓充電，並以 0.2 C 定電流放電，因此本實驗選用較小電流實驗(0.2 C 定電流放電實驗)的數據，作為繪製 dQdV 的數據來源。由於實驗量測而得之數據，為固定記錄

頻率下取得之離散數據，若直接透過差分計算  $dQ/dV$  時會產生許多震盪的雜訊。

因此繪製  $dQ/dV$  曲線圖之流程分為以下步驟：

1. 將實驗量測而得之電壓及電容量透過移動平均法將數據平滑化處理。
2. 將移動平均法平滑化過後之電壓及電容量數據，透過差分計算  $dQ/dV$  值。
3. 將  $dQ/dV$  值與相對應之電壓值  $V$ ，透過 Savitzky-Golay filter 進行平滑化處理。
4. 將平滑過後之  $dQ/dV$  值與相對應之電壓值  $V$ ，分別做為圖形之  $y$  軸及  $x$  軸數據，即可繪製  $dQ/dV$  曲線圖。

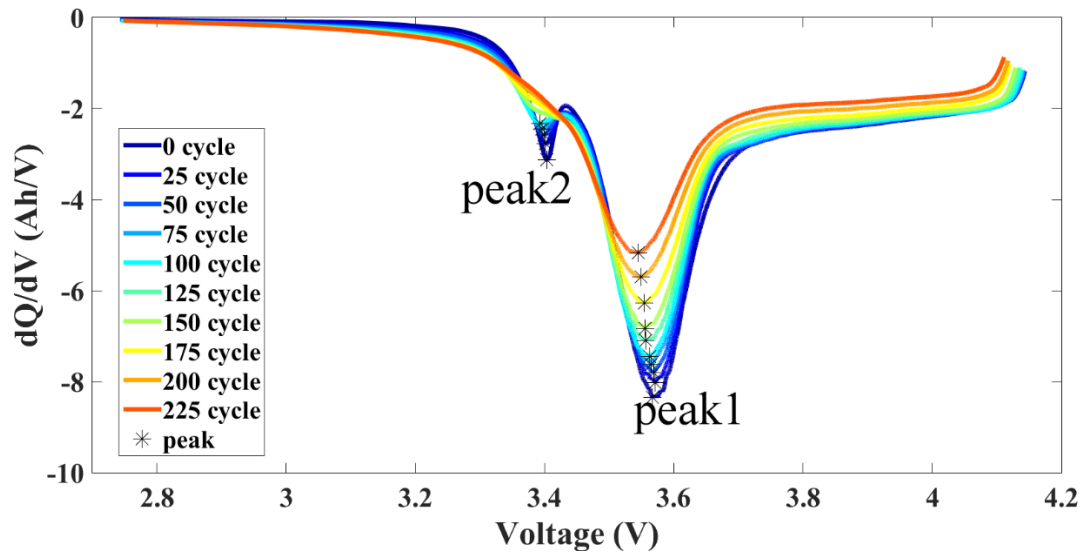


圖 5.17 b2 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b2 儲存時間為 0 天，圖中之星號代表此曲線之峰值)

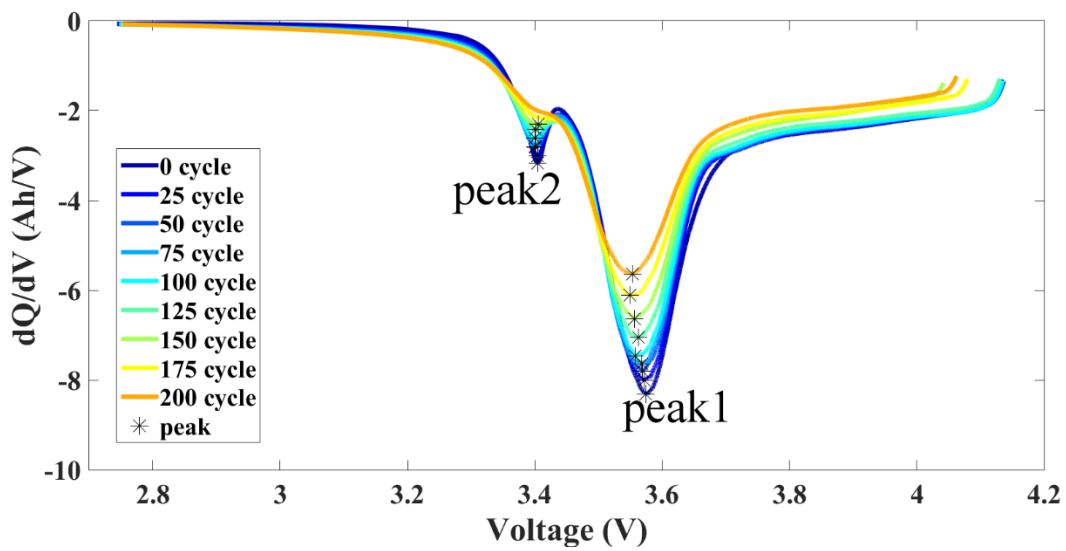


圖 5.18 b3 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b3 儲存天數為 57 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值)

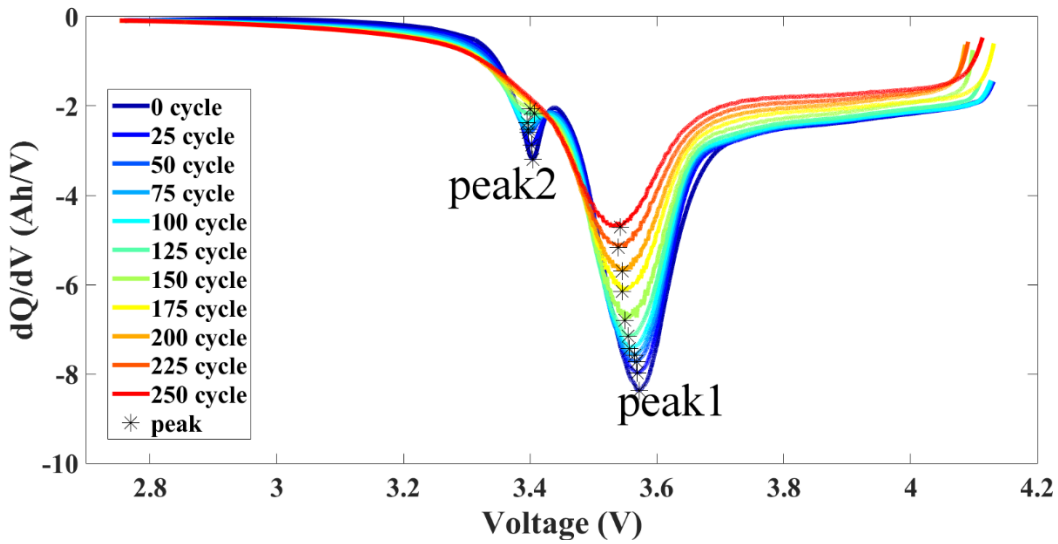


圖 5.19 b4 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b4 儲存天數為 107 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值)

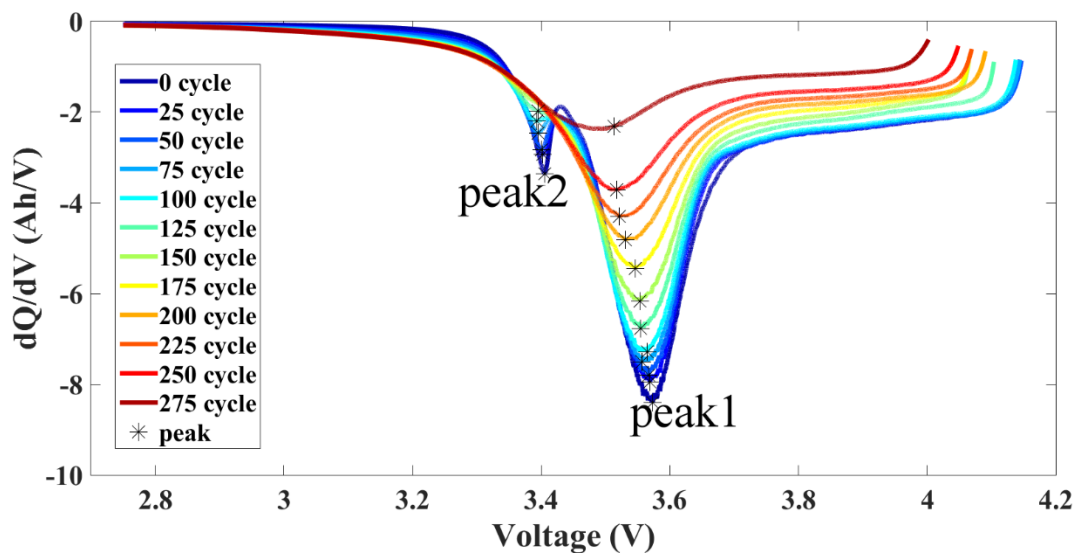


圖 5.20 b5 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b5 儲存天數為 165 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值)

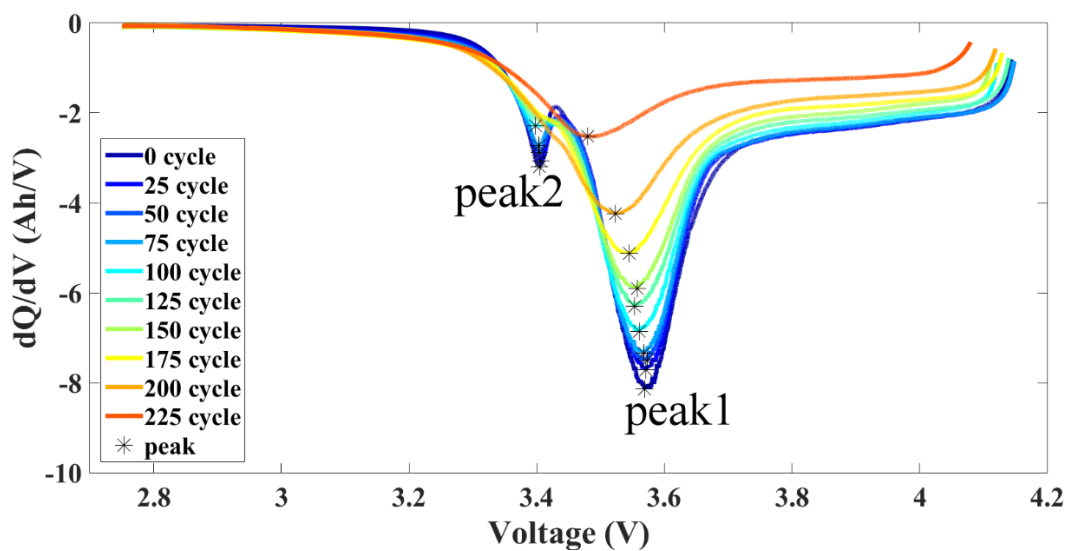


圖 5.21 b8 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(b8 儲存天數為 311 天，儲存於室溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值)

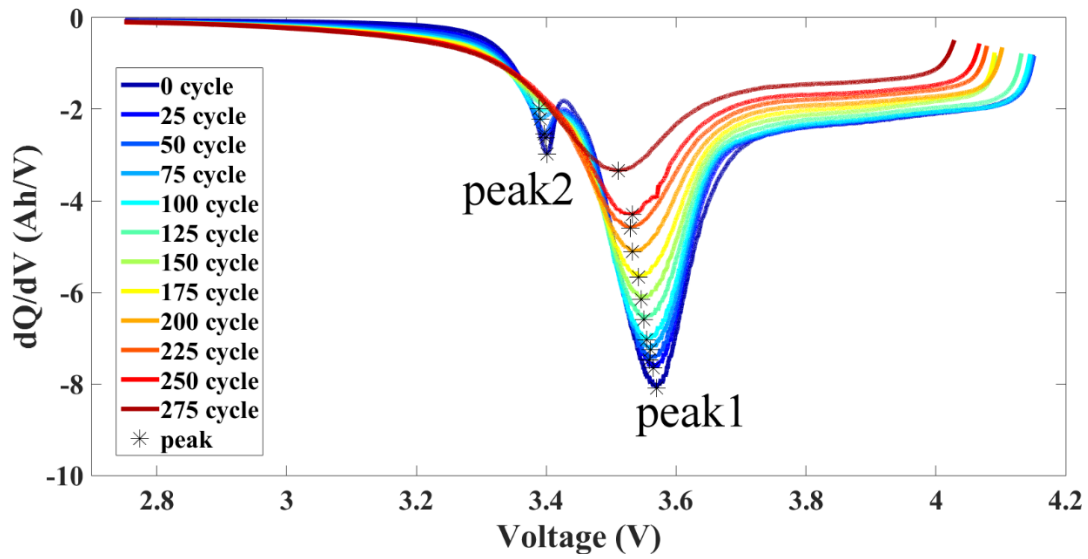
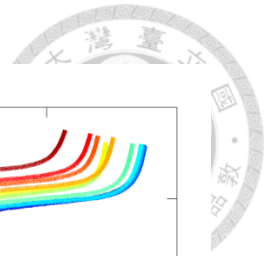


圖 5.22 a1 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(a1 儲存天數為 165 天，儲存於 4 度低溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值)

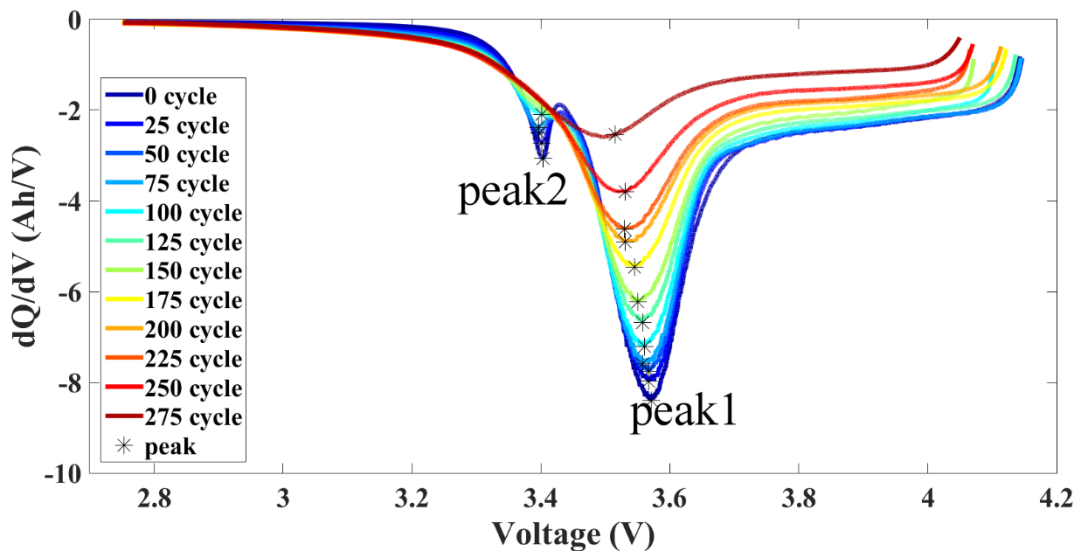


圖 5.23 a3 電池放電 ICA 曲線圖與循環次數之關係(a1 儲存天數為 311 天，儲存於 4 度低溫環境下，圖中之星號代表此曲線之峰值)





從圖 5.17 到圖 5.23 中可以看出電池 dQdV 圖的峰值絕對值大小，會隨著循環次數而降低，且當電池循環老化至後期，第二峰值(peak2)會消失而第一峰值(peak1)也會變的越來越平緩。

為了瞭解在電池循環過程中，電池發生何種老化行為，透過 Alawa tool 模擬正極材料為 NMC 負極材料為碳極之電池，隨著循環次數的增加，單一或多個老化機制對於 dQdV 圖峰值之變化情形為何，並找出符合實驗結果之趨勢。透過上述方法可以得知，實驗所使用之 NMC 電池，循環過程中造成電池老化的機制為可用鋰損失、活性材料負極脫鋰損失以及正極活性材料脫鋰損失。

為了定量不同儲存時間的電池，循環老化後的 dQdV 圖各峰值的變化趨勢為何，因此本研究透過 Matlab 軟體撰寫程式，找出 dQdV 曲線中局部最低點之位置。找尋最低點之方法為找尋 dQdV 圖中，左右兩點之斜率正負號相反之點即為局部最低點，此位置即為圖中之峰值。將不同儲存時間與儲存溫度之電池實驗所得之 dQdV 圖峰值所對應之電壓以及 dQdV 值隨著 SOH 繪製可得圖 5.24 到圖 5.30，從圖中可以看出當 SOH 為 1 到 0.97 的範圍時第一峰值均有明顯的電壓偏移，因此可以推測老化初期電池阻抗上升，而造成阻抗上升之原因主要為 SEI 膜的生成所導致的內阻上升。

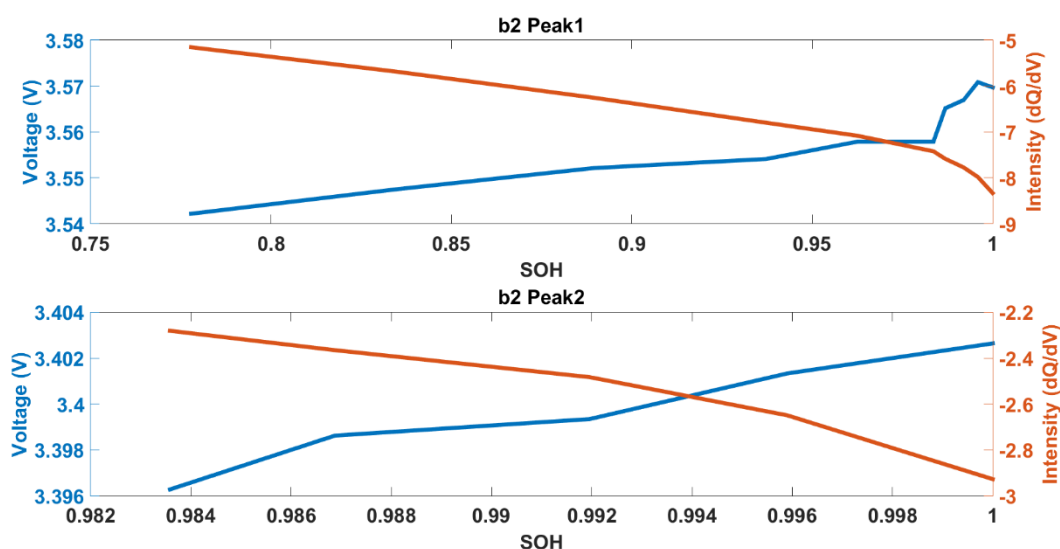


圖 5.24 b2 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於





右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸)

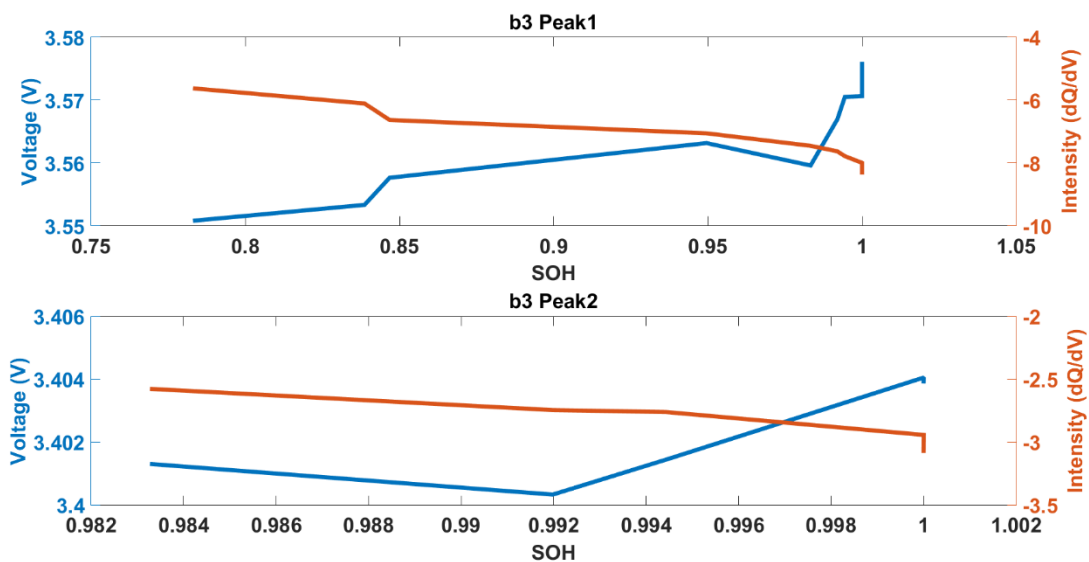


圖 5.25 b3 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸)

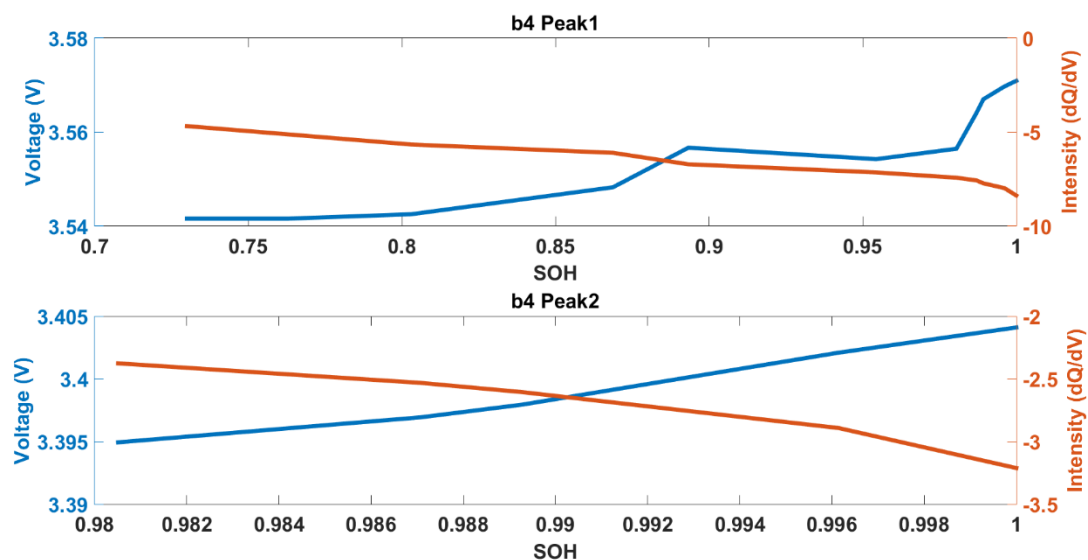


圖 5.26 b4 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸)

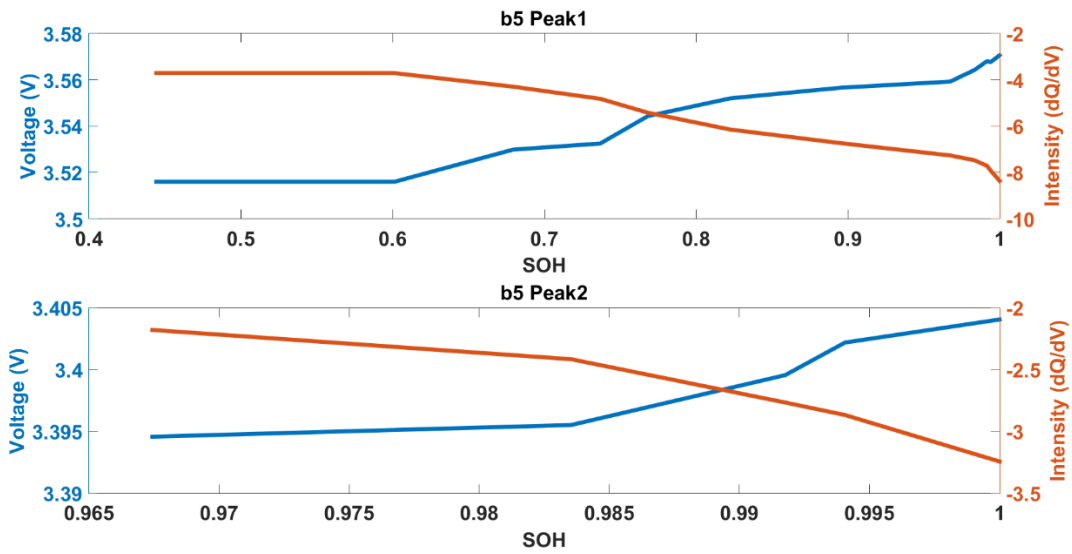
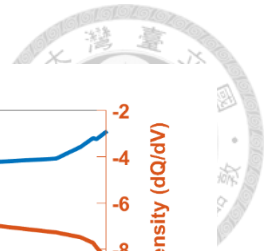


圖 5.27 b5 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸)

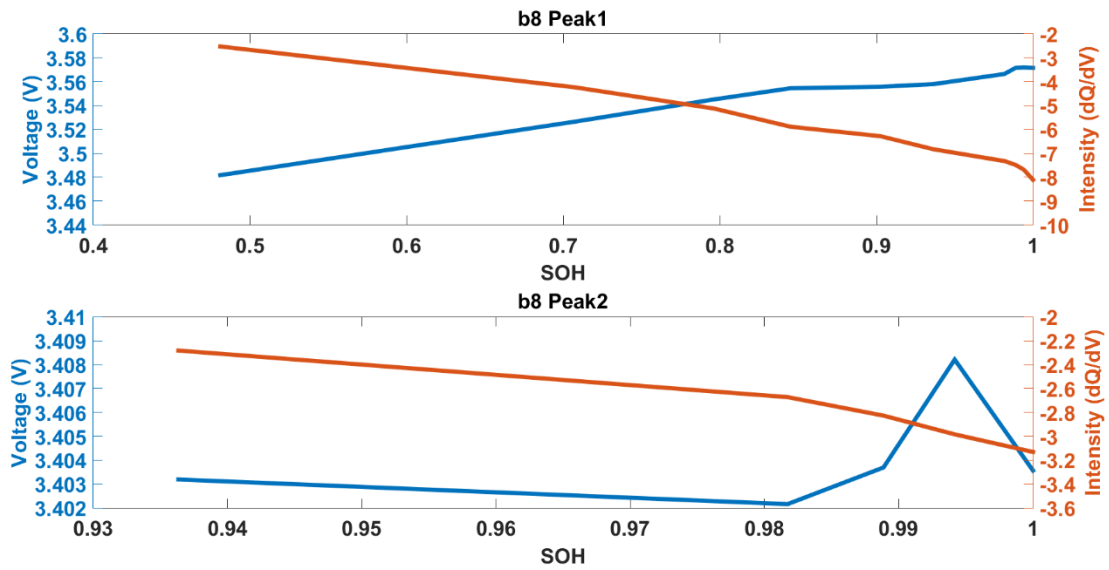


圖 5.28 b8 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸)

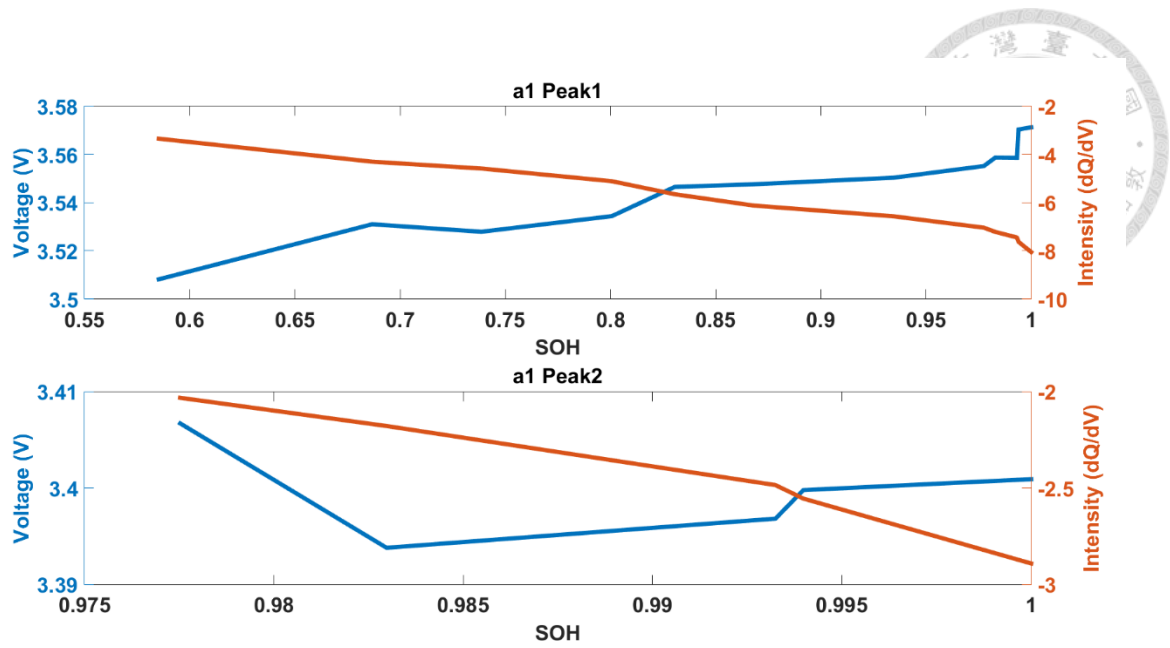


圖 5.29 a1 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸)

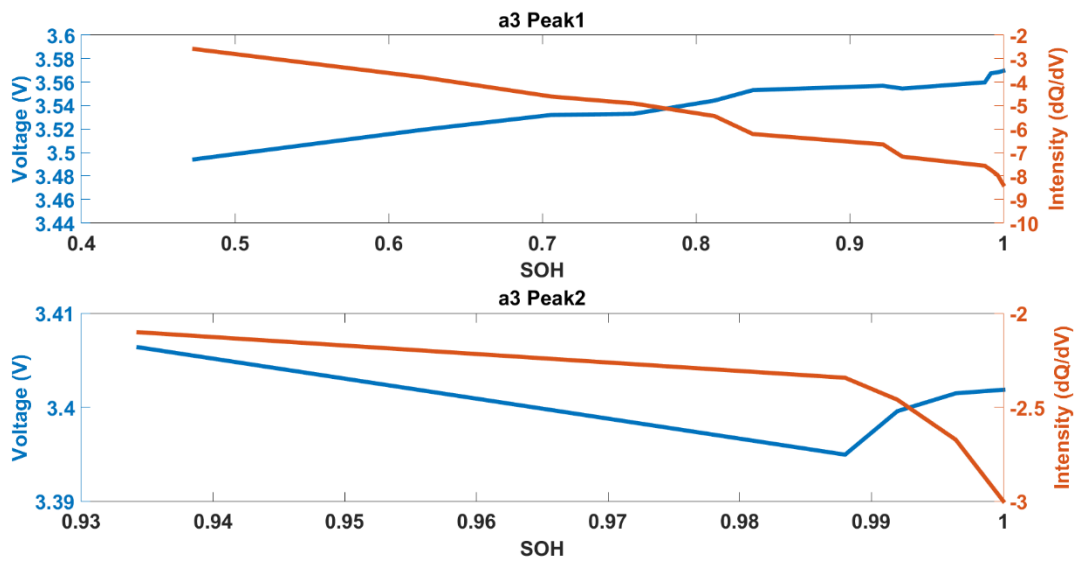


圖 5.30 b2 第一峰值及第二峰值 dQdV 值與電壓隨 SOH 之變化。(圖中橘線對應於右邊坐標軸，圖中藍色線對應於左邊坐標軸)



將不同儲存時間之電池所得之  $dQ/dV$  圖中各峰值所代表的  $dQ/dV$  數據取出，與循環次數之變化情形即可繪製圖 5.31 以及圖 5.32。

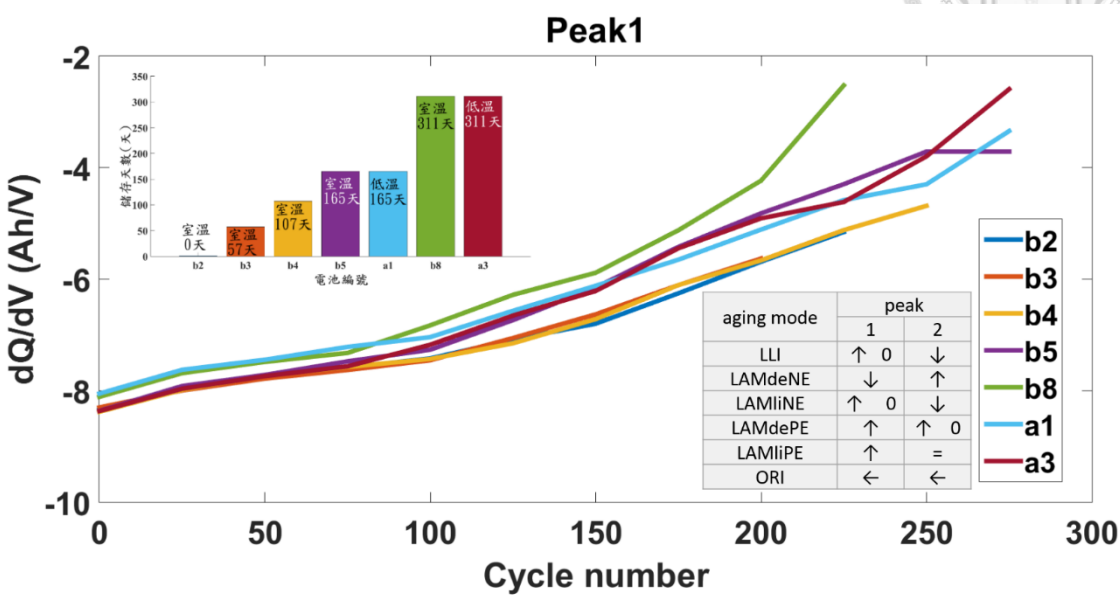


圖 5.31 不同儲存條件的電池其  $dQ/dV$  圖中的第一峰值隨循環次數之關係

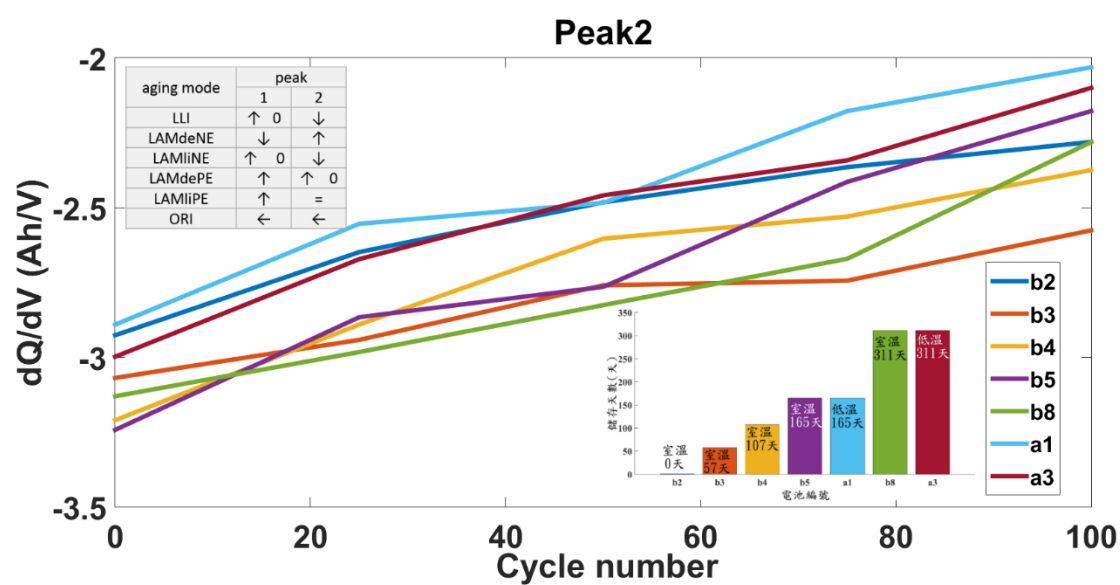



圖 5.32 不同儲存條件的電池其  $dQ/dV$  圖中的第二峰值隨循環次數之關係

由前述 Alawa tool 之模擬結果可以得知，造成電池循環老化的機制為可用鋰損失(LLI)、負極活性材料脫鋰損失( $LAM_{deNE}$ )以及正極活性材料脫鋰損失( $LAM_{dePE}$ )。從圖 5.31 中可以看出電池編號 b2、b3 及 b4 的斜率差不多，而電池編



號 b5 及 b8 隨著循環次數的增加， $dQdV$  於循環次數的曲線越陡，且從圖 5.31 中之表格可以看出導致電池循環老化的機制 LLI、 $LAM_{deNE}$  以及  $LAM_{dePE}$  中，會影響第一峰值的絕對值減少之老化機制有 LLI 以及  $LAM_{dePE}$ 。因此可以推斷出儲存過後的電池，在後續循環老化中 LLI 以及  $LAM_{dePE}$  的老化機制會有加速的現象，為了確定老化機制為 LLI 以及  $LAM_{dePE}$  中何種機制所主導，因此將不同儲存條件循環老化所得之第二峰值隨循環次數之變化曲線繪製於圖 5.32 中。然而從圖 5.32 中無法明顯得出第二峰值的曲線隨循環次數的變化速度與儲存條件的關係為何，所以可以推斷出 LLI 以及  $LAM_{dePE}$  兩種機制均會影響，並非特定一種機制主導。且從相同儲存時間但不同儲存溫度下的實驗結果，如圖 5.31 中 a1 與 b5 以及 a3 與 b8 所示，可以看出儲存於相同時間狀態之電池，儲存於低溫下比起儲存於室溫下之電池加速老化之現象較不明顯，因此可以推測低溫儲存之電池能夠減緩循環過程中 LLI 以及  $LAM_{dePE}$  兩種老化機制。

將上述所得結果做總結可以推斷出造成儲存過後的 NMC 電池，循環老化加速的原因為，可用鋰損失以及正極活性材料脫鋰損失，且兩種損失機制均會隨儲存時間增加而損失速度增加，而儲存在低溫環境下的電池能夠有效減緩此現象。

## 第六章 電池老化半經驗公式模型



從第五章之實驗結果可以看出，經過不同儲存時間與儲存溫度的電池，在儲存後進行循環老化的過程中，電池的電容量損失速率會隨著先前的儲存時間增加而增加。若透過擬合電化學參數求解電化學，則將花費大量時間，且花費大量計算資源，因此為了描述第五章儲存時間影響循環老化之實驗，所得之不同儲存時間與儲存溫度下所對應的電容量損失，本研究將透過半經驗公式，描述負反應通量。透過負反應通量隨時間的積分，即可獲得總電容量損失，並藉由找出負反應通量各係數，與儲存時間及儲存溫度的關係，進而獲得經過不同儲存溫度與儲存時間後，電池循環老化的電容量損失情形。

瞭解不同儲存環境與儲存時間的電池，對循環老化之電容量損失影響為何，有助於提供電池供應商瞭解電池保固期限，減少公司賠償成本。也可以提供電池供應商制訂電池儲存條件，與電池使用之有效期限。

### 6.1 半經驗公式前提假設

為了簡化電池儲存時間與電池循環電容量損失關係的分析，將半經驗公式做以下前提假設：

1. 負反應通量方程式只考慮鋰金屬沉積與 SEI 膜增生，不考慮正極或負極的活性材料損失，對於電容量的影響。
2. 在電池老化前中期由 SEI 膜增生的負反應通量主導，並忽略鋰金屬沉積的負反應通量；在電池老化後期由鋰金屬沉積負反應通量主導，SEI 膜增生的負反應通量可以忽略。
3. 只考慮定電流充電對電池電容量損失所造成的影響，忽略定電壓充電對電容量的損失，且負反應通量只會發生在充電過程中。



4. 假設充電過程中的電池溫度固定，不隨充電過程而有改變。
5. 假設定電流充電過程中，負反應電流隨時間之變化不大，可近似為常數。

## 6.2 理論推導與擬合參數決定

透過現象學的方式觀察電池老化曲線，將電池電容量的散失分成兩部分，分別為 SEI 膜增生以及鋰金屬沉積，其中 SEI 膜增生描述電池電容量散失前中期，老化速率一致或者老化速率減緩；而鋰金屬沉積描述電容量散失後期，老化速率加速階段，如圖 3.3 所示，且分別以指數函數遞減與遞增的形式做描述。

### 6.2.1 電池老化前中期

從 Li[31] 的理論中可以將電池在老化前中期的電容量損失，視為 SEI 膜增生階段，並且由於 SEI 膜增生所造成的負反應通量，與充電時所使用的電流大小，SEI 膜的厚度以及電池溫度有關，因此可以負反應通量描述為

$$J_{sei} = \beta_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) J_k \cdot e^{-\left(\lambda_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)\right)\delta} \quad (6.1)$$

其中  $\beta_0$  與  $\lambda_0$  均為常數， $R$  為理想氣體常數， $T$  為電池工作時之電池溫度， $J_k$  為電池充電時所施加的電流密度大小， $E_a$  為化學反應活化能， $\delta$  為 SEI 膜的厚度。因為假設溫度為定值不隨充電的改變而改變，且儲存後的循環老化實驗的充電電流也固定，因此假設兩個參數  $\beta_{sei}^*$  以及  $\lambda_{sei}^*$ ，而此兩個參數分別可以表示為

$$\begin{aligned} \beta_{sei}^* &= \beta_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) J_k \\ \lambda_{sei}^* &= \lambda_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \end{aligned} \quad (6.2)$$

透過方程式(6.2)將方程式(6.1)改寫為

$$J_{sei} = \beta_{sei}^* e^{-\lambda_{sei}^* \delta} \quad (6.3)$$

若電池循環  $N$  次後，電池總電容量的損失可以表示成負反應電流對時間的積分



$$Q_{loss}^N = Q_0 - Q_N = S_{neg} \sum_{n=1}^N \int_0^{t_{cc,n}} J_{sei,n} dt \quad (6.4)$$

其中  $Q_0$  代表電池循環前的電池飽電容量(mAh)， $Q_N$  代表電池經過  $N$  次循環後的電池飽電容量(mAh)， $S_{neg}$  代表負極的有效反應面積( $m^2$ )， $t_{cc}$  代表定電流充電的時間(s)。然而 SEI 膜的生長與負反應的通量有關，並可以描述成

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \frac{J_{side} M_{sei}}{2\rho_{sei} F} \quad (6.5)$$

其中  $J_{side}$  為負反應通量( $A/m^2$ )，此處之負反應通量可能為 SEI 的負反應通量( $J_{sei}$ )，也可能為鋰金屬沉積的負反應通量( $J_{Li}$ )， $M_{sei}$  為 SEI 膜的莫耳重量， $F$  為法拉第常數， $\rho_{sei}$  為 SEI 膜的密度。將(6.5)式對時間做積分，並將每個循環所產生之 SEI 膜厚度累加後可以獲得

$$\delta = \frac{M_{sei}}{2\rho_{sei} F} \sum_{n=1}^N \int_0^{t_{cc,n}} J_{sei,n} dt \quad (6.6)$$

將 6.4 式與 6.6 式做結合後，可以將 SEI 膜厚度改寫為電容量的損失

$$\delta = \frac{M_{sei}}{2\rho_{sei} F S_{neg}} (Q_0 - Q_N) \quad (6.7)$$

將電池循環第  $N-h$  次( $N \geq h$ )與第  $N$  次之電容量損失透過(6.4)式，可以將方程式描述成

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N = S_{neg} \sum_{n=N-h}^N \int_0^{t_{cc,n}} J_{sei,n} dt \quad (6.8)$$

考慮負反應通量在  $h$  個循環以內，平均每個循環造成電池的電容量損失，可以將(6.8)式改寫為

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot S_{neg} \int_0^{t_{cc,N}} J_{sei,N} dt \quad (6.9)$$

將(6.3)式、(6.7)式帶入(6.9)式可以得到

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot S_{neg} \int_0^{t_{cc,N}} \beta_{sei}^* e^{-\lambda_{sei}^* \left( \frac{M_{sei}}{2\rho_{sei} F S_{neg}} (Q_0 - Q_N) \right)} dt \quad (6.10)$$

將(6.10)式中常數部分整合整理為

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot \int_0^{t_{cc,N}} \beta_{sei}^* e^{-\lambda_{sei}^* (Q_0 - Q_N)} dt \quad (6.11)$$





其中

$$\begin{aligned}\beta_{sei} &= \beta_{sei}^* S_{neg} \\ \lambda_{sei} &= \lambda_{sei}^* \frac{M_{sei}}{2\rho_{sei} FS_{neg}}\end{aligned}\quad (6.12)$$

然而為了獲得(6.11)式中之參數 $\beta_{sei}$ 以及 $\lambda_{sei}$ ，且由於 6.1 節的第 5 個假設，(6.11)式中隨充電時間變化的 $J_{side}$ 在定電流充電過程中變化不大，因此可以近似為

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot t_{cc,1} \cdot \beta_{sei} e^{-\lambda_{sei}(Q_0 - Q_N)} \quad (6.13)$$

其中 $t_{cc,1}$ 代表第一次定電流充電所花費之時間，將此時間作為後續估算充電時間之平均值，透過指數擬合 $(Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N) / (h \cdot t_{cc,1})$ 與 $(Q_0 - Q_N)$ 之關係即可獲得參數 $\beta_{sei}$ 以及 $\lambda_{sei}$ ，並且可以獲得負反應通量之大小為何。透過求解(6.4)與(6.5)兩條方程式即可求得電池在老化前中期，電容量損失情形。

### 6.2.2 電池老化後期

從 Yang[9]的理論中可以得知，電池老化後期鋰金屬沉積之原因為，SEI 膜的增生導致負極孔隙阻塞，進而產生鋰金屬沉積，造成電池電容量損失速度加速，由此可推測負反應通量，隨著 SEI 膜的厚度增加而增大。且從實驗中(如圖 6.1 所示)可以觀察到，電池電容量損失以指數形式加速減少，因此將電池老化後期的負反應通量表示為

$$J_{Li} = \beta_{Li}^* e^{\lambda_{Li}^* \delta} \quad (6.14)$$

其中 $\beta_{Li}^*$ 與 $\lambda_{Li}^*$ 同為常數， $\delta$ 表示 SEI 厚度。

同 6.2.1 小節(方程式(6.4)到方程式(6.9))之推導所示，可將負反應通量在  $h$  個循環以內，平均每個循環造成電池的電容量損失，表示為

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot S_{neg} \int_0^{t_{cc,N}} J_{Li,N} dt \quad (6.15)$$



其中  $N \geq h$ ，將方程式(6.14)與(6.7)帶入(6.15)中可以得到

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot S_{neg} \int_0^{t_{cc,N}} \beta_{Li}^* e^{\lambda_{Li}^* \left( \frac{M_{sei}}{2\rho_{sei}FS_{neg}} (Q_0 - Q_N) \right)} dt \quad (6.16)$$

將參數合併

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot \int_0^{t_{cc,N}} \beta_{Li} e^{\lambda_{Li} (Q_0 - Q_N)} dt \quad (6.17)$$

其中

$$\begin{aligned} \beta_{Li} &= \beta_{Li}^* S_{neg} \\ \lambda_{Li} &= \lambda_{Li}^* \frac{M_{sei}}{2\rho_{sei}FS_{neg}} \end{aligned} \quad (6.18)$$

雖然(6.17)式中之負反應電流為時間之函數，但為了取得參數  $\beta_{Li}$  以及  $\lambda_{Li}$  之數值，透過 6.1 節第 5 個前提假設，負反應電流在定電流充電過程中近似為常數，將(6.17)式簡化為

$$Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N \approx h \cdot t_{cc,1} \cdot \beta_{Li} e^{\lambda_{Li} (Q_0 - Q_N)} \quad (6.19)$$

透過指數函數將  $(Q_{loss}^{(N-h)} - Q_{loss}^N) / (h \cdot t_{cc,1})$  與  $(Q_0 - Q_N)$  之關係擬合，即可獲得參數  $\beta_{Li}$  以及  $\lambda_{Li}$ 。

### 6.3 擬合參數決定

由於實驗所得之循環次數與電池電容量之關係中，電池電容量並非隨著循環次數的增加而遞減，反而有時會因為量測誤差的產生，使得電池電容量會略為高於前一次循環所測得之電容量。因此為了消除實驗誤差，透過移動平均法將實驗所得之電池電容量隨循環次數之變化平滑化，平滑前與平滑後之結果如圖 6.2(a) 所示，圖中之藍色曲線為實驗所得之結果，黑色曲線則為平滑過後之數據。

為了獲得 6.2 節推導所得之負反應通量大小，則必須決定負反應通量中的四個參數分別為  $\beta_{sei}$ 、 $\beta_{Li}$ 、 $\lambda_{sei}$  以及  $\lambda_{Li}$ 。因為假設電池電容量的損失分成 SEI 膜生長與鋰金屬沉積兩部分，因此若要決定此四個參數必須先決定，SEI 膜生長與鋰



金屬沉積兩部分之分段點為何，才能將實驗數據分成兩部分各別擬合出  $\beta_{sei}$ 、 $\beta_{Li}$ 、 $\lambda_{sei}$  以及  $\lambda_{Li}$  四個參數。

從圖 5.3 中之 Samsung ICR18650-26J 電池循環次數與電池電容量之關係中，較無法看出明顯的電池老化前中期與老化後期之分段點，因此為了找出電池老化前中期與老化後期之分段點，將圖 5.3 中之橫坐標循環次數改為對數座標表示，如圖 6.1 所示。從圖 6.1 之半對數座標中可以明顯看出不論電池的儲存溫度與儲存時間為何，當循環次數在 75 次以前電容量損失不大，然而在循環次數 75 次以後，電池電容量則開始進入電池加速老化之階段，因此本研究定義 Samsung ICR18650-26J 電池在室溫環境全充全放的循環條件下，75 個循環次數以前為電池老化前中期，75 個循環次數後為電池老化後期。

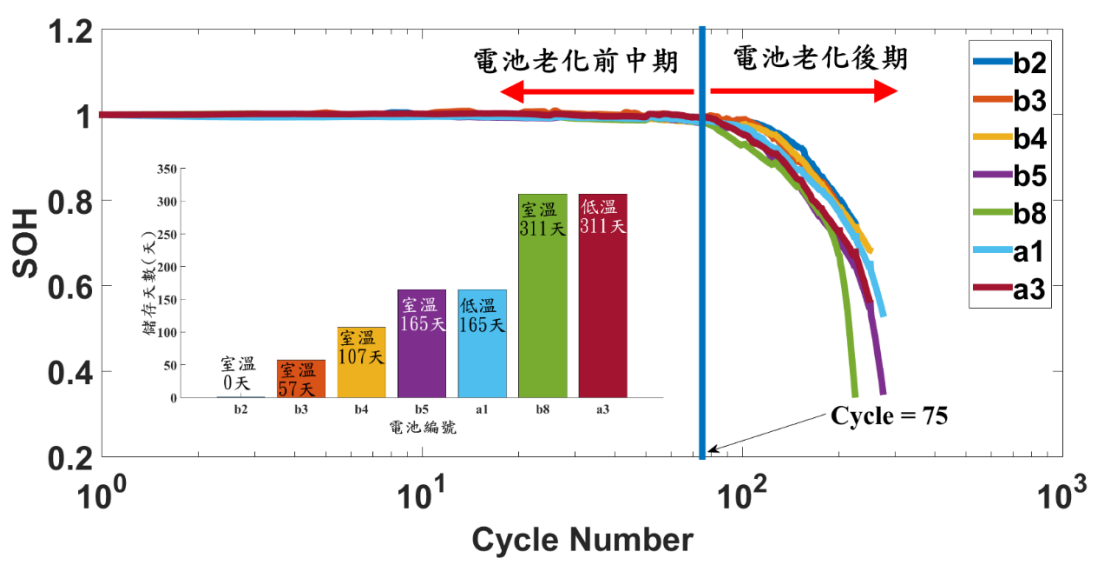


圖 6.1 NMC 電池儲存溫度與儲存時間對循環電池之老化影響

將實驗所得的不同循環次數量測而得的電容量以  $Q_0 - Q_N$  為 x 軸，且以  $(Q_{N-h} - Q_N) / (h \cdot t_{cc,1})$  為 y 軸，其中  $N \geq h$ ， $Q_0$  為透過安時積分法量測電池第一次循環後的電容量，並以此電量為初始電量， $Q_N$  則為電池第  $N$  次循環後的電容量，此處將  $h$  設為 5。

根據 SEI 膜生長與鋰金屬沉積兩部分之分段點，分別建構以  $Q_0 - Q_N$  為 x 軸以及  $(Q_{N-h} - Q_N) / (h \cdot t_{cc,1})$  為 y 軸之圖形兩張，並經由 Matlab 以指數形式 ( $ae^{bx}$ ) 擬合圖形中之實驗點，分段點以前之擬合條件為  $b < 0$ ，分段點以後之擬合條件為  $b > 0$ 。透過式(6.13)以及分段點以前之指數形式擬合結果，可得待定之參數  $\beta_{sei}$  以及  $\lambda_{sei}$ ，同理經由(6.19)之關係式以及分段點以後之指數形式擬合結果，可得  $\beta_{Li}$  以及  $\lambda_{Li}$ 。

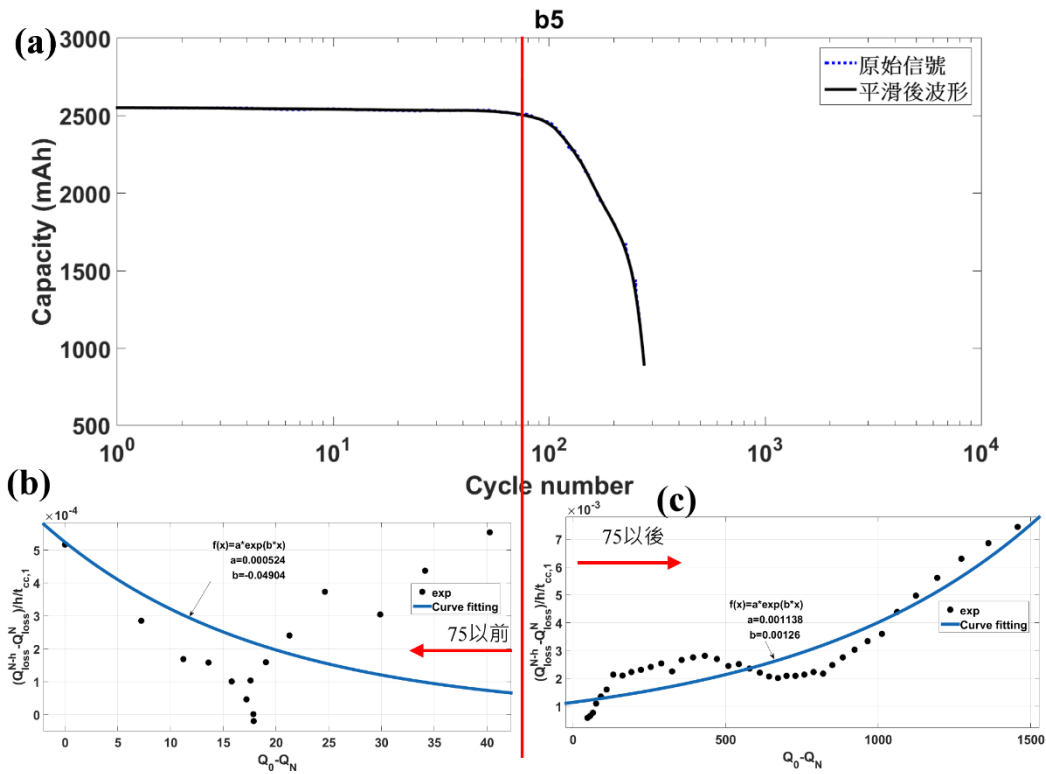


圖 6.2 擬合示意圖(以電池編號 b5 之實驗數據為例)。(a) 實驗所得之電池編號 b5 電容量與循環次數關係圖。(b)將循環次數 75 次以前之實驗數據取出，指數函數擬合所得之參數值。(黑色點為實驗點，藍色線為擬合曲線)(c)將循環次數 75 次以後之實驗數據取出，指數函數擬合所得之參數值。(黑色點為實驗點，藍色線為擬合曲線)



## 6.4 結果與討論

透過 6.3 節所述之擬合方法可得，不同儲存時間與儲存環境下的電池，四個擬合參數與儲存時間及儲存溫度之關係，如表 6.1 所示。

表 6.1 不同儲存條件下之電池擬合參數值

| 儲存溫度(K) | 儲存天數(day) | $\lambda_{Li}$ | $\lambda_{sei}$ | $\beta_{Li}$ | $\beta_{sei}$ |
|---------|-----------|----------------|-----------------|--------------|---------------|
| 298     | 0         | 0.001655       | 0.166           | 0.000963     | 0.000167      |
| 298     | 57        | 0.001298       | 0.2055          | 0.001042     | 2.78E-05      |
| 298     | 107       | 0.001119       | 0.1308          | 0.001069     | 0.000237      |
| 298     | 165       | 0.00126        | 0.04904         | 0.001138     | 0.000524      |
| 298     | 311       | 0.001694       | 0.1113          | 0.001293     | 0.0003        |
| 277     | 165       | 0.001166       | 0.01272         | 0.0011       | 0.000248      |
| 277     | 311       | 0.000862       | 0.2341          | 0.001421     | 2.59E-05      |

由於從圖 6.1 中可以看出電池循環次數 75 次以前，電池隨儲存時間以及儲存溫度的影響並不大，因此將實驗結果所得之不同儲存條件下得到的  $\beta_{sei}$  值以及  $\lambda_{sei}$  值，分別平均後可得  $\beta_{sei} = 0.000219$  以及  $\lambda_{sei} = 0.129923$ ，並將平均後所得到的  $\beta_{sei}$  值以及  $\lambda_{sei}$  值作為循環次數 75 次以前，SEI 膜負反應通量的參數，此參數不隨儲存時間與儲存溫度改變。

為了找出  $\beta_{Li}$  以及  $\lambda_{Li}$  與儲存時間之關係，因此將儲存於相同溫度條件下，但不同儲存時間之擬合參數  $\beta_{Li}$  與  $\lambda_{Li}$  繪製於圖中，並找出擬合關係式如圖 6.3 及圖 6.4 所示。從圖 6.3 之擬合參數與儲存時間之關係可以看出，擬合參數  $\beta_{Li}$  與儲存時間的開根號成指數關係，因此透過指數擬合即可獲得儲存在室溫下，不同儲存天數與  $\beta_{Li}$  之關係為

$$\beta_{Li,T=298} = 0.0009283 \exp(0.01711\sqrt{D}) \quad (6.20)$$



其中  $D$  為儲存天數，單位為天，下標  $T=298$  代表儲存溫度為 298 K，而同理可得儲存於 4 度低溫下，不同儲存天數與  $\beta_{Li}$  之關係為

$$\beta_{Li,T=277} = 0.0009222 \exp(0.02143\sqrt{D}) \quad (6.21)$$

造成(6.20)式與(6.21)式之主要差異為儲存的溫度不同，然而因為本實驗只有兩種不同的儲存溫度，因此將(6.20)式與(6.21)式之各係數取出與儲存溫度做線性擬合，可以得出擬合參數  $\beta_{Li}$  與儲存溫度以及儲存時間之關聯性

$$\beta_{Li} = (2.905 \times 10^{-7} T + 0.0008417) \exp[(-0.0002057 T + 0.07841) \sqrt{D}] \quad (6.22)$$

其中  $T$  為儲存時的溫度(K)，透過(6.22)式即可獲得，不同儲存時間與儲存溫度的擬合參數  $\beta_{Li}$  值為何。

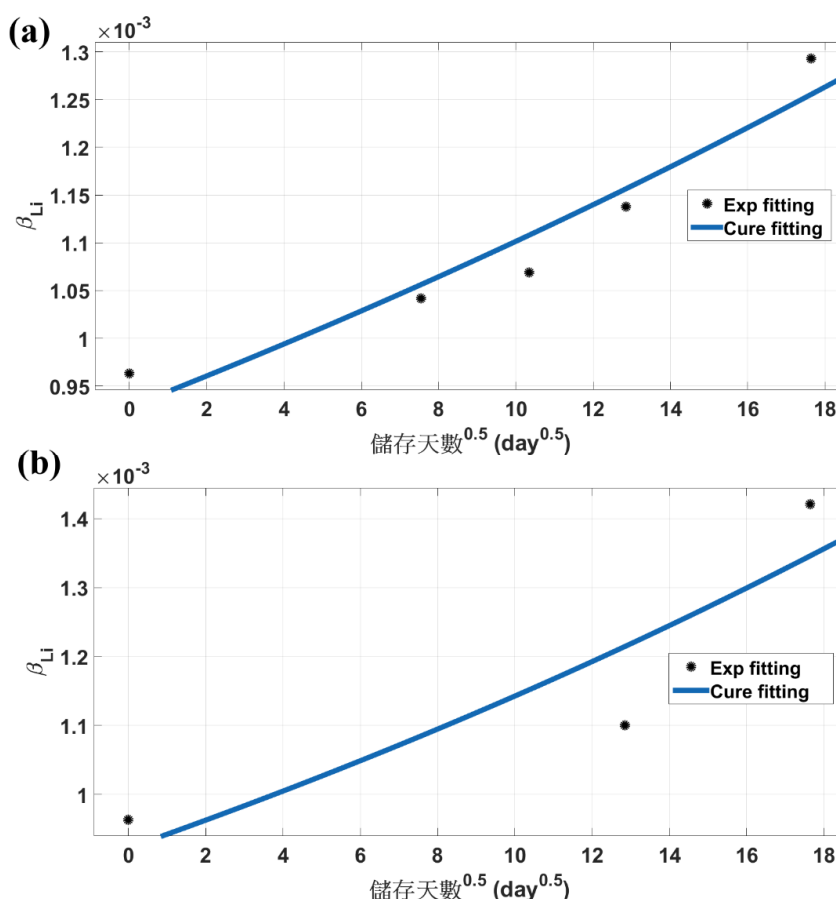


圖 6.3 擬合參數  $\beta_{Li}$  與儲存時間之關係(圖中之黑色點為實驗擬合而得的  $\beta_{Li}$  值，藍色曲線為擬合儲存時間與  $\beta_{Li}$  之擬合曲線)。(a)儲存於室溫環境下， $\beta_{Li}$  與儲存時間之關係。(b)在 4 °C 低溫條件下存放而得  $\beta_{Li}$  與儲存時間之關係。

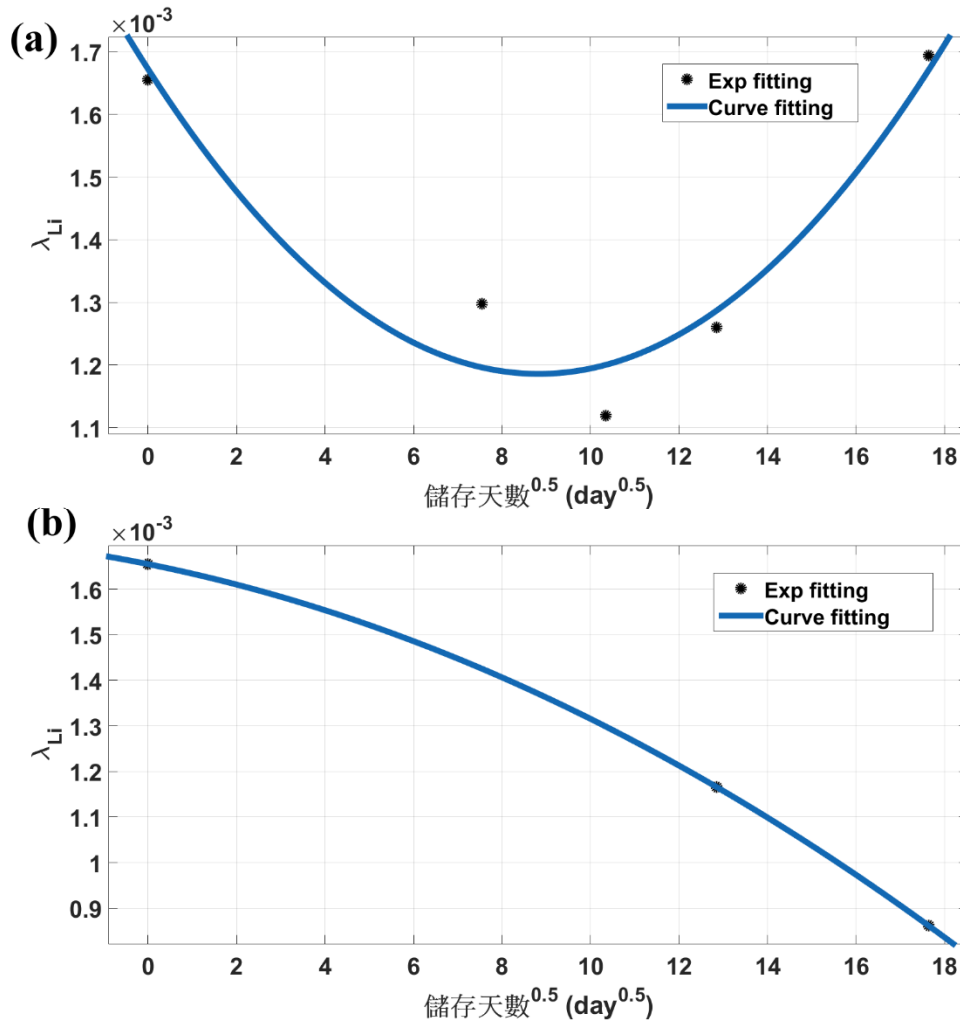
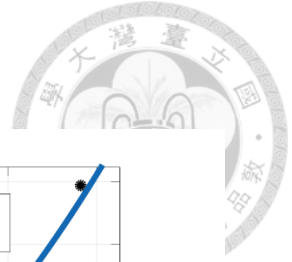


圖 6.4 擬合參數  $\lambda_{Li}$  與儲存時間之關係(圖中之黑色點為實驗擬合而得的  $\lambda_{Li}$  值，藍色曲線為擬合儲存時間與  $\lambda_{Li}$  之擬合曲線)。(a)儲存於室溫環境下， $\lambda_{Li}$  與儲存時間之關係。(b)在 4 °C 低溫條件下存放而得  $\lambda_{Li}$  與儲存時間之關係。

從圖 6.4 中可以看出  $\lambda_{Li}$  與儲存天數開根號之關係，呈現二次多項式的關係，因此透過二次多項式擬合儲存於室溫條件下，不同儲存時間之  $\lambda_{Li}$ ，所得之關係式可表示為

$$\lambda_{Li,T=298} = 6.248 \times 10^{-6} (\sqrt{D})^2 - 0.0001103 (\sqrt{D}) + 0.001673 \quad (6.23)$$

同理可得儲存於低溫條件下， $\lambda_{Li}$  與儲存時間之關係為

$$\lambda_{Li,T=277} = -1.443 \times 10^{-6} (\sqrt{D})^2 - 1.954 \times 10^{-5} (\sqrt{D}) + 0.001655 \quad (6.24)$$

由於造成(6.23)式與(6.24)式之差異為儲存溫度之不同，所以代表(6.23)式與(6.24)式之係數與儲存溫度有關，然而本實驗所用之儲存溫度只有兩組，因此將各係數與儲存溫度做線性擬合，即可獲得不同儲存溫度與儲存時間下之 $\lambda_{Li}$ 為何，關係式為

$$\begin{aligned} \lambda_{Li} = & (3.662 \times 10^{-7} T - 0.0001029) (\sqrt{D})^2 \\ & + (-4.322 \times 10^{-6} T + 0.001178) (\sqrt{D}) \\ & + (8.571 \times 10^{-7} T + 0.001418) \end{aligned} \quad (6.25)$$

從(6.22)式以及(6.25)式中可以看出，擬合參數 $\beta_{Li}$ 以及 $\lambda_{Li}$ 均與儲存天數開根號有關，然而此結果也可以從文獻上得到驗證，從Dubarry[4]以及Käbitz[32]的研究結果中可以得知，儲存老化所造成的電池電容量損失與儲存天數的開根號有較高的相關性。

為了瞭解由(6.22)式與(6.25)式所得之 $\beta_{Li}$ 與 $\lambda_{Li}$ ，以及由分段點75次循環以前所得之平均 $\beta_{sei} = 0.000219$ 以及 $\lambda_{sei} = 0.129923$ 所建構之負反應通量 $J_{sei}$ 與 $J_{Li}$ 是否能夠描述，不同儲存時間與儲存溫度的電池，全充全放條件下電池電容量損失。因此將表6.1的儲存時間與儲存溫度，帶入方程式(6.22)及(6.25)即可獲得表6.2的 $\beta_{Li}$ 與 $\lambda_{Li}$ ， $\beta_{sei}$ 與 $\lambda_{sei}$ 值則為不同儲存時間與儲存溫度之平均值。



表 6.2 模擬所用之參數

| 儲存溫度 (K) | 儲存時間(DAY) | $\beta_{Li}$ | $\lambda_{Li}$ | $\beta_{sei}$ | $\lambda_{sei}$ |
|----------|-----------|--------------|----------------|---------------|-----------------|
| 298      | 0         | 0.000928     | 0.001673       |               |                 |
| 298      | 57        | 0.001056     | 0.001198       |               |                 |
| 298      | 107       | 0.001108     | 0.001202       |               |                 |
| 298      | 165       | 0.001156     | 0.001289       | 0.000219      | 0.129923        |
| 298      | 311       | 0.001255     | 0.001671       |               |                 |
| 277      | 165       | 0.001214     | 0.001168       |               |                 |
| 277      | 311       | 0.001346     | 0.000862       |               |                 |

將表 6.2 之數據帶入前述所推得之負反應通量，並在循環次數小於 75 次以前以 SEI 負反應通量模擬求解方程式 6.4 及 6.5，在循環次數大於 75 次後則以鋰金屬沉積之負反應通量模擬求解方程式 6.5 及 6.15，模擬所得之結果比較如圖 6.5 與圖 6.6 所示。

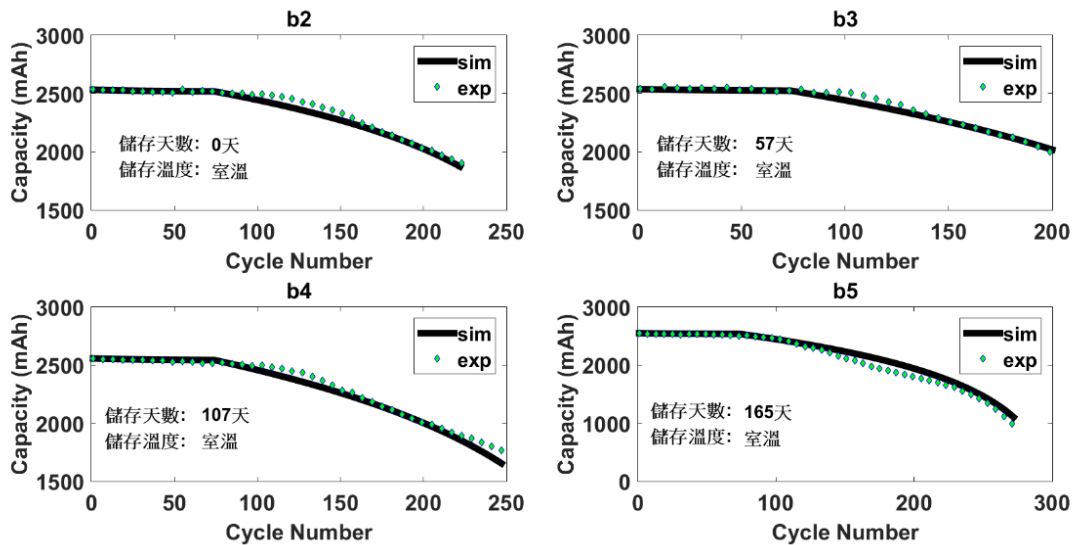


圖 6.5 電池編號 b2、b3、b4 及 b5 之負反應電流模擬結果與實驗結果之比較(圖中之綠色菱形點為實驗點，黑色實線為負反應通量模擬電容量損失所得之結果)

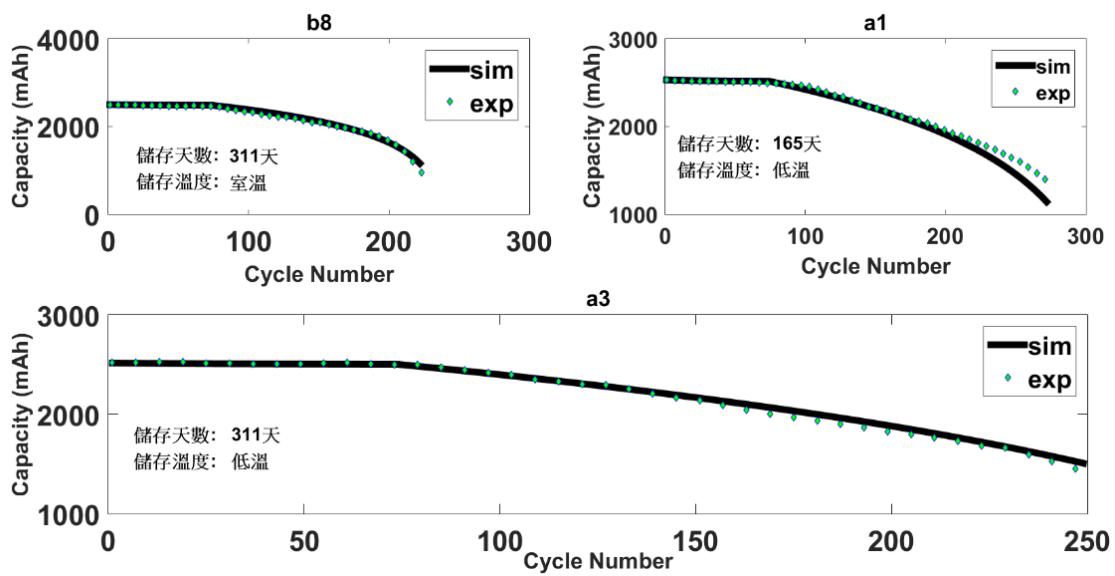


圖 6.6 電池編號 b8、a1 及 a3 之負反應電流模擬結果與實驗結果之比較(圖中之綠色菱形點為實驗點，黑色實線為負反應通量模擬電容量損失所得之結果)

從圖 6.5 及圖 6.6 中可以看出模擬結果與實驗結果相當吻合，因此代表此函數能夠描述 Samsung ICR18650-26j 的電池，經歷不同儲存溫度與儲存時間後，進行循環老化的電池老化情形。

## 第七章 鋰金屬沉積模型



從文獻上的實驗結果中可以看出，電池在充電過程中，有部分的鋰離子會在電極表面還原成鋰金屬，沉積於負極電極表面。而沉積於負極表面的鋰金屬在放電過程中，會有部分的鋰金屬氧化為鋰離子，變成可循環的鋰離子，但仍然有部分鋰金屬無法氧化為鋰離子。因此經過多次循環後鋰金屬會持續沉積，最後可能生成鋰枝晶影響電池安全性，且持續沉積的鋰金屬會使得電池內部可循環鋰減少，可循環鋰的減少將造成電容量的損失。

從第三章的文獻回顧中可以得知，目前模擬鋰金屬沉積的方法主要分為，相場法與電化學法，雖然電化學法的模擬相較於相場法而言較為粗糙，但電化學法所消耗的計算資源則明顯少於相場法。因此本章節從宏觀的角度透過文獻[16]上所提出之理論架構為基礎，透過電化學沉積模型以及移動網格法，試著以模擬的方式進行驗證，鋰金屬電池經過充放電過程後，會有鋰金屬的殘留。

### 7.1 鋰金屬沉積模擬理論架構

鋰金屬電池與鋰離子電池主要的差異為，充電時由於鋰離子電池負極多為鋰碳的化合物，因此電化學模型需考慮鋰原子嵌入嵌出負極的過程，以及鋰原子在負極活性材料顆粒中的擴散，且當負極過電位小於零時，鋰金屬才會沉積於電極顆粒表面。相反的鋰金屬電池由於負極本身為金屬，因此當電池充電時鋰離子就會還原成鋰金屬並在負極表面沉積，而當電池放電時沉積在表面的鋰金屬則還原為鋰離子，因此當電池充電時就會發生鋰金屬的沉積，且電化學模型不須考慮鋰原子嵌入嵌出過程以及鋰原子在材料顆粒中的擴散。

表 7.1 鋰金屬電池與鋰離子電池之比較表

|         | 鋰離子電池                                       | 鋰金屬電池                           |
|---------|---|---------------------------------|
| 負極化學反應  | $xLi^+ + 6C + xe^- \leftrightarrow Li_xC_6$ | $Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$ |
| 鋰金屬沉積條件 | 低溫充電、過充、大電流等                                | 正常充電時                           |
| 負極材料    | 多孔性材料                                       | 鋰金屬                             |

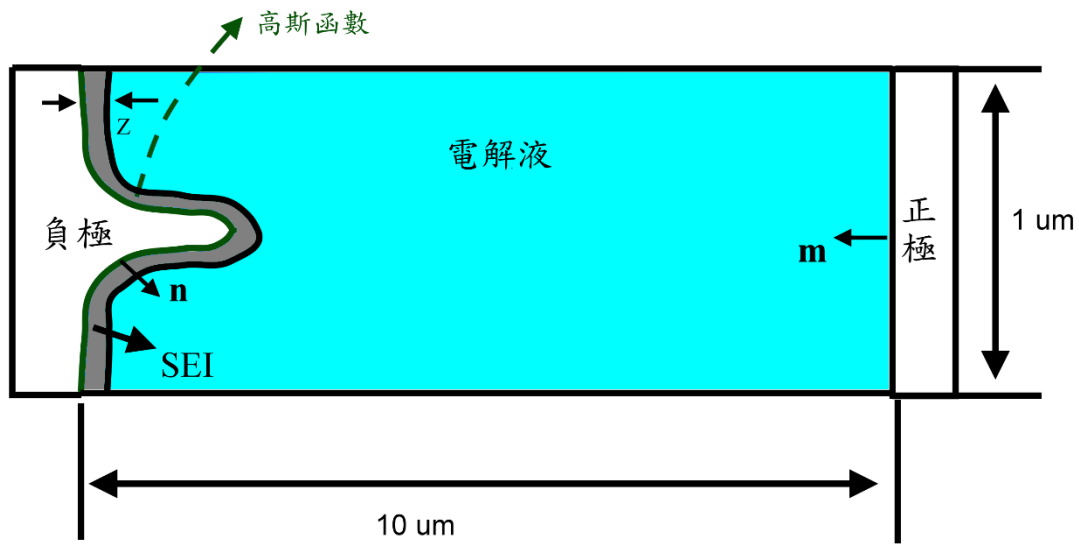


圖 7.1 鋰金屬沉積模擬幾何尺寸示意圖(圖中負極表面的凸起為以  $x = 5 \times 10^{-7}$  為中心， $y = (2 \times 10^{-7})e^{-(2x)^2}$  的高斯函數(其中  $x$  之值域為  $\pm 5$ )所繪製的圖形，此處之正極只作為提供鋰離子與接受鋰離子之處)

模擬所使用之電池正負極與電解液範圍大小如圖 7.1 所示，鋰金屬電池電解液中帶電離子的質量守恆條件，透過 Nernst-Planck 方程式進行描述且電解液中保持電中性因此可以將方程式表示為

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( -D_k \nabla C_k - \frac{z_k F D_k C_k}{RT} \nabla \phi_e + C_k v_k \right) \quad (7.1)$$

$$\sum_k z_k C_k = 0 \quad (7.2)$$

其中下標  $k$  代表陰離子或陽離子， $C$  為離子濃度， $z$  代表離子價電數， $D$  為電解液

擴散係數，R 為理想氣體常數，T 為電池溫度，F 為法拉第常數， $\phi_e$  代表電解液電位(V)， $\phi_s$  為鋰金屬負極電位(V)， $v$  為對流速度。方程式 7.1 中等號右邊第一項代表濃度梯度造成離子擴散的影響，第二項表示電位差造成離子移動的影響，第三項則代表對流造成離子的移動，然而因為電池幾何尺寸小，因此對流對於離子移動的影響，與前兩項相比極小可以忽略，並可將簡化後的離子質量守恆方程式改寫為

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( -D_k \nabla C_k - \frac{z_k F D_k C_k}{RT} \nabla \phi_e \right) \quad (7.3)$$

由於在負極與電解液交界面會有鋰離子氧化還原反應發生，所以在負極與電解液界面上會有氧化還原反應的鋰離子通量，而對於電解液中的陰離子而言則不參與反應因此陰離子在此界面上並無通量，所以可以將負極邊界所需之邊界條件表示為

$$\mathbf{P}_{Li} \cdot \mathbf{n} = \frac{j_t}{F} \quad (7.4)$$

$$\mathbf{P}_e \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (7.5)$$

$$\mathbf{P}_k = -D_k \nabla C_k - \frac{z_k F D_k C_k}{RT} \nabla \phi_e \quad (7.6)$$

其中下標 e 代表陰離子，下標 Li 代表鋰離子， $\mathbf{n}$  方向代表負極表面的法線方向， $j_t = j_{Li} + j_{sei}$  為總電流密度包含鋰金屬沉積的電流密度( $j_{Li}$ )，以及 SEI 膜生成的電流密度( $j_{sei}$ )，其中鋰金屬的沉積通量可以透過 Butler-Volmer 表示為

$$j_{Li} = \left( FK (C_{Li})^{1-\alpha} \right) \left( \exp \left( \frac{(1-\alpha) F \eta}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) \right) \quad (7.7)$$

其中等號右邊第一組括號代表交換電流密度，F 為法拉第常數，K 為鋰沉積速率係數，等號右邊第二組括號代表氧化與還原反應， $\eta$  過電位可以表示成

$$\eta = \phi_s - \phi_e - R_{sei} j_t - U_{eq} \quad (7.8)$$

其中  $\phi_s$  代表負極電位，又因為負極為鋰金屬因此  $\phi_s = 0$ ， $R_{sei}$  為 SEI 膜之阻抗可以表示為  $R_{sei} = r_{ses} z$ ，電導率( $r_{sei}$ )與 SEI 膜厚度(z)之乘積， $U_{eq}$  為負極平衡電位，



而此處之負極材料為鋰金屬因此為 0。

模型中正極為提供鋰離子與接收鋰離子之位置，因此在正極與電解液界面上不考慮氧化還原反應，所以可以將正極邊界之邊界條件表示為

$$\mathbf{P}_{\text{Li}} \cdot \mathbf{m} = \frac{I}{F} \quad (7.9)$$

$$\mathbf{P}_e \cdot \mathbf{m} = 0 \quad (7.10)$$

其中  $\mathbf{m}$  代表正電極表面的法線方向， $I$  代表外部施加的電流密度。

充電過程中 SEI 膜的生成與鋰金屬的沉積關係密不可分，因此將 SEI 膜的生成通量寫為

$$j_{\text{sei}} = -e^{-\lambda z} F k_{\text{sei}} C_{\text{EC}} \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{sei}} F (\phi_s - \phi_e - R_{\text{sei}} j_t)}{RT}\right) \quad (7.11)$$

其中  $z$  代表 SEI 膜的厚度， $\lambda$  為 SEI 膜形成的限制因子， $k_{\text{sei}}$  代表 SEI 反應速率係數， $C_{\text{EC}}$  表示 EC 電解液濃度， $\alpha_{\text{sei}}$  為 SEI 形成的電荷遷移數。

SEI 膜的生成速率可以表示為

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{\Omega_{\text{sei}}}{2F} j_{\text{sei}} - v_n \kappa z \quad (7.12)$$

其中  $\Omega_{\text{sei}}$  代表 SEI 膜的莫爾體積， $v_n$  代表負極表面的生長速率， $\kappa$  表示負極材料表面的曲率，等號右邊第一項表示因為電化學反應所造成的 SEI 膜生長，等號右邊第二項為考慮電極曲率造成鋰金屬沉積之關係。然而鋰金屬的沉積將會造成電極幾何的改變，電極的幾何與電場有著緊密的關係，且又因為鋰金屬的沉積與電場有密切的關係，所以需要將電化學與移動網格法做耦合，如圖 7.2 所示。透過電化學求解完濃度場及電場後，需透過移動網格法更新電極表面的幾何，再求解下一個時間步階的電化學。因此若模擬的電池幾何沒有隨著鋰金屬的沉積而改變，則模擬結果將可能會失準，所以負極表面因為鋰金屬沉積所導致的生長速率可以透過 7.12 式表示為

$$v_n = -\frac{\Omega_{\text{Li}}}{F} j_{\text{Li}} \quad (7.13)$$



其中下標  $n$  代表負極表面的法線方向如圖 7.1 所示， $\Omega_{Li}$  代表鋰金屬的莫爾體積，而正極表面的生長速度為

$$v_m = -\frac{\Omega_{Li} I}{F} \quad (7.14)$$

其中下標  $m$  表示正極表面的法線方向如圖 7.1 所示， $I$  為外部施加之電流密度

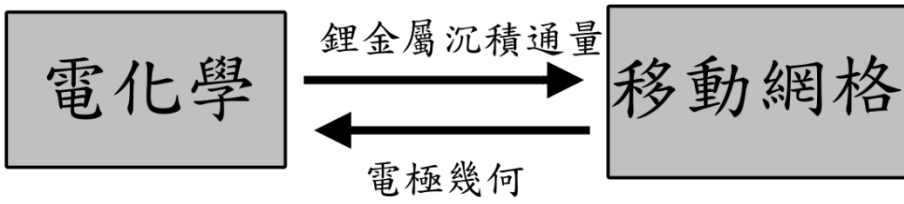


圖 7.2 電化學與移動網格交互作用示意圖

表 7.2 模擬參數表[16]

| 參數                         | 數值                     | 單位                              |
|----------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 溫度 $T$                     | 293.15                 | K                               |
| 初始電解液濃度 $C_{Li,0}$         | 1000                   | $mol / m^3$                     |
| 鋰離子擴散係數 $D_{Li}$           | $7.5 \times 10^{-11}$  | $m^2 / s$                       |
| 陰離子擴散係數 $D_-$              | $1.3 \times 10^{-10}$  | $m^2 / s$                       |
| 鋰離子沉積反應速率係數 $K$            | $6.1 \times 10^{-6}$   | $mol^{0.5} / (m^{0.5} \cdot s)$ |
| 鋰金屬沉積電荷遷移數 $\alpha$        | 0.5                    | 1                               |
| 鋰原子莫爾體積 $\Omega_{Li}$      | $1.3 \times 10^{-5}$   | $m^3 / mol$                     |
| SEI 莫爾體積 $\Omega_{sei}$    | $9.586 \times 10^{-5}$ | $m^3 / mol$                     |
| SEI 反應電荷遷移數 $\alpha_{sei}$ | 0.5                    | 1                               |
| 電解液 EC 濃度 $C_{EC}$         | 4541                   | $mol / m^3$                     |
| SEI 反應放大因子                 | $1.2 \times 10^7$      | $1 / m$                         |
| SEI 反應速率係數 $k_{sei}$       | $6 \times 10^{-10}$    | $m / s$                         |
| SEI 膜電導率                   | $2 \times 10^5$        | $\Omega \cdot m$                |



## 7.2 鋰金屬沉積模擬結果討論

將 7.1 節的理論以及表 7.1 的參數透過有限元素軟體 COMSOL，結合電化學以及移動網格法，模擬充電過程中鋰金屬負極電池其中圖 7.3 及 7.4 分別為初始網格大小以及負極凸起尖端放大之結果，因為負極幾何不均匀所造成的沉積，以及放電過程中部分鋰金屬氧化的結果。且因為 SEI 膜之生長主要在充電過程中，因此模型在充電過程中有加入 SEI 膜的生長通量求解，而在放電過程中因為不生成 SEI 膜，所以 SEI 膜的生長通量為 0。在正極處所施加的電流密度大小為  $10 \text{ A/m}^2$  時間持續 30 秒，並在 30 秒後將原本充電的電流改為  $-10 \text{ A/m}^2$  放電時間持續 30 秒，探討充放電循環後鋰金屬沉積情形為何。

從圖 7.5 及 7.7 中可以看出鋰金屬在負極尖端處有較大的沉積量，此結果之原因為電解液電位場接近負極處會受到幾何的影響，而有不均匀分布的情形。因此在此不均匀處會有較多鋰離子還原成鋰金屬沉積，所以從圖 7.5 中可以到在接近負極凸起處鋰離子濃度較低，且從圖 7.7 中可以看到電解液電流(圖 7.7 中之灰色箭頭)，在負極凸起之尖端有聚集之現象，因此鋰金屬容易在此處進行還原。

然而從圖 7.6 中可以看出在電池完成一次充放電循環時，負極表面凸起尖端會有鋰金屬的殘留而此種充放電循環後會有鋰金屬沉積的現象，與文獻上所觀察到之現象相符。從圖 7.6 中可以看到放電結束時鋰離子濃度在負極表面較大，其原因為鋰金屬氧化為鋰離子，且從圖 7.8 中可以看到放電時電解液電流方向為從負極到正極，然而在負極表面凸起處之電解液電流會從負極表面凸起處向外流動，導致原本充電時在負極尖端處有大量沉積的鋰金屬，在放電結束後還會殘留鋰金屬的沉積。



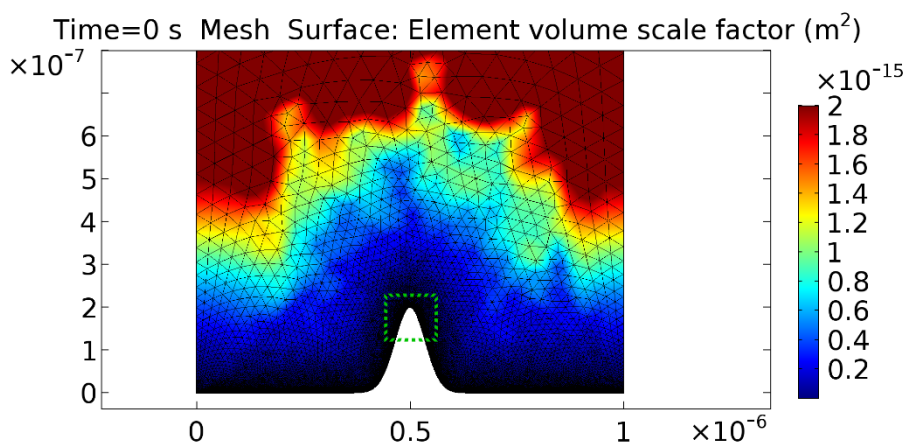
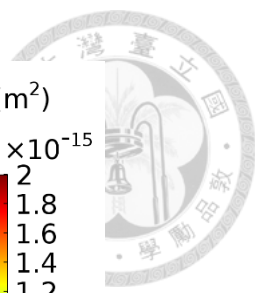


圖 7.3 計算初始網格大小分佈

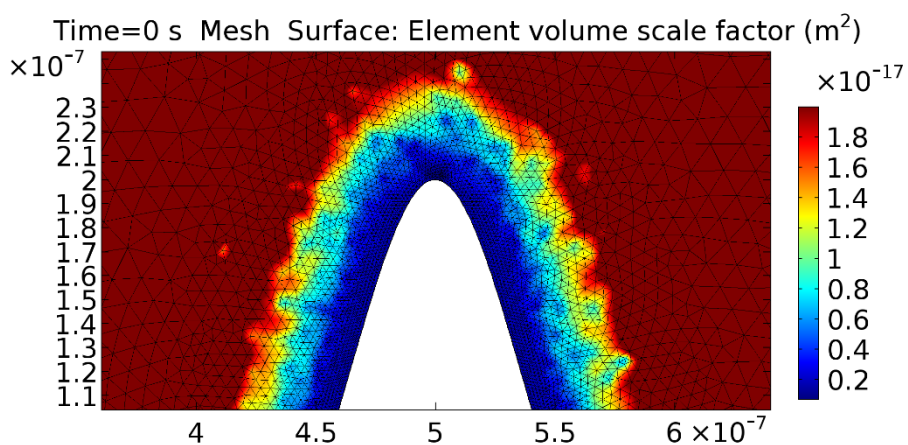


圖 7.4 計算初始網格大小分佈(放大負極尖端凸起處，圖 7.3 綠色虛線方框處)

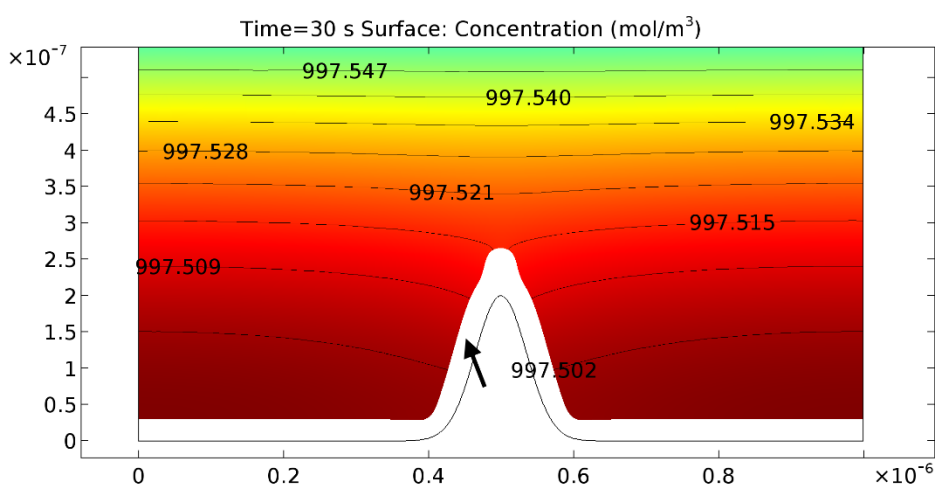


圖 7.5 充電 30 秒的鋰金屬沉積情形靠近負極之濃度場分布情形(黑色箭頭所指之區域為鋰金屬沉積)

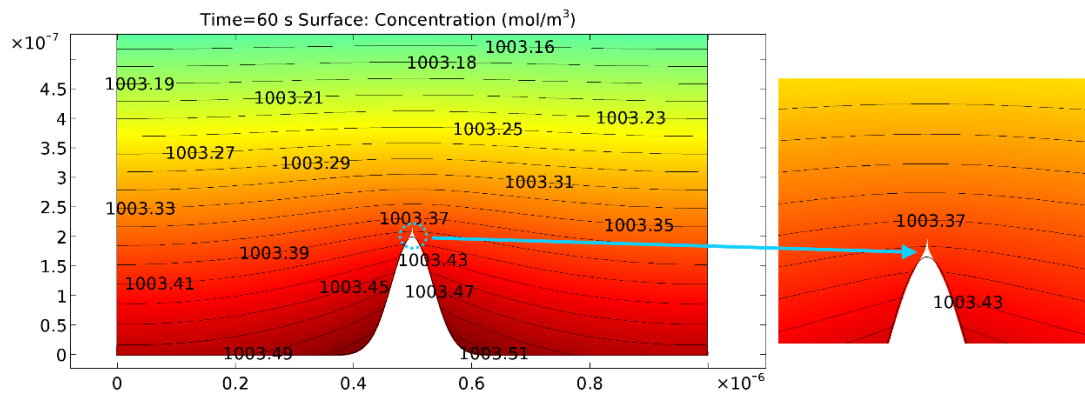


圖 7.6 經過一次充放電後的鋰金屬沉積情形靠近負極之濃度場分布情形

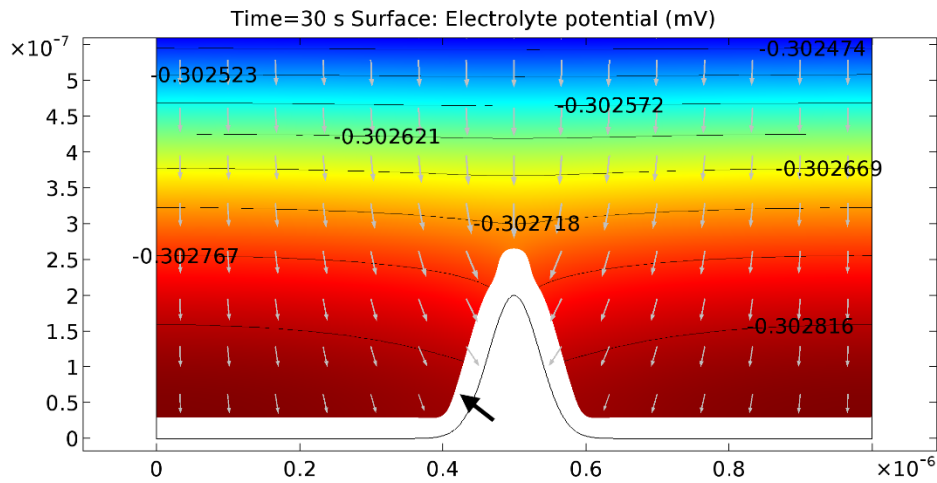


圖 7.7 充電 30 秒後電解液的電位分佈。(圖中灰色箭頭表示電解液電流方向，黑色箭所指之位置為充電 30 秒後鋰金屬的沉積)

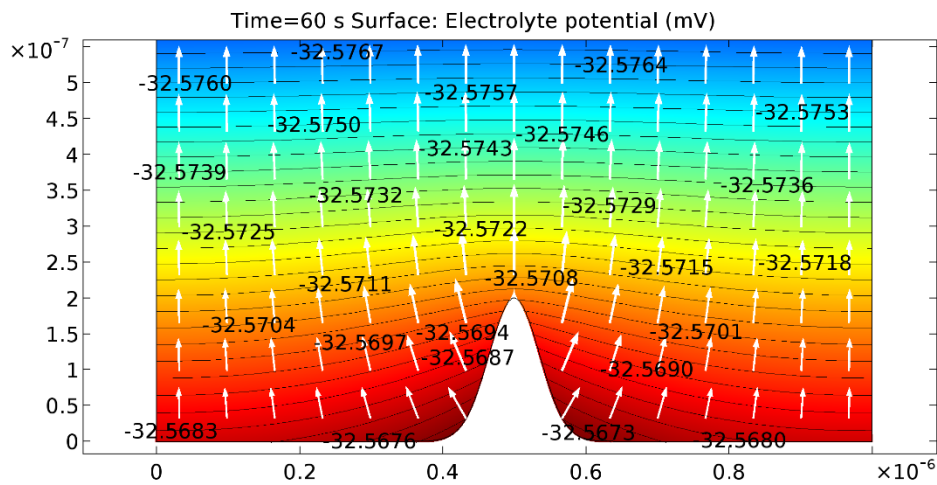


圖 7.8 充放電一次循環後電解液中的電位分佈。(圖中之白色箭號為第 60 秒放電)



時電解液電流方向)

為了瞭解初始給定的負極凸起幾何尺寸對於鋰金屬之沉積情形為何，所以調整負極凸起之高斯曲線為  $y = (2 \times 10^7)e^{-(1x)^2}$  (如圖 7.9 所示) 以及  $y = (2 \times 10^7)e^{-(5x)^2}$  (如圖 7.10 所示)，並模擬定電流  $10 A/m^2$  充電時間 60 秒之鋰金屬沉積情形。從圖 7.9 中可以發現較為平緩之凸起對於鋰金屬幾何之不規則沉積影響較小，相反的如圖 7.10 所示當凸起物較為陡峭時，鋰金屬於凸起物尖端之沉積較為明顯，且在負極凸起之底部鋰金屬沉積呈現凹陷的現象，然而此現象容易造成沉積於負極表面的鋰金屬脫落。

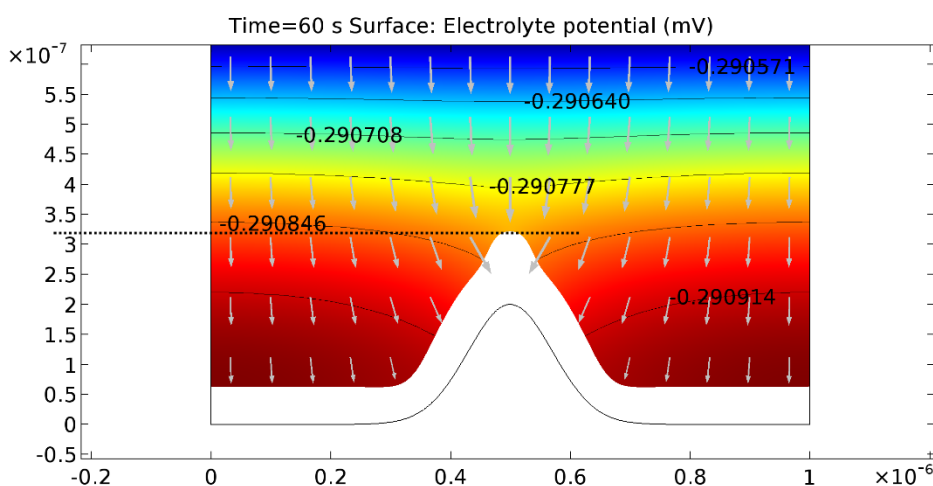


圖 7.9 負極凸起為  $y = (2 \times 10^7)e^{-(1x)^2}$  且用定電流充電 60 秒所得之鋰金屬沉積結果 (圖中之灰色箭號為充電時電解液電流之流向)

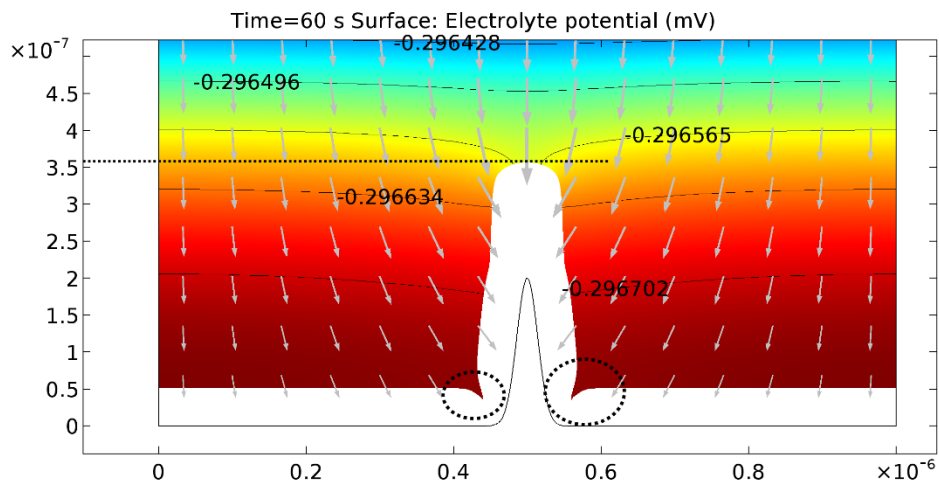
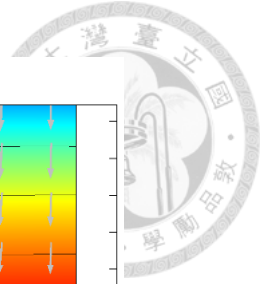


圖 7.10 負極凸起為  $y = (2 \times 10^7)e^{-(5x)^2}$  且用定電流充電 60 秒所得之鋰金屬沉積結果(圖中之灰色箭號為充電時電解液電流之流向)



## 第八章 結論與未來展望

鋰離子電池的儲存時間以及儲存溫度，對於電池後續的循環壽命有著相當程度的影響，因此瞭解儲存條件對於電池影響為何，將有助於電池供應商以及電池使用者減少電池因不恰當的儲存條件，而導致電池循環老化壽命減少。

從第五章及第六章的研究結果中可以了解儲存條件對於循環老化影響為何，以及電池儲存後循環壽命之變化情形，透過第七章鋰金屬沉積模型的討論，可以了解電池充放電循環過程中會有鋰金屬的沉積。本文各章節研究成果之結論整理於 8.1 節，並在 8.2 節中提出本研究之未來研究方向。

### 8.1 結論


#### 8.1.1 儲存影響循環老化實驗

##### ● 儲存對於電池循環老化壽命之影響

從第五章節的實驗結果圖 5.3 中可以得知，雖然不同的儲存時間用於實驗的電池數目只有一顆，但是當電池儲存於相同溫度下，不同儲存時間的電池均指出相同的結果為：電池的循環壽命將隨著電池的儲存時間增加而減少；而當儲存電池的時間相同，儲存於低溫的電池較儲存於溫度室溫的電池有較長的循環壽命。因此可以歸納出電池最好不要儲存，但如果電池需存放而長時間不使用，則需將電池放置於低溫環境較好，較不會影響電池的循環壽命。儲存時間影響老化機制的現象發生在 NMC 材料的電池相當明顯，而 NCA 材料的電池則較不明顯。

##### ● 電池老化機制

為了瞭解儲存過後之電池循環時電池老化機制為何，以及電池循環時的老化機制與儲存時間之關聯為何，因此透過非破壞性檢測電池老化機制的 ICA 法，經



由判斷電池充電或放電所得之  $dQdV$  與  $V$  圖中之峰值變化情形，推測電池的老化機制為何。結果顯示電池在循環過程中的老化機制主要受到可用鋰的損失、負極材料脫鋰損失以及正極材料脫鋰損失的老化機制所影響，然而若進一步探討老化機制與電池儲存時間之關聯性，可以發現儲存過後的鋰離子電池，在循環過程中老化機制中的可用鋰的損失以及正極活性材料脫鋰損失，會隨著儲存時間的增加而有加速老化的現象，且兩者老化機制的影響並不非其中一個主導，而是兩者均對於電池老化有相當的貢獻。且可以發現儲存在較低溫環境下的電池，老化機制加速的現象較不明顯，因此可以得知當電池儲存於低溫環境下，將有助於減緩後續循環老化過程中的可用鋰損失以及正極材料脫鋰損失的老化速率。

### 8.1.2 電池老化半經驗公式模型

為了得知不同儲存時間以及儲存溫度條件下的電池，循環壽命的損失情形為何，因此本研究透過將實驗結果循環次數與電容量的關係曲線，繪製於半對數座標上的方法，發現 Samsung ICR 18650-26j 的電池在室溫環境下進行全充全放循環實驗，不管儲存條件為室溫或低溫，也不管儲存時間為何，電池在 75 次循環過後開始有明顯的電容量加速損失，也就是電池開始進入老化後期，相反的電池循環次數 75 次以前為老化前中期。

將電容量的損失透過負反應通量對時間的積分進行描述，可以獲得不同儲存時間與儲存溫度下的負反應通量參數，將負反應通量與儲存時間以及儲存溫度做連結如式 6.22 及式 6.25，因此透過此關係式可以成功得知不同儲存時間以及儲存溫度，電池電容量的老化隨著循環次數的變化為何。所以若得知 Samsung ICR 18650-26j 電池的儲存時間即可透過本研究所建立的半經驗公式，得知室溫環境下電池全充全放的循環壽命為何。



### 8.1.3 鋰金屬沉積模型

透過鋰金屬的沉積模型中可以得知當鋰金屬經過一次相同的充放電電流及充放電時間循環後，可以看到在負極表面還會有鋰金屬沉積留下，且留在負極凸起物之尖端，而此結果與實驗中所得之結果相符，此結果顯示充放電過後並非所有沉積的鋰金屬均會氧化為離子。然而造成此現象之原因為充電時，電解液電流在負極凸起處會因為負極之幾何形狀，造成電解液電流在負極尖端處有聚集之現象，因此導致鋰金屬在負極尖端處有較大的沉積量。當充電過後進行放電時，由於電解液通量受到幾何形狀的影響，將導致鋰金屬於放電結束後沉積於凸起物尖端。

## 8.2 未來展望

### 8.2.1 儲存影響循環老化實驗

由於本實驗主要使用電池材料為 NMC 以及 NCA 的電池，將來若能夠將 LFP、LCO 等材料的電池進行實驗，則能夠確定儲存影響循環老化的現象對於不同材料的電池影響程度為何。且本實驗的 NCA 材料電池只有儲存過後 104 天與儲存前做比較，因此若能執行多顆儲存時間更久的 NCA 電池了解其循環壽命受到儲存時間之影響為何，或者能夠將 NCA 材料的電池循環至老化第三階段，觀察儲存過後的電池對於電池之循環老化影響為何，均是未來可以持續探討的方向。

本研究判斷電池循環老化的老化機制為透過非破壞性檢測的 ICA 法，但若能夠將循環過後的電池拆開，並透過儀器確定老化機制為何，將能對於本研究結果做更進一步的驗證。且因為本次實驗所使用的儲存溫度只有室溫以及低溫狀態兩種溫度，因此未來能夠將電池儲存於高溫狀態，並探討高溫儲存對於循環老化壽命的影響程度，以及透過其他方法確定高溫儲存對於電池的老化機制影響是否與室溫及低溫儲存相同。

從實驗結果中了解電池儲存過後會減少循環壽命的現象後，如何減少儲存對於循環壽命的影響將成為另一個重要課題，可以著手的方法主要可分為電池材料

的改良以及電池管理的改良，可能可以透過調整電池材料達到減少儲存條件對於循環壽命的影響，或者針對儲存過程中的電池定時進行小電流充放電，減少儲存時間以及透過小電流減少循環老化，但此方法尚須在未來進行驗正。

未來若研究完不同電池材料儲存條件對於循環老化程度的影響程度，將可以針對不同材料的電池制訂儲存的有效期限，以及電池儲存溫度的相關規範，以減少儲存對於循環老化的影響。

### 8.2.2 電池老化半經驗公式模型

由於用於建立電池老化半經驗公式的模型，所使用的數據只有低溫以及室溫兩種溫度，所以用於定義負反應電流各係數的公式只使用兩種儲存溫度，因此如果增加其他不同溫度則能增加不同儲存溫度對於循環老化壽命影響的準確度。


本研究所使用的半經驗公式描述電容損失的前提為只考慮可用鋰的損失，然而透過 ICA 方法所得到的老化機制包含活性材料的損失，因此未來可以將半經驗公式加入活性材料損失的通量進行修正，以接近實際情形。且本研究中判斷電池老化階段的方法為透過實驗結果判斷，但未來若能夠透過理論求出電池老化前中期以及老化後期之分界為何，勢必就能夠以更少的資料就能達到預測電池容量散失情形的目的，也能夠得知不同循環溫度下的分段點為何。

### 8.2.3 鋰金屬沉積模型

由於本文中所使用的鋰金屬沉積模型為考慮單一表面凸起所造成之鋰金屬沉積，所以能夠觀察出鋰金屬在尖端處有較大的沉積量，然而實際情形所產生的沉積應為不規則的樹枝狀結構如同文獻上相場法之模擬結果，所以未來若能將電化學方法與相場法做結合，就可以達到減少計算資源且又能達到模擬接近實際結果的目的。

本文中所使用的鋰金屬沉積模型只能定性上探討鋰金屬的沉積，較無法定量





上描述實際鋰金屬沉積的量，且實際上鋰枝晶之生長會受到 SEI 膜所造成應力的影響但此處並無討論，因此未來也能加入應力場探討多大的外力能夠抑制鋰金屬的沉積。且模型中之正極只當作鋰離子的來源與接收處，並不考慮正極所發生的氧化還原反應，因此未來可以加入正極的反應探索對於沉積之影響。

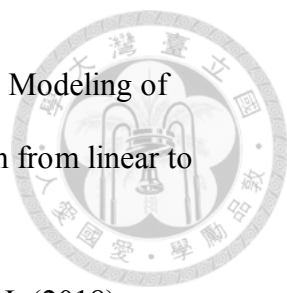
### 8.3 論文貢獻

本論文之主要貢獻為，對於文獻中所提及之電池儲存時間影響循環老化，進行深入探討，並從研究結果中發現當電池儲存在低溫環境下，儲存時間對循環老化壽命的影響較小。且透過  $dQdV$  圖可以了解儲存影響循環壽命主要原因為，可用鋰損失以及正極材料脫鋰損失，在循環過程中會隨著儲存時間的增加而加速老化機制，並透過半經驗公式成功描述儲存條件對於循環壽命之影響，且目前文獻上並無針對儲存條件對於循環壽命影響的關係以及相關老化機制之探討。

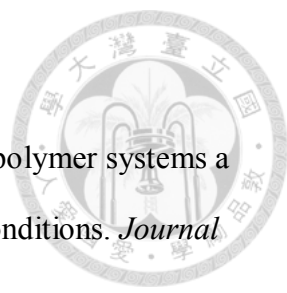
## 第九章 參考文獻




- [1] Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials today*, 18(5), 252-264.
- [2] 郭逸仁, 調控分支電流以延緩並聯鋰離子電池組老化的探討, 國立台灣大學工學院應用力學研究所碩士論文, 2018.
- [3] Keil, P., Schuster, S. F., Wilhelm, J., Travi, J., Hauser, A., Karl, R. C., & Jossen, A. (2016). Calendar aging of lithium-ion batteries I. Impact of the graphite anode on capacity fade. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(9), A1872-A1880.
- [4] Dubarry, M., Qin, N., & Brooker, P. (2018). Calendar aging of commercial Li-ion cells of different chemistries—A review. *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, 106-113.
- [5] Ashwin, T. R., Barai, A., Uddin, K., Somerville, L., McGordon, A., & Marco, J. (2018). Prediction of battery storage ageing and solid electrolyte interphase property estimation using an electrochemical model. *Journal of Power Sources*, 385, 141-147.
- [6] Waldmann, T., Hogg, B. I., & Wohlfahrt-Mehrens, M. (2018). Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells—A review. *Journal of Power Sources*, 384, 107-124.
- [7] Redondo-Iglesias, E., Venet, P., & Pelissier, S. (2018). Calendar and cycling ageing combination of batteries in electric vehicles. *Microelectronics Reliability*, 88, 1212-1215.
- [8] Birkel, C. R., Roberts, M. R., McTurk, E., Bruce, P. G., & Howey, D. A. (2017). Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 341, 373-386.

- 
- [9] Yang, X. G., Leng, Y., Zhang, G., Ge, S., & Wang, C. Y. (2017). Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging. *Journal of Power Sources*, 360, 28-40.
- [10] Ren, D., Smith, K., Guo, D., Han, X., Feng, X., Lu, L., ... & Li, J. (2018). Investigation of lithium plating-stripping process in Li-ion batteries at low temperature using an electrochemical model. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(10), A2167-A2178.
- [11] Ge, H., Aoki, T., Ikeda, N., Suga, S., Isobe, T., Li, Z., ... & Zhang, J. (2017). Investigating lithium plating in lithium-ion batteries at low temperatures using electrochemical model with NMR assisted parameterization. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6), A1050-A1060.
- [12] Perkins, R. D., Randall, A. V., Zhang, X., & Plett, G. L. (2012). Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge. *Journal of Power Sources*, 209, 318-325.
- [13] Yang, X. G., Ge, S., Liu, T., Leng, Y., & Wang, C. Y. (2018). A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 395, 251-261.
- [14] von Lüders, C., Keil, J., Webersberger, M., & Jossen, A. (2019). Modeling of lithium plating and lithium stripping in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 414, 41-47.
- [15] Legrand, N., Knosp, B., Desprez, P., Lopicque, F., & Raël, S. (2014). Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling. *Journal of Power Sources*, 245, 208-216.
- [16] Liu, G., & Lu, W. (2017). A model of concurrent lithium dendrite growth, SEI growth, SEI penetration and regrowth. *Journal of The Electrochemical Society*,

164(9), A1826-A1833.

- 
- [17] Monroe, C., & Newman, J. (2003). Dendrite growth in lithium/polymer systems a propagation model for liquid electrolytes under galvanostatic conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(10), A1377-A1384.
- [18] Akolkar, R. (2013). Mathematical model of the dendritic growth during lithium electrodeposition. *Journal of Power Sources*, 232, 23-28.
- [19] Akolkar, R. (2014). Modeling dendrite growth during lithium electrodeposition at sub-ambient temperature. *Journal of Power Sources*, 246, 84-89.
- [20] Jana, A., Ely, D. R., & García, R. E. (2015). Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries. *Journal of Power Sources*, 275, 912-921.
- [21] Chen, L., Zhang, H. W., Liang, L. Y., Liu, Z., Qi, Y., Lu, P., ... & Chen, L. Q. (2015). Modulation of dendritic patterns during electrodeposition: A nonlinear phase-field model. *Journal of Power Sources*, 300, 376-385.
- [22] Yurkiy, V., Foroozan, T., Ramasubramanian, A., Shahbazian-Yassar, R., & Mashayek, F. (2018). Phase-field modeling of solid electrolyte interface (SEI) influence on Li dendritic behavior. *Electrochimica Acta*, 265, 609-619.
- [23] Hong, Z., & Viswanathan, V. (2018). Phase-Field Simulations of lithium dendrite growth with open-source software. *ACS Energy Letters*, 3(7), 1737-1743.
- [24] Mehdi, B. L., Qian, J., Nasybulin, E., Park, C., Welch, D. A., Faller, R., ... & Evans, J. E. (2015). Observation and quantification of nanoscale processes in lithium batteries by operando electrochemical (S) TEM. *Nano letters*, 15(3), 2168-2173.
- [25] Rong, G., Zhang, X., Zhao, W., Qiu, Y., Liu, M., Ye, F., ... & Duan, W. (2017). Liquid-Phase Electrochemical Scanning Electron Microscopy for In Situ Investigation of Lithium Dendrite Growth and Dissolution. *Advanced Materials*,

- 
- 29(13), 1606187.
- [26] Li, N. W., Shi, Y., Yin, Y. X., Zeng, X. X., Li, J. Y., Li, C. J., ... & Guo, Y. G. (2018). A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes. *Angewandte Chemie International Edition*, 57(6), 1505-1509.
- [27] Newman, J., & Tiedemann, W. (1975). Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*, 21(1), 25-41.
- [28] Dubarry, M., Truchot, C., & Liaw, B. Y. (2012). Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. *Journal of power sources*, 219, 204-216.
- [29] Anseán, D., García, V. M., González, M., Blanco-Viejo, C., Viera, J. C., Pulido, Y. F., & Sánchez, L. (2019). Lithium-ion battery degradation indicators via incremental capacity analysis. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 55(3), 2992-3002.
- [30] Dubarry, M., Devie, A., & Liaw, B. Y. (2014). The value of battery diagnostics and prognostics. *J. Energy Power Sources*, 1(5), 242-249.
- [31] Li, J. F., Lin, C. H., & Chen, K. C. (2018). Cycle Life Prediction of Aged Lithium-Ion Batteries from the Fading Trajectory of a Four-Parameter Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(16), A3634-A3641.
- [32] Käbitz, S., Gerschler, J. B., Ecker, M., Yurdagel, Y., Emmermacher, B., André, D., ... & Sauer, D. U. (2013). Cycle and calendar life study of a graphite|LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization. *Journal of Power Sources*, 239, 572-583.