鋰電池的最佳充電策略

陳柏端 專案助理研究員
臺灣大學凝態科學研究中心

綠色能源儲存及電動車

- 近年來，對於可持續能源及便攜式設備面臨的**全球化挑戰**，能源儲存技術至關重要
- 鋰電池是目前發展完善電池之一

各種電池的比較

用於生活/企業節能

用於車輛運輸

電池老化

- 限制這些科技的主要問題之一就是電池老化
- 電池老化會限制其性能，並且在電池的整個使用壽命中都會受到影響，無論電池是否使用，這是實際使用過程的主要缺點

固體電解質介面膜 (SEI) 形成

固體電解質界面膜 (SEI)，產生在電極材料和電解質的界面

SEI主要的目的是為了保護電極

然而，在充電/放電過程中持續產生的SEI，卻是鋰電池主要的老化方式

An et al, Carbon 105 (2016) 52-76.

電池老化造成的工業問題

範例：

特斯拉顧客最主要考量的議題：
電池的循環壽命如何？

蘋果電池門事件：iOS軟體讓舊型iPhone效能降低，造成全球大量果粉的不滿

避免電池老化的可行方案：
有些學者認為適當的充電策略可能延長電池循環壽命

充電方式

恆定電壓

- 向電池持續注入能量會造成有害化學反應，進而損害電池
- 在化學品充電過程中，留下靜置時間可能是必須的

脈衝充電

- 在脈衝充電過程中，脈衝間的短暫靜置時間使化學作用趨於穩定
- 這使化學反應能夠跟上電能輸入的速度

反向脈衝充電

- 在充電靜置期間施加非常短的放電脈衝
- 反向脈衝充電方式應該可減少不必要的化學反應

假定：
提供一個外部電源足以供應鋰離子擴散所需的能源是最有效率的策略，且較不容易刺激電池內部的化學物質

SEI產生來自於**$LiOCO_2C_2H_4$自由基的形成**，藉由獲取過量的電子並破壞C_E–O_1鍵

鋰電池主要的老化問題

充電過程中的**放電步驟**可以**逆轉**$LiOCO_2C_2H_4$自由基形成的反應

SEI 形成

普遍認為方程(c3)和方程(c4)的電池老化是不可逆的反應，但方程(c1)和方程(c2)可以是可逆的反應

$$EC + Li^+ \leftrightarrow (EC)Li^+ \qquad (c1)$$

$$(EC)Li^+ + e^- \leftrightarrow LiCH_2CH_2OCO_2\cdot \qquad (c2)$$

$$\vdots$$

$$\cdots \rightarrow \cdots + LiCO_3^{2-} + C_2H_2 \qquad (c3)$$

$$\text{or } \cdots \rightarrow \cdots + \text{polymization} \qquad (c4)$$

逆轉EC還原反應

Ts
0.00(7)
Ts
0.00(9)
0.00(8)
0
-0.05
Relative energy (eV)
0.01
0.00
-0.01
-0.02
-0.03
-0.04
-0.05
-0.06
Reaction coordinate
Li
+
O
C
O1
-
H
CE
discharging
+

調節充電過程中鋰離子遷移的能量

延長循環壽命

1500
1450
1400
1350
1300
1250
1200
1150
Capacity (mAh)
0
100
200
300
400
500
600
Charging cycle number
~95% SOH
~80% SOH
CC-CV
Composite sinusoidal waveform

回收18650 BS電池的總結

大電流充電/放電
(用5 A測量)

使用電動汽車進行模擬測試

小電流充電/放電
(用725 mA測量)

使用3C產品進行模擬測試

電池編號	By traditional method		By the moderate charging		Improvement	
	Charging time	Cell capacity (SOH)	Charging time	Cell capacity (SOH)	Reviving	Saving charging time
1	49 min	938.14 mAh (64.7%)	24 min	1209.14 mAh (83.4%)	18.7 %	25 min
2	27 min	609.15 mAh (42.0%)	25 min	740.38 mAh (51.1%)	9.1 %	2 min
3	33 min	1245.68 mAh (85.9%)	23 min	1285.44 mAh (88.7%)	2.8 %	10 min
4	49 min	1143.22 mAh (78.8)	25 min	1282.99 mAh (88.5%)	9.7 %	24 min
	Charging time	Cell capacity	Charging time	Cell capacity (SOH)	Reviving	Saving charging time
1	103 min	1135.89 mAh (78.3%)	28 min	1269.57 mAh (87.6%)	9.3 %	75 min
2	79 min	794.09 mAh (54.7%)	25 min	869.78 mAh (59.9%)	5.2 %	54 min
3	95 min	1251.87 mAh (86.3%)	22 min	1349.53 mAh (93.1%)	6.8 %	73 min
4	103 min	1287.89 mAh (88.8%)	27 min	1350.14 mAh (93.1%)	4.3 %	76 min

SOH：健康狀態，100% 電池容量為1450mAh。傳統方式是指常用的CC-CV充電方式。

1300
1200
1100
1000
900
放電容量 (mAh)
89.7
82.8
75.9
69.0
62.1
健康狀態 (%)
Ps#3
Ps#2
Ps#1
0
1
2
3
4
5
正弦波形充電後的周期

8800
8400
8000
7600
7200
容量 (mAh)
88.0
84.0
80.0
76.0
72.0
健康狀態 (%)
Ph#3
Ph#2
Ph#1
0
1
2
3
4
5
正弦波形充電後的周期

iPhone電池

使用軟包鋰聚合物電池(Iphone電池)亦有活化之效果，可活化約20%。

電池規格	
充電電壓	4.35 V
工作電壓	3.82 V
放電截止電壓	2.7 V
額定電容量	1715 mAh

新頭殼newtalk | 張嘉哲 綜合報導發布 2019.01.15
iPhone「電池門」事件虧大了！蘋果去年共換掉1100萬顆電池

如何表徵複合正弦波形的影響?

無損測量–電化學阻抗譜

CC-CV
Zim (ohms)
Zre (ohms)
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
New
100 cycles
200 cycles
300 cycles
400 cycles
500 cycles
600 cycles

composite
waveform
Zim (ohms)
Zre (ohms)
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
New
100 cycles
200 cycles
300 cycles
400 cycles
500 cycles
600 cycles

Composite sinusoidal waveform							
	New	**100**	**200**	**300**	**400**	**500**	**600**
R_{Ω} (mΩ)	45.66	46.89	47.59	47.59	47.72	48.05	48.38
R_{SEI} (mΩ)	3.63	3.51	3.48	3.55	3.62	3.64	3.71
R_{CT} (mΩ)	5.30	6.44	6.61	6.99	7.05	7.36	7.62
CC-CV							
	New	**100**	**200**	**300**	**400**	**500**	**600**
R_{Ω} (mΩ)	45.11	46.71	46.61	46.99	47.46	47.50	50.50
R_{SEI} (mΩ)	3.31	3.91	3.49	3.56	3.67	3.81	4.25
R_{CT} (mΩ)	4.77	6.81	6.35	6.53	7.44	7.51	7.93

循環伏安法

Composite sinusoidal waveform							
	New	**100**	**200**	**300**	**400**	**500**	**600**
I_{PA} (A)	0.41001	0.40074	0.37437	0.35026	0.32934	0.32934	0.3164
I_{PC} (A)	0.45245	0.3784	0.35271	0.33492	0.29892	0.30119	0.30119
CC-CV							
	New	**100**	**200**	**300**	**400**	**500**	**600**
I_{PA} (A)	0.4552	0.43859	0.39228	0.35014	0.33795	0.30959	0.22978
I_{PC} (A)	0.45245	0.41289	0.37001	0.33462	0.30198	0.30149	0.23126

損壞的電池及相片

(a)

複合波充電法

(b)

CC-CV

掃描式電子顯微鏡 (SEM)

Raman拉曼光譜

由於G波段產生自石墨結構的E2g模式，因此計算了D-（ID/IG)和2D波段與G波段（I2D/IG）的強度比，以評估石墨電極在不同的充電條件下其缺點和堆疊順序

Raman拉曼光譜

根據ID/IG，CCCV顯著降低了石墨電極的質量，正弦波顯示出中等程度的電極降解。來自多個來源的數據已經定義出與2D波段相關的石墨層堆疊順序。並且堆疊順序與鋰離子在石墨層中的嵌入緊密相關。從I2D/IG觀察到驚人結果顯示，與CCCV相比，正弦充電方法可以抑制插層。

New battery

Sine

CC-CV

結論

» 調節充電過程中鋰離子的能量是由DFT計算決定。

» 調節的能量來源可以是外部的電源。

» 使用這種充電策略是**非常簡單**且**低成本**的方式，可以讓：
鋰離子電池恢復活力；
延長循環壽命；
降低內部阻抗；
降低電池溫度

電池系統之應用

不斷電系統
儲能櫃
Energy storage
Power grid
Transportation
電動船
車輛
電動機車
電動車輛
大型機具
家庭電網
綠色能源電網

+
-
+
Ps#3
Ps#2
Ps#1
1300
1200
1100
1000
900
Capacity (mAh)
89.7
82.8
75.9
69.0
62.1
State of health (%)
0
1
2
3
4
5
Cycles after sinusoidal waveform charging

謝謝您的聆聽

附錄

◆方法

» 藉由SEI和石墨遷移的鋰離子其第一原理計算公式是使用VASP代碼。

» 採用具有Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）交換相關函數的廣義梯度近似（GGA）來計算交換和相關能量。

» 我們考慮了凡得瓦爾力（vdw）的影響，這在石墨的嵌入中很重要。

» 平面波的動能截止設置為400.0 eV。

» 電子自洽迴路的收斂標准設置為10^{-5} eV。

» 使所有原子鬆弛，直到Hellmann-Feynman力小於0.01 eV /Å 。

» 進行了Gamma-point Brillouin zone採樣。

» 使用微彈性帶（cNEB）方法確定反應勢壘。

charging
e-
cathode
anode
① Li+ →
cathode material
+
electrolyte;
separator
② Li+
SEI
→
③ Li+ →
graphite
SE
I
④
Li+
e-
-

文獻探討

鋰離子電池的正極材料：

層狀金屬氧化物，尖晶石，磷酸鹽，

矽酸鹽及氟硫酸鹽

鋰離子在物質中擴散的機制和能量已經有完善的研究。

M. Saiful Islam et al, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 185.

文獻探討

M. Saiful Islam et al, Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 185.

$LiNi_xMn_yCo_zO_2$
~ 0.2–0.6 eV

$Li_xMn_{2-x}O_4$
~ 0.2–0.4 eV

Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni)
~ 0.1–0.2 eV

層狀金屬氧化物

尖晶石氧化物

橄欖石磷酸鹽

Li_2FeSiO_4
~ 0.9–1.0 eV

Li_2MnSiO_4
~ 0.9–1.7 eV

矽酸鹽

$LiFeSO_4F$
~ 0.4 eV

鈣鈦礦型氟代硫酸鹽

最常見的電解質碳酸亞乙酯(EC)

分隔物可以是聚合物薄膜或天然物質(橡膠、石綿、木材)

這裡的物質與鋰離子沒有化學交互反應。
我們可以假設擴散只消耗了極少的能量。

charging
e-
cathode
anode
+
-
① Li+ →
cathode material
electrolyte;
separator
② Li+ →
SEI
SE
I
③ Li+ →
graphite

Insolubility:

Porous Dense

$[CH_2OCO_2Li]_2 < LiOCO_2CH_3 < LiOH < LiOCO_2C_2H_5 < LiOCH_3 < LiF < [LiCO_2]_2 < Li_2CO_3 < Li_2O$

SEI產生來自於 **LiOCO2C2H4 自由基**的形成，藉由獲取過量的電子並破壞CE–O1鍵

文獻探討

透過分離機制產生的擴散可以維持較高O配位，而非在Li_2CO_3晶格中的空間直接跳躍。
擴散的能量大致在0.7 ~1.3 eV.

S. Shi et al, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15476−15487

因為SEI具有複雜的結構，有許多種類的擴散機制。
我們建議讓鋰離子嵌入石墨層可以透過「**交換**」的機制。

Relative energy (eV)
2
1
0
Li-EC in Electrolyte
SEI
graphene
0.76 eV
0.71 eV
electrolyte
SEI
excess Li on EC
excess Li into graphite
Li diffusion
Li exchange

charging
e-
cathode
anode
+
-
① Li+ →
cathode material
electrolyte;
separator
② Li+ →
SEI
SE
I
③ Li+ →
graphite

b
a

c
a

Theoretical estimations.

單鋰遷移的活化能量大致為0.4-0.5 eV.

P. Ganesh et al, JCTC 10 (12) (2014), pp. 5318−5323.