

鋰離子與鈉離子電池充放電測試與特性比較

李誥晉、黃振康

國立台灣大學生物機電工程學系

摘要

為了確保電池在使用的過程中能夠符合使用者的需求，安全高效率地儲存能量、釋放能量，必須要無時無刻地對電池的狀態進行評估，確保電池不會過度充電、過度放電，如此一來才可以最佳化電池的使用、確保電池的壽命符合預期。然而電池內部的反應極為複雜，在進行各式充放電的過程中，電池的狀態會隨著種類、健康度的不同而有著許多變化，大幅增加了估測電池狀態的難度，這些內部的變化也常會反映在輸出電壓、電流、溫升等指標，因此要進行較為全面的分析前必須不斷地對電池進行各式性能測試，持續累積並觀察各項數據的變化。本研究針對數種鋰離子電池、鈉離子電池電芯與電池組進行了充放電測試，並以各項指標探討各種電池的特性，所得結果可供後續選用電池參考，加速各式農機電動化的進程。

關鍵詞：鋰離子電池、鈉離子電池、充放電測試

緒論

隨著各項技術的發展，市面上常有許多相同規格、不同種類的電池供使用者選擇，此時除了考慮成本之外，更需要在各種應用中選擇合適的電池種類，才可以在符合需求的同時降低安全上的風險。現今鋰離子電池已逐漸成為市場的主流，常見的鋰離子電池(以下簡稱為鋰電池)依照正負極材料的不同可以分為鋰三元(NCM 或 NCA)、磷酸鋰鐵(LFP)、鈦酸鋰(LTO)等類，各類電池的儲電能力、功率輸出等級大多呈現有無法兼顧的情況，想要提高儲電能力常常就需要犧牲輸出功率，反之亦然，故可將鋰電池再更細分為能量型電池和動力型電池。能量型電池需要提供長時間的能量輸出，具有較高的能量密度，動力型電池則是需要短時間內提供高功率，放電時可以輸出較大的電流倍率(C-rate)，內阻也會較能量型電池低。

鋰三元電池具有較高的能量密度，製造時可調整正極材料的比例改變其容量、熱穩定性和充放電時可接受的 C-rate，因而可做為能量型電池或動力型電池。由於重量方面的優勢，早期各家電動車廠大多都是使用鋰三元電池，然而其熱穩定性、循環壽命都比 LFP 差，在安全性的方面有較高的疑慮。LFP 能量密度較低、可承受較大 C-rate 的電流，大多做為動力型電池或儲能電池。LFP 與鋰三元相比除了具有安全及壽命上的優勢，其成本也較低，近年來

市佔率有逐漸增加的趨勢。LTO 則是具有較為穩固的負極結構，具有較高的安全性，不僅可以使用較大 C-rate 的電流進行充放電，壽命也高於其他兩種以石墨做為負極的鋰電池，但能量密度卻遠低於 LFP 和鋰三元電池，故較適合做為動力型電池或儲能電池。

相較於研發已十分成熟的鋰電池，鈉離子電池（以下簡稱為鈉電池）的開發仍處於相當早期的階段，鈉電池和鋰電池具有相似的運作原理，同樣是透過離子在正負極之間的移動來進行充電和放電，與鋰電池相比具有高安全性、成本較低、較為環保的優勢，且開發、生產的過程可以直接使用研製鋰電池時累積的各項技術，更快達到商品化的目標，因此鈉電池普遍被認為極具發展性，可望在近年內取代掉一部份的鋰電池，降低對於鋰金屬的需求。相較於以發展多年的鋰電池，鈉電池的研發仍處於尚未成熟的階段，目前市售的產品大多還沒有完全發揮鈉電池的潛力，能量密度、壽命、各項性能指標普遍仍低於鋰電池，未來在製程、原料優化之後應可在各個方面有明顯的提升。各種鋰電池和鈉電池的質量密度、體積密度如圖 1 所示(Hasa et al., 2021)：

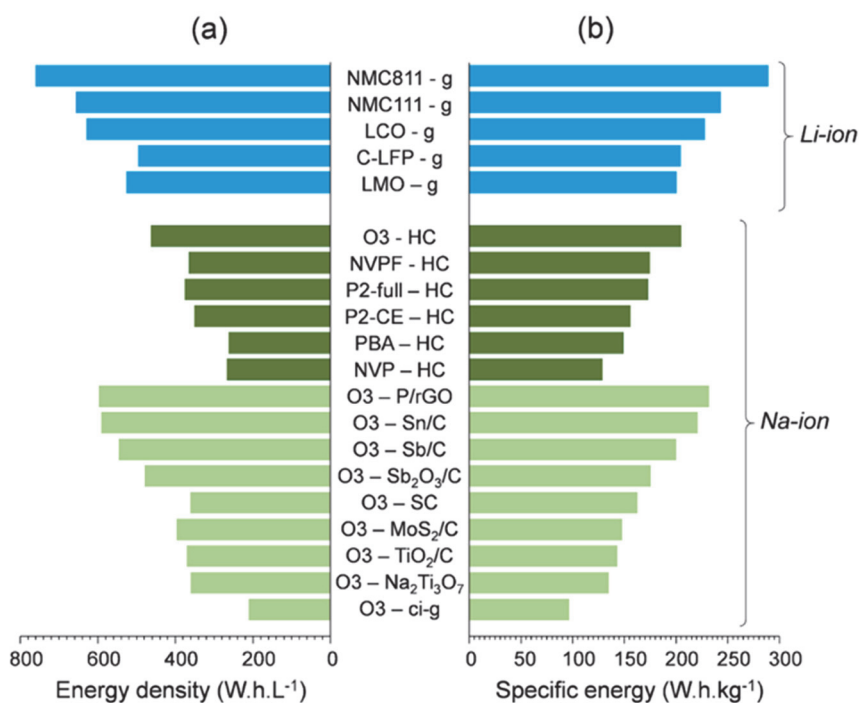


圖 1、各種鋰電池和鈉電池的能量密度比較

材料與方法

充電方式會對電池的性能產生很大的影響，在選擇充電模式的時候必須同時考慮電池種類、充電時間、充電模式、是否需要持續充電至 SOC = 100 %、要以多大的電流進行充電(C-rate)、充電時所造成的溫升會不會過高等等，必須在使用者需求與各項限制之下權衡，盡量

減小充電時電池的負荷，以延長電池的使用年限。Lin et al. (2019)整理了各種充電方法，傳統的電池充電方法定電流充電法(CC)、定電壓充電法(CV)和將兩者結合的定電流-定電壓充電法(CC-CV)。CC 充電法需要在整個充電過程中將充電電流維持定值，透過對於電流的限制可以避免充電初期充電電流過大的問題，對於電流值的決定方法也十分容易，只須考慮到電池的容量、該類電池可接受的最大充電電流和充電時間，當電池充入指定的電量時即代表充電結束。CC 充電法雖易於實行，許多研究卻指出鋰電池在各個 SOC 區間時可接受的電流大小並不相同，因此若在整個充電過程中都是以相同大小的電流為電池充電，電池內部可能更容易發生如鍍鋰(鋰離子還原成鋰金屬而鍍在石墨上)、電極板上活性物質脫落等不良反應，進而導致電池容量損失、影響電池壽命 (Wassiliadis et al., 2021)。CV 充電法則是使充電電壓在整個充電過程中維持定值，電流會隨著電池端電壓的上升而逐漸下降，當電池端電壓達到預設的值時即代表充電結束。CV 充電法的缺點為在充電初期若不加上其他限制，因大壓差而產生的大電流可能會超出電池的負荷，導致電池內部晶格隨著溫度上升而崩塌，嚴重的危害到電池的壽命。

由於 CC 和 CV 具有上述的缺點，目前最為常見的充電方法為將兩種方法合在一起的定電流-定電壓(CC-CV)充電法。CC-CV 充電法有簡單、適用於各種電池等優點，因而廣泛的被各家電池廠列為標準充電方法，CC-CV 充電法的第一階段為以固定的電流 I_{cha} 為電池充電，至電池端電壓達切換電壓 V_{sw} 後進入第二階段，改以固定的電壓對電池進行充電，最後為了保護電池、防止電池過度充電，在充電電流降低至預設的值 I_{EOC} 時視為充電完成，各家廠商也大多都會在電池的規格書中列出標準充電時上述的 I_{cha} 、 V_{sw} 、 I_{EOC} 供使用者參考，整個充電過程如圖 2 所示：

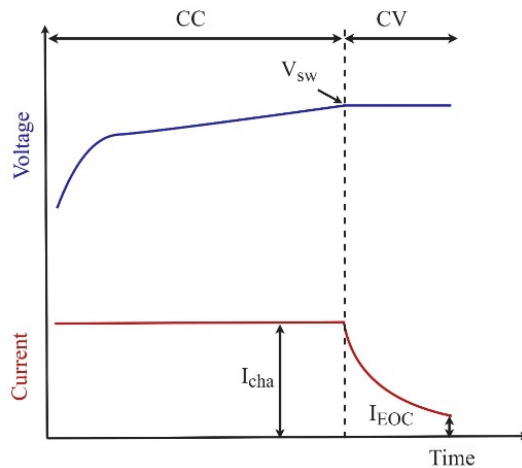


圖 2、定電壓-定電流充電法(CC-CV)

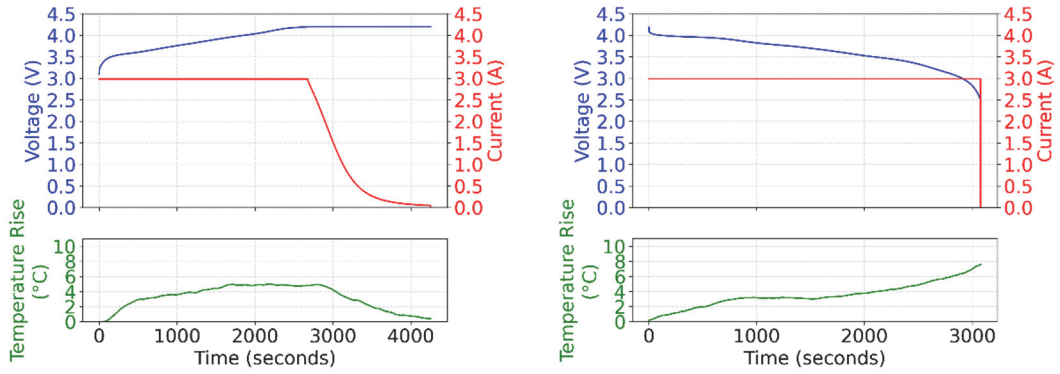
為了使不同電池的測試結果可互相比較，進行充放電測試時需固定充放電方法、各項實驗參數及測試之間的時間，本研究的電芯測試會先以 CC-CV 充電法為電池充電，充電過程中 CC 階段的電流值皆為 1 C。充電完成靜置一小時、待內部化學反應穩定後進行 1 C 定電流放電測試，各類電芯的充電電壓 V_{sw} 和截止電壓則是依廠商提供的規格書而定。測試完成後得到該類電芯充放電時的電壓、電流、溫升曲線。

電池組的充放電測試則是因儀器輸出限制和欲探討的方向不同而有些微的不同。在大多數的應用中為了使裝置能夠正常運作，廠商多會規範最低的功率值為何，因此藉由定功率測試可以讓使用者大致估算出運作時間的下限。本研究測試電池組時同樣先以 CC-CV 充電法為電池組充電，充電過程中 CC 階段的電流值為 10 A，各電池組的充電電壓 V_{sw} 和截止電壓也是依廠商提供的電壓上下限而定。靜置一小時後進行 350 W 的定功率放電測試，測試完成後得到該電池組充放電時的電壓和電流曲線。由於各電池組皆已進行符合規範的封裝，在不破壞外殼的情況下並無法對內部的溫度進行量測，固本研究在電池組性能測試時並無紀錄溫度。

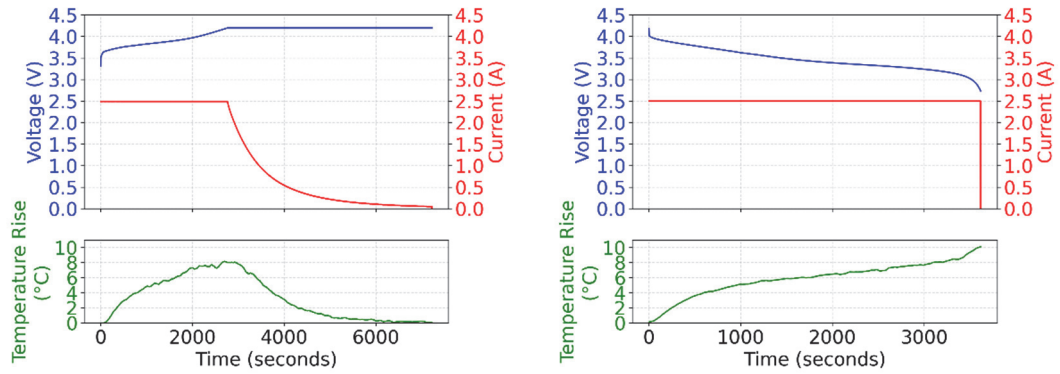
結果與討論

電芯充放電測試後得到的電壓、電流和溫度曲線如圖 3，(1) US18650VTC6 的種類為動力型 NCA，(2) INR18650-M26 的種類為能量型 NCM，在定電流充放電時，電壓曲線會比種類為動力型 LFP、能量型 LFP 的(3) SP1100 和(4) EP1500 還要斜，且(1)、(2)在充電的 CV 階段所耗費的時間也較多，LFP 在充電末期電壓皆會快速攀升，CV 階段所佔的比例較小。(5) IFR18650-09K1 的種類為動力型 LTO，定電流充放電過程中電壓也較平，充電末期電壓也會快速攀升至 V_{sw} 。(6) NaFR18 的種類為動力型鈉離子電池，充電時 CC 階段中後期、CC 放電中期的電壓曲線會較為線性。溫升的部分(5)、(6)在接近 V_{sw} 時會有明顯的上升，其餘則是一路隨著 SOC 的增加而逐步上升。

(1) Sony US18650VTC6



(2) LG INR18650-M26



(3) PHET SP1100

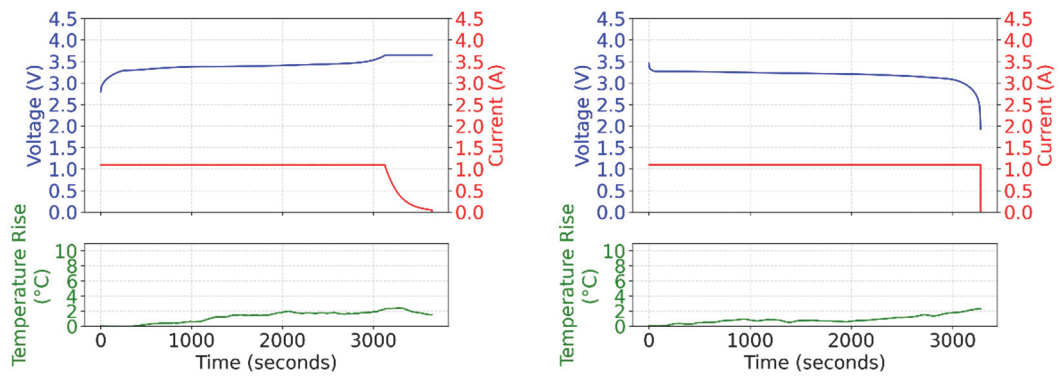
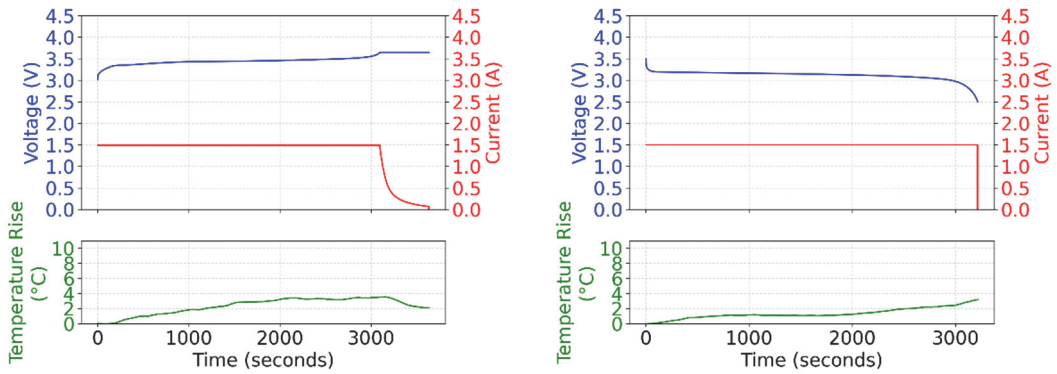
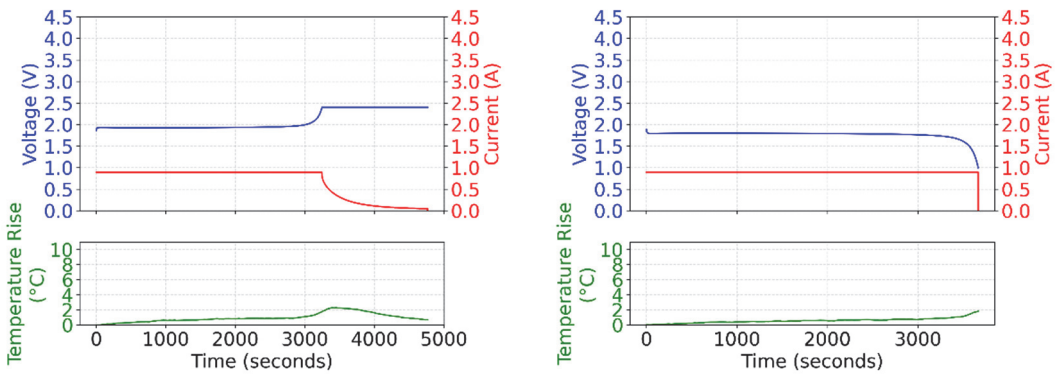


圖 3、各電池芯之充放電曲線

(4) PHET EP1500



(5) PHET IFR18650-09K1



(6) NaFR18

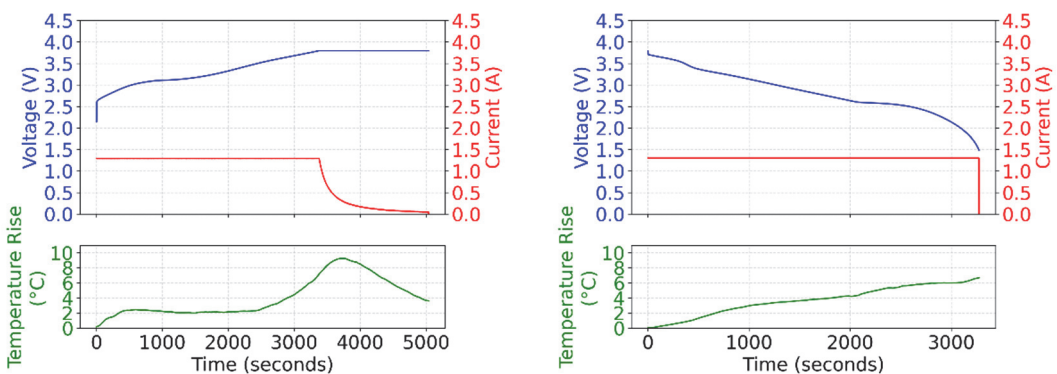
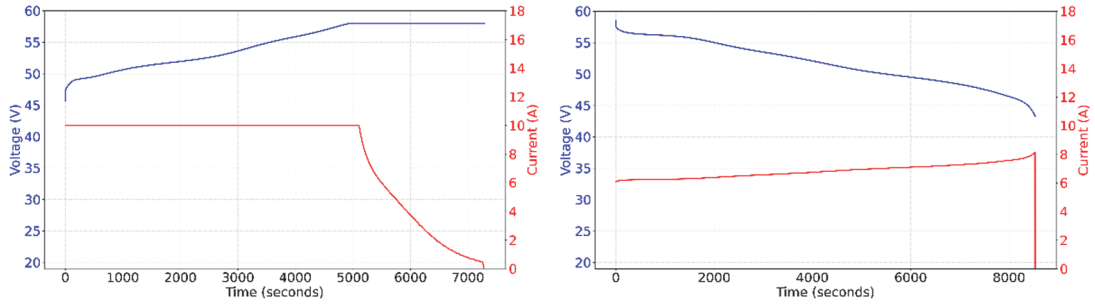


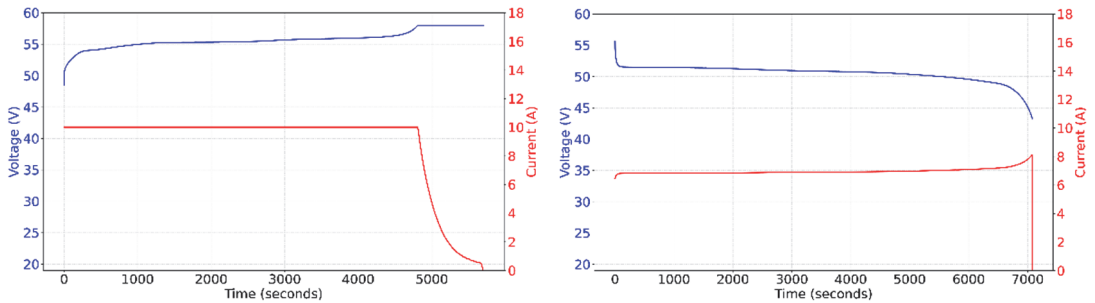
圖 3、各電池芯之充放電曲線(續)

電池組充放電測試後得到的電壓和電流曲線如圖 4，其中(1)至(4)的額定電壓為 48 V，(5)電池組的額定電壓則是 24 V。定功率放電測試的過程中電壓值會逐漸下降，電流值則是會逐漸攀升，功率大約維持在 350 W。電池組中(1)、(5)的種類為 NCM，(2)、(3)為 LFP，(4)為鈉離子電池。由實驗結果可見 NCM 的電壓曲線也是比 LFP 還要斜，鈉離子電池組的電壓曲線則是和電芯的特性相似，實際運作時電壓有較大幅度的變化。

(1) 有量科技



(2) 必翔電能



(3) 極光電能

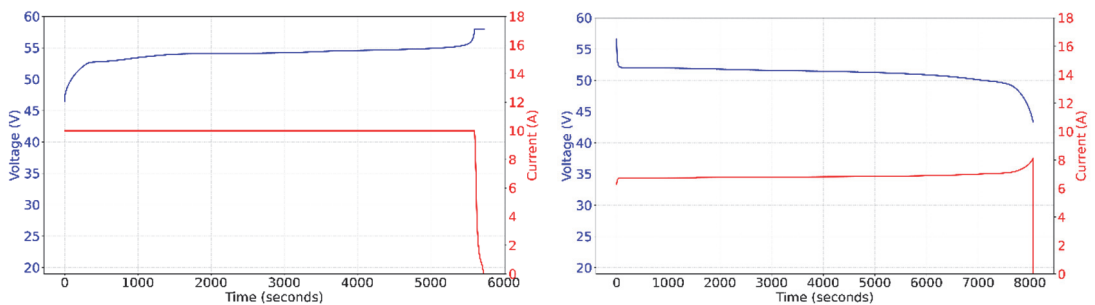
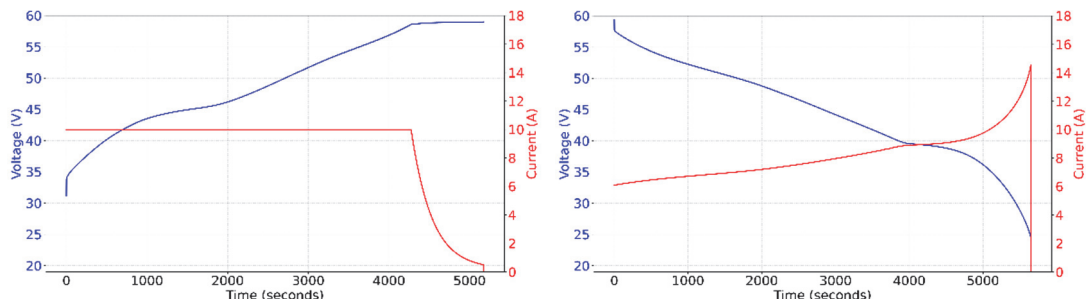


圖 4、各電池組之充放電曲線

(4) 雪熊科技



(5) 極光電能 24 V

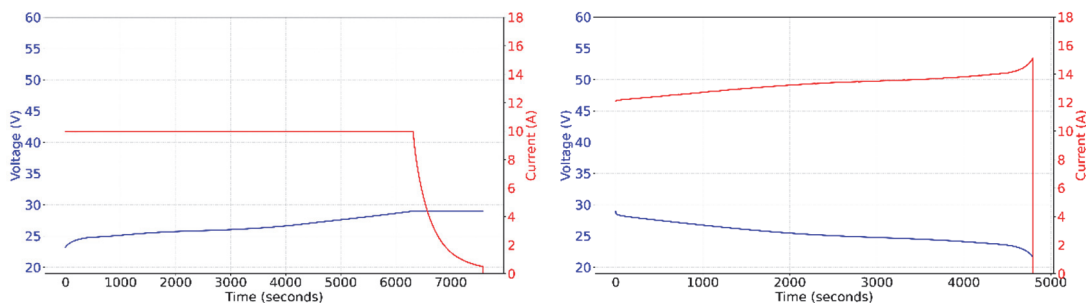


圖 4、各電池組之充放電曲線(續)

表 1 列出各類電芯的數據，以「額定循環壽命(次數/%)」表示經過多少次循環後可用容量與額定容量的比例，額定充電電流、額定放電電流和容量則代表以多少 C 的電流在電壓上下限之間為電池進行充電、放電時，電池可放出的容量為何。

表 1、電芯數據整理表

電池型號	種類	電壓 上限 (V)	電壓 下限 (V)	額定充 電電流 (C)	額定放 電電流 (C)	容量 (Ah)	額定循環 壽命 (次數/%)	重量 (kg)	質量 密度 (kWh/kg)	體積 密度 (kWh/m ³)
US18650VTC6	動力型 NCA	4.20	2.50	1.0	0.2	3.00	300/ ≥53	0.046	0.23	653.28
INR18650M26	能量型 NCM	4.20	2.75	0.5	0.2	2.60	500/ ≥70	0.043	0.22	574.03
PHET SP1100	動力型 LFP	3.65	2.00	0.5	0.2	1.10	2000/ ≥80	0.039	0.09	212.92
PHET EP1500	能量型 LFP	3.65	2.50	0.5	0.2	1.45	1500/ ≥80	0.041	0.11	280.66
IFR1865009K1	動力型 LTO	2.40	1.00	10	10	0.90	30,000/ ≥80	0.038	0.06	130.66
NaFR18	動力型 Na-ion	3.80	1.50	0.5	0.5	1.3	4000/ ≥80	0.037	0.11	243.77

各個電池組的數據、充放電測試時採用的電壓上下限如表 2 所示。

表 2、電池組數據整理表

品牌	額定電壓 (V)	電壓上限 (V)	電壓下限 (V)	種類	額定容量 (Ah)	重量 (kg)	尺寸 (m)	可支援馬達瓦數 (W)
有量科技	48	58.0	43.0	NCM	16	4.59	0.17*0.11*0.18	768
必翔電能	48	58.0	43.0	LFP	14	11.94	0.23*0.15*0.29	672
極光電能	48	58.0	43.0	LFP	16	6.28	0.23*0.12*0.20	768
雪熊科技	48	59.0	24.0	Sodium-ion	17	5.81	0.15*0.15*0.18	816
極光電能	24	29.0	21.5	NCM	20	3.37	0.22*0.09*0.17	480

結 論

本研究對各式電芯電池組進行了充放電測試，並列出測試結果及各項額定數據，得到以下結論：

1. 鋰三元電芯、電池組能量密度較高，充放電時電壓變化比 LFP 明顯
2. LFP 和 LTO 的能量密度較低，各個 SOC 區間的電壓變化較小
3. 本實驗用的鈉離子電池和 M26 電池在充電時的溫升較為明顯，達 8 °C 以上
4. 各個電池組的電壓、電流特性與同種類的電芯相似

誌 謝

承蒙行政院農業部農業科技計畫(112 農科-14.2.2-科-a1(2)、113 農科-12.2.2-科-01(2)) 補助本研究，使研究順利遂行，特此誌謝。

參考文獻

1. 張育國 (2023)。快速電池健康度估測應用於 18650 鋰離子電池。〔碩士論文。國立臺灣大學〕臺灣博碩士論文知識加值系統。 <https://hdl.handle.net/11296/axu6ab>。
2. Hasa, I., Mariyappan, S., Saurel, D., Adelhelm, P., Kuposov, A. Y., Masquelier, C., Croguennec, L., & Casas-Cabanas, M. (2021). Challenges of today for Na-based batteries of the future: From materials to cell metrics. *Journal of Power Sources*, 482, 228872. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228872>
3. Lin, Q., Wang, J., Xiong, R., Shen, W., & He, H. (2019). Towards a smarter battery management system: A critical review on optimal charging methods of lithium ion batteries. *Energy*, 183, 220-

234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.128>

4. Wassiliadis, N., Schneider, J., Frank, A., Wildfeuer, L., Lin, X., Jossen, A., & Lienkamp, M. (2021). Review of fast charging strategies for lithium-ion battery systems and their applicability for battery electric vehicles. *Journal of Energy Storage*, *44*, 103306. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103306>