
关于锂电池使用保养的技术知识

我们爱机的锂电池究竟要如何保养才算正确？这个问题一直困扰着很多手机的忠实用户，包括我。在查阅了一些资料之后，不久前有机会咨询了一位电化学专业的在读博士和国内某知名电池研究所的副所长。现将最近获得的一些相关知识和心得写出来，以飨诸位读者。

锂离子电池的正极材料通常有锂的活性化合物组成，负极则是特殊分子结构的碳。常见的正极材料主要成分为 LiCoO_2 ，充电时，加在电池两极的电势迫使正极的化合物释出锂离子，嵌入负极分子排列呈片层结构的碳中。放电时，锂离子则从片层结构的碳中析出，重新和正极的化合物结合。锂离子的移动产生了电流。

化学反应原理虽然很简单，然而在实际的工业生产中，需要考虑的实际问题要多得多：正极的材料需要添加剂来保持多次充放的活性，负极的材料需要在分子结构级去设计以容纳更多的锂离子；填充在正负极之间的电解液，除了保持稳定，还需要具有良好导电性，减小电池内阻。

虽然锂离子电池很少有镍镉电池的记忆效应，记忆效应的原理是结晶化，在锂电池中几乎不会产生这种反应。但是，锂离子电池在多次充放后容量仍然会下降，其原因是复杂而多样的。主要是正负极材料本身的变化，从分子层面来看，正负极上容纳锂离子的空穴结构会逐渐塌陷、堵塞；从化学角度来看，是正负极材料活性钝化，出现副反应生成稳定的其他化合物。物理上还会出现正极材料逐渐剥落等情况，总之最终降低了电池中可以自由在充放电过程中移动的锂离子数目。

过度充电和过度放电，将对锂离子电池的正负极造成永久的损坏，从分子层面看，可以直观的理解，过度放电将导致负极碳过度释出锂离子而使得其片层结构出现塌陷，过度充电将把太多的锂离子硬塞进负极碳结构里去，而使得其中一些锂离子再也无法释放出来。这也是锂离子电池为什么通常配有充放电的控制电路的原因。

不适合的温度，将引发锂离子电池内部其他化学反应生成我们不希望看到的化合物，所以在不少的锂离子电池正负极之间设有保护性的温控隔膜或电解质添加剂。在电池升温到一定的情况下，复合膜膜孔闭合或电解质变性，电池内阻增大直到断路，电池不再升温，确保电池充电温度正常。

而深充放能提升锂离子电池的实际容量吗？专家明确地告诉我，这是没有意义的。他们甚至说，所谓使用前三次全充放的“激活”，在他们两位博士的知识里，也想不通这有什么必要。然而为什么很多人深充放以后 Battery Information 里标示容量会发生改变呢？后面将会提到。

锂离子电池一般都带有管理芯片和充电控制芯片。其中管理芯片中有一系列的寄存器，存有容量、温度、ID、充电状态、放电次数等数值。这些数值在使

用中会逐渐变化。我个人认为，使用说明中的“使用一个月左右应该全充放一次”的做法主要的作用应该就是修正这些寄存器里不当的值，使得电池的充电控制和标称容量吻合电池的实际情况。

充电控制芯片主要控制电池的充电过程。锂离子电池的充电过程分为两个阶段，恒流快充阶段（电池指示灯呈黄色时）和恒压电流递减阶段（电池指示灯呈绿色闪烁）。恒流快充阶段，电池电压逐步升高到电池的标准电压，随后在控制芯片下转入恒压阶段，电压不再升高以确保不会过充，电流则随着电池电量的上升逐步减弱到 0，而最终完成充电。

电量统计芯片通过记录放电曲线（电压，电流，时间）可以抽样计算出电池的电量，这就是我们在 Battery Information 里读到的 wh. 值。而锂离子电池在多次使用后，放电曲线是会改变的，如果芯片一直没有机会再次读出完整的一个放电曲线，其计算出来的电量也就是不准确的。所以我们需要深充放来校准电池的芯片。

1. 认识记忆效应 电池记忆效应是指电池的可逆失效，即电池失效后可重新回复的性能。记忆效应是指电池长时间经受特定的工作循环后，自动保持这一特定的倾向。这个最早定义在镍镉电池，镍镉的袋式电池不存在记忆效应，烧结式电池有记忆效应。而现在的镍金属氢（俗称镍氢）电池不受这个记忆效应定义的约束。因为现代镍镉电池工艺的改进，上述的记忆效应已经大幅度的降低，而另外一种现象替换了这个定义，就是镍基电池的“晶格化”，通常情况，镍镉电池受这两种效应的综合影响，而镍氢电池则只受“晶格化”记忆效应的影响，而且影响较镍镉电池的为小。在实际应用中，消除记忆效应的方法有严格的规范和一个操作流程。操作不当会适得其反。

对于镍镉电池，正常的维护是定期深放电：平均每使用一个月（或 30 次循环）进行一次深放电（放电到 1.0v/每节，老外称之为 exercise），平常使用是尽量用光电池或用到关机等手段可以缓解记忆效应的形成，但这个不是 exercise，因为仪器（如手机）是不会用到 1.0v/每节才关机的，必须要专门的设备或线路来完成这项工作，幸好许多镍氢电池的充电器都带有这个功能。对于长期没有进行 exercise 的镍镉电池，会因为记忆效应的累计，无法用 exercise 进行容量回复，这时则需要更深的放电（老外称 recondition），这是一种用很小的电流长时间对电池放电到 0.4v 每节的一个过程，需要专业的设备进行。对于镍氢电池，exercise 进行的频率大概每三个月一次即可有效的缓解记忆效应。因为镍氢电池的循环寿命远远低于镍镉电池，几乎用不到 recondition 这个方法。

2. 电池需要激活吗？

回答是电池需要激活，但这不是用户的要做的事。我参观过锂离子电池的生产厂，锂离子电池在出厂以前要经过如下过程：锂离子电池壳灌输电解液——封口——化成，就是恒压充电，然后放电，如此进行几个循环，使电极充分浸润电解液，充分活化，以容量达到要求为止，这个就是激活过程——分容，就是测试电池的容量选取不同性能（容量）的电池进行归类，划分电池的等级，进行容量匹配等。这样出来的锂离子电池到用户手上已经是激活过的了。我们大家常用的镍镉电池和

镍氢电池也是如此化成激活以后才出厂的. 其中有些电池的激活过程需要电池处于开口状态, 激活以后再封口, 这个工序也只可能有电芯生产厂家来完成了. 这里存在一个问题, 就是电池厂出厂的电池到用户手上, 这个时间有时会很长, 短则 1 个月, 长则半年, 这个时候, 因为电池电极材料会钝化, 所以厂家建议初次使用的电池最好进行 3~5 次完全充放过程, 以便消除电极材料的钝化, 达到最大容量. 在 2001 年颁布的三个关于镍氢. 镍镉和锂离子电池的国标中, 其初始容量的检测均有明确规定, 对电池可以进行 5 次深充深放, 当有一次符合规定时, 试验即可停止. 这很好的解释了我说的这个现象.

那么称之为“第二次激活”也是可以的, 用户初次使用的“新”电池尽量进行几次深充放循环.

然而据我的测试(针对锂离子电池), 存储期在 1~3 个月之内的锂离子电池, 对它进行深充深放的循环处理, 其容量提高现象几乎不存在. (我在专题讨论区有关于电池激活的测试报告)。

3. 前三次要充 1 2 小时吗?

这个问题是紧扣上面的电池激活问题的, 姑且设出厂的电池到用户手上有电极钝化现象, 为了激活电池进行深充深放电循环 3 次. 其实这个问题转化为深充是不是就是要充 12 个小时的问题. 那么我的另一片文章“论手机电池的充电时间”已经回答了这个问题。

答案是不需要充 1 2 小时. 早期的手机镍氢电池因为需要补充和涓流充电过程, 要达到最完美的充饱状态, 可能需要 5 个小时左右, 但是也是不需要 12 个小时的. 而锂离子电池的恒流恒压充电特性更是决定了它的深充电时间无需 12 个小时. 对于锂离子电池有人会问, 既然恒压阶段锂离子电池的电流逐渐减小, 是不是当电流小到无穷小的时候才是真正的深充. 我曾经画出恒压阶段电流减小对时间的曲线, 对它进行多次曲线拟合, 发现这个曲线可以用 $1/x$ 的函数方式接近与零电流, 实际测试时因为锂离子电池本身存在的自放电现象, 这个零电流是永远不可能到达的. 以 600mah 的电池为例, 设置截至电流为 0.01c (即 6ma), 它的 1c 充电时间不超过 150 分钟, 那么设置截至电流为 0.001c (即 0.6ma), 它的充电时间可能为 10 小时——这个因为仪器精度的问题, 已经无法精确获得, 但是从 0.01c 到 0.001c 获的容量经计算仅为 1.7mah, 以多用的 7 个多小时来换取这仅仅的千分之三不到的容量是没有任何实际意义的. 何况, 还有其它的充电方式, 比如脉冲充电方式使锂离子电池来达到 4.2v 的限制电压, 它根本没有截止最小电流判断阶段, 一般 150 分钟后它就是 100% 充饱了. 许多手机都是用脉冲充电方式的. 有人曾经用手机显示充饱后, 再用座充进行充电来确认手机的充饱程度, 这个测试方法欠严谨. 首先座充显示绿灯不是检测真正充饱与否的一个依据。

检测锂离子电池充饱与否的唯一最终的方法就是测试在不充电(也不放电)状态时的锂离子电池的电压. 所谓恒压阶段电流减小其真正的目的就是逐渐减小在电池内阻上因充电电流而产生的附加电压, 当电流小到 0.01c, 比如 6ma, 这个电流乘与电池内阻(一般在 200 毫欧之内)仅为 1mv, 可以认为这时的电压就是无

电流状态的电池电压. 其次, 手机的基准电压不一定等于座充的基准电压, 手机认为充饱的电池到了座充上, 座充却不认为已经充饱, 却继续进行充电。

4. 充电电池有最佳状态吗?

有一种说法就是, 充电电池使用得当, 会在某一段循环范围出现最佳的状态, 就是容量最大. 这个要分情况, 密封的镍氢电池和镍镉电池, 如果使用得当 (比如定期的维护, 防止记忆效应的产生和累计), 一般会在 100~200 个循环处达到其容量的最大值, 比如出厂容量为 1000mah 的镍氢电池用了 120 次循环后, 其容量有可能达到 1100mah. 几乎所有的日本镍氢电池生产商的技术规格书中描述镍基电池的循环特性的图上我都能看到这样的描述.

镍基电池有最佳状态, 一般在 100~200 循环次数之间达到其最大容量对于液态锂离子电池, 却根本不存在这样一个循环容量的驼峰现象, 从锂离子电池出厂到最终电池报废为止, 其容量的表现就是用一次少一次. 我在对锂离子电池做循环性能的时候也从来没有看到过有容量回升的迹象.

锂离子电池没有最佳状态. 值得一提的是, 锂离子电池更容易受环境温度的变化而表现不同的性能, 在 25~40 度的环境温度会表现其最好性能, 而低温或高温状态, 他的性能就大打折扣了. 要使你的锂离子电池充分展现它的容量, 一定要细心的注意使用环境, 防止高低温现象, 比如手机放在汽车的前台上, 中午的太阳直射很容易就可以使其超过 60 度, 北方的用户的电池待机时间, 同等网络情况下, 就没有南方的用户长了.

5. 真的是充电电流越大, 充电越快吗?

“论手机电池的充电时间”一文中已经讲了这个问题, 对于恒流充电的镍基电池, 可以这么说, 而对应锂离子电池, 这个是不完全正确的。

对于锂离子电池的充电, 在一定电流范围内 (1.5c~0.5c), 提高恒流恒压充电方式的恒流电流值, 并不能缩短充饱锂离子电池的时间.

6. 直充标的输出电流就等于充电电流吗?

这就要讨论手机的充电方式了, 对于充电管理在手机里面的, 设定同样一个直充 (实际应称为电源适配器) 的输出如: 5.3v 600ma. 充电管理是开关方式 (高频脉宽调整 pwm 方式), 这个充电方式, 手机并没有完全利用直充的输出能力, 直充工作在恒压段, 输出 5.3v, 此时真正的充电电流由手机的充电管理进行调整, 而且肯定要小于 600ma, 一般在 300~400ma. 这个时候, 大家看到的直充的输出电流就不是手机的充电电流. 比如 motorola 的许多直充其输出为 5.0v 1a, 真正对电池充电的也就用到了 500ma 足矣, 因为手机的电池容量也不过 580mah.

这时直充上标的输出电流就不等于实际充电电流。

7. 正常使用中应该何时开始充电?

因为充放电的次数是有限的，所以应该将锂电池的电尽可能用光再充电。但是我找到一个关于锂离子电池充放电循环的实验表，关于循环寿命的数据列出如下： 循环寿命 (10%DOD):>1000 次 循环寿命 (100%DOD):>200 次 其中 DOD 是放电深度的英文缩写。从表中可见，可充电次数和放电深度有关，10%DOD 时的循环寿命要比 100%DOD 的要长很多。当然如果折合到实际充电的相对总容量： $10\% \times 1000 = 100$ ， $100\% \times 200 = 200$ ，后者的完全充放电还是要比较好一些，但前面网友的那个说法要做一些修正：在正常情况下，你应该有保留地按照电池剩余电量用完再充的原则充电，但假如你的电池在你预计第 2 天不可能坚持整个白天的时候，就应该及时开始充电，当然你如果愿意背着充电器到办公室又当别论。而你需要充电以应付预计即将到来的会导致通讯繁忙的重要事件的时候，即使在电池尚有很多余电时，那么你也只管提前充电，因为你并没有真正损失“1”次充电循环寿命，也就是“0. x”次而已，而且往往这个 x 会很小。

结论：

1. 过度充电和过度放电，将对锂离子电池的正负极造成永久的损坏。因此不论是首次使用，还是日常充电，都不需要过度充放电，按照说明书指示的时间充电即可。

2. 在正常情况下，你应该有保留地按照电池剩余电量用完再充的原则充电，但假如你的电池在你预计第 2 天不可能坚持整个白天的时候，就应该及时开始充电。

3. 一段时间可做一次保护电路控制下的深充放以修正电池的电量统计，但这不会提高你电池的实际容量。

4. 长期不用的电池，应放在阴凉的地方以减弱其内部自身钝化反应的速度，并应充入一定的电量以防电池在存贮中自放电过量导致过度放电的损坏。

5. 其实电池没有太多要顾及的使用注意，换句话说顾及也没有太大用。一个电池能使用多少次，也许差别更多的来自电池本身制造中的个体差异，而不是使用方法。选择具有良好口碑的手机品牌，无疑是日后电池使用长寿命的保障之一。

6. 唯一延长锂电池使用寿命的方法在于，延长充电周期，即在保证正常使用的前提下，尽量省电。