

LITIJEVE BATERIJE

Damir Metelko, Stane Pejovnik

KLJUČNE BESEDE: litijeve baterije, elektrokemijski izvori energije, konstrukcija, lastnosti

POVZETEK: Podane so osnovne značilnosti baterij z anodo iz kovinskega litija. Opisani so različni elektrokemijski sistemi ter na osnovi karakteristik prikazane prednosti teh sistemov pred klasičnimi. V prispevku so opisane tudi specifičnosti litijevih baterij, ki zahtevajo dobro poznavanje sistema in dogovor med proizvajalcem in uporabnikom pri uporabi v profesionalni elektroniki.

LITHIUM BATTERIES

KEY WORDS: lithium batteries, electrochemical power sources, design, characteristics

ABSTRACT: Basic characteristics of batteries with lithium as anodic material are given. Different electrochemical systems are described whereupon the advantages of lithium systems over the classical ones are shown. Also, the specific properties of lithium batteries which demand profound knowledge of the system as well as intensive discussions between the producer and different consumers are shown.

1. UVOD

Litijeva baterija je naprava, ki je namenjena profesionalni uporabi. Zato je najpomembnejši parameter zanesljivost takšne naprave, šele na drugem mestu je njena cena. Baterija mora zagotavljati zanesljivo delovanje tudi v ekstremnih pogojih. Opisani trendi so proizvajalce baterije soočili z zahtevo po lahkih, kompaktnih virih električne energije, ki imajo:

- * dolgo življenjsko dobo
- * veliko količino energije na težo, oz. volumen
- * visoko delovno napetost (nad 3V - CMOS vezja)
- * široko temperaturno območje delovanja
- * dolgo dobo skladiščenja brez izgube kapacitete

To so lastnosti, ki jih imajo litijeve baterije, vendar moramo pri njihovi uporabi poznati vse karakteristike takšnih baterij, saj se njihove lastnosti v mnogočem razlikujejo od klasičnih baterijskih sistemov.

Posamezni proizvajalci elektronskih komponent so začeli vgrajevati (spajkati) Li baterije kar v samo ohišje integriranih vezij. Spominska vezja Zeropower RAM imajo garantirano delovanje do deset let. Vse to uvršča litijeve baterije med elektrokemijske sisteme bodočnosti, zato bomo v članku predstavili osnovne konstrukcije, sisteme in nekatere tipične aplikacije, kajti pri projektiranju novih naprav, v katere nameravamo vgraditi litijeve baterije, moramo določiti čas delovanja, uporabo naprave in upoštevati značilnosti baterije.

Med vsemi elementi, ki jih lahko uporabimo kot anodni material, omenjenim zahtevam najbolj ustreza litij. Ta element ima izredno visok elektrokemijski ekvivalent ($2\text{Ah}/\text{cm}^3$, oz. $3861\text{Ah}/\text{kg}$). Kombinacija te kovine z različnimi katodnimi materiali nudi širok spekter elek-

trokemijskih izvorov električne energije, katerih lastnosti so prilagojene različnim specialnim zahtevam sodobne elektronike. Ker pa je litij izredno reaktivna kovina in močno oksidira že ob minimalni prisotnosti vlage, mora potekati proizvodnja litijevih baterij v posebnih suhih sobah, v katerih je relativna vlažnost pod 1% pri 25°C . Pri teh vlažnostih je namreč reagiranje litija s kisikom in dušikom iz zraka zanemarljivo.

Najznačilnejša prednost vseh litijevih členov pred klasičnimi viri, kot je razvidno iz sheme na sliki 1, je visoka energijska gostota, ki je lahko tudi petkrat višja od energijske gostote Lechlanchevega člana. V okviru vojaških in vesoljskih programov so razvili litijeve baterije, ki delujejo pri ekstremnih temperaturah: pri -55°C , oz. $+175^\circ\text{C}$. Zaradi učinkovite zaščitne plasti, ki na litiju nastane v nevodnih sistemih, je samopraznjenje litijevih baterij zanemarljivo in znaša njihova življenjska doba do 15 let. Zelo ugodne so tudi praznitvene krivulje litijevih baterij, kar z drugimi besedami pomeni, da je njihova napetost ves čas delovanja takorekoč konstantna.

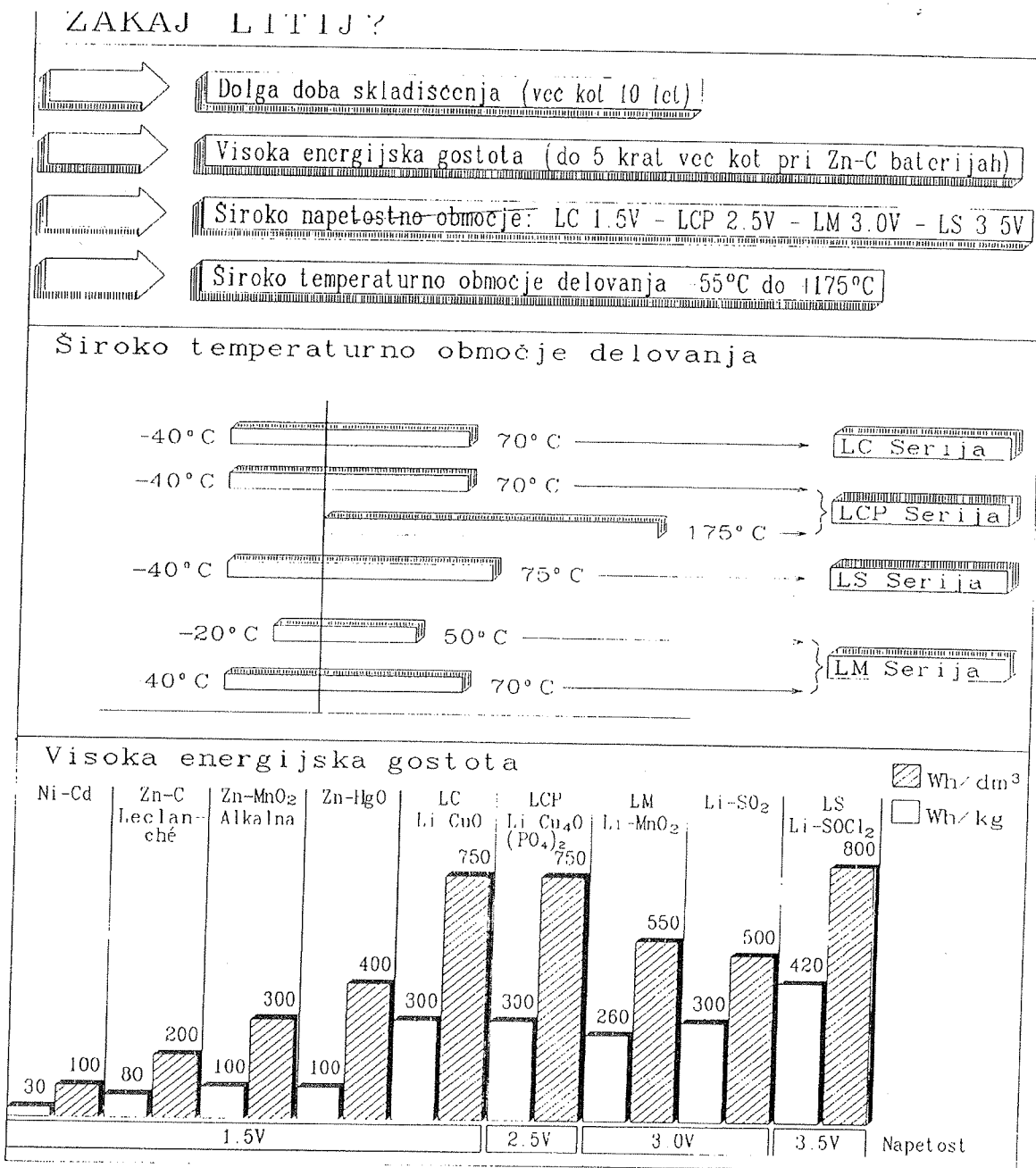
2. ZNAČILNOSTI NEKATERIH TIPOV LI - BATERIJ

2.1 Tokovna obremenitev

Glede na elektrodno konstrukcijo ločimo pri litijevih baterijah dva osnovna tipa /1/:

2.1.1 Nizkotokovni tip baterije

Nizkotokovni tip baterije je namenjen nizkim tokovnim obremenitvam, tja do 100mA pri celici dimenzij R20. Konstrukcija tega tipa je relativno enostavna. Prikazana



Slika 1: Prednosti litijevih členov pred drugimi

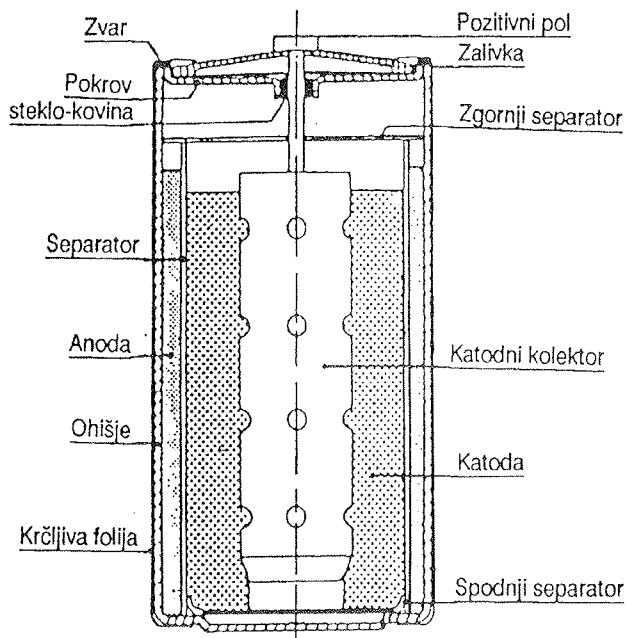
je na sliki 2. Na stene kovinske čaše je vtisnjena litijeva anoda. Na litij je vstavljen separator in v tako pripravljen polizdelek še katodni nosilec, izdelan največkrat iz acetilenskih saj s primesjo teflona. V katodnem nosilcu je vstavljen tokovni kolektor, ki je kontaktiran na pozitivni pol baterije. Ta je iz baterije izpeljan ponavadi prek spoja steklo-kovina, celotna konstrukcija pa je hermetično zavarjena. Pri nekaterih sistemih z organskim elektrolitom spoj steklo-kovina ni potreben in je konstrukcija podobna alkalni bateriji.

2.1.2 Visokotokovni tip baterije

Visokotokovni tip baterije je namenjen ekstremnim tokovnim obremenitvam, ki lahko, odvisno od tipa baterije, dosežejo tudi nekaj ali celo nekaj deset amperov pri

celici dimenzij R20. Shematsko je konstrukcija baterije prikazana na sliki 3. Od nizkotokovne se razlikuje po tem, da je pri njej močno povečana aktivna površina med litijem in katodnim nosilcem. To dosežemo na ta način, da se na kovinsko mrežico vtisne katodni nosilec, ki je tudi tukaj, sestavljen iz zmesi acetilenskih saj z nekaj procenti teflona. Na tako dobljeni katodni nosilec je položen separator in nanj kovinski litij. Takšna elektrodena konstrukcija, ki ima lahko dolžino pri nekaterih tipih baterij tudi 700 mm, je nato v več ovojih zvita v spiralo in vstavljena v kovinsko čašo. Kontaktiranje je izvedeno iz litijeve elektrode na negativni pol in iz kovinske mrežice na pozitivni pol baterije. Aktivna površina takih baterij je tudi do 20 krat večja od površine pri nizkotokovni konstrukciji. Pri taki konstrukciji je treba poskrbeti za varno delovanje, saj je baterija sposobna dati tako velik kratkostični tok, da jo lahko zaradi pregretja raznese.

Varovanje je ponavadi narejeno na dva načina: na ohišju baterije je ventil, ki pri povečanem tlaku v bateriji izpusti elektrolit v okolico, v sami bateriji pa je ponavadi dodana še mehanska tokovna varovalka. Baterije z visokotokovno konstrukcijo ne smemo polniti, saj že majhna prenapetost na sponkah baterije požene vanjo visok polnilni tok, ki lahko povzroči eksplozijo baterije. Na željo naročnika vgrajujejo proizvajalci v visokotokovne baterije shottky diode s posebno nizkim napetostnim padcem, ki preprečujejo polnjenje baterije.



Slika 2: Konstrukcija nizekotkovnega tipa baterije

2.2 Elektrokemijski sistem

Glede na elektrokemijski sistem je običajna delitev Li baterij na baterije z organskim in baterije z anorganskim elektrolitom/1/:

2.2.1 Li baterije z organskim elektrolitom

2.2.1.2 Sistem Li-MnO₂

Sistem Li/MnO₂ šele danes doživlja pravo afirmacijo. Najdemo ga v baterijah vseh dimenzij, tako gumbov, kot vseh standardnih gabaritov. Tehnologija izdelave tega sistema je relativno enostavna, baterija, ko je prazna, ne onesnažuje okolja, njena vsebina pa ni niti strupena niti jedka. Baterije z manganovim dioksidom kot katodnim materialom se uporabljajo kot rezervni izvori v primeru izpada glavnega napajanja, v urah, telefonih, televizorjih, hi-fi napravah, žepnih računalnikih, merilnih inštrumentih itd.

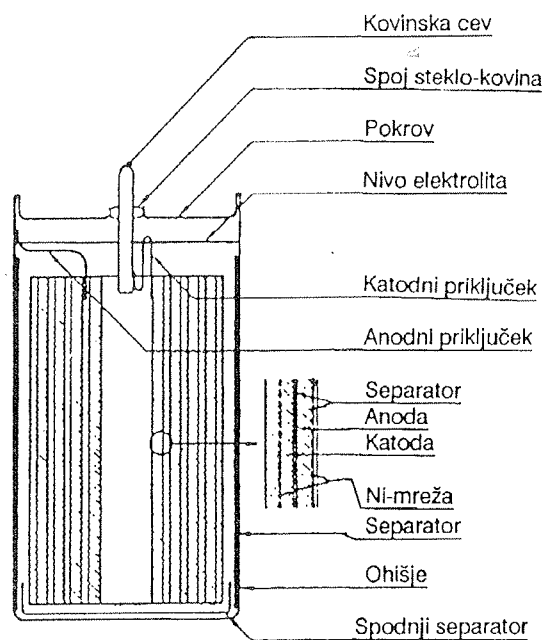
Delovna napetost teh baterij je 3V, temperaturno področje delovanja pa -40 do +70°C.

2.2.1.3 Sistem Li/Cu₄O(PO₄)₂

Ta sistem (litij-bakrov fosfat) omenjamo predvsem zaradi ekstremno visoke zgornje temperaturne meje uporabe, ki se nahaja pri 175°C (tališče litija), medtem, ko je spodnja temperaturna meja manj impresivna in se giblje okoli 0°C. Zaradi tega je sistem našel uporabo predvsem v naftni industriji, vesoljski in vojaški tehniki in raznih temperaturnih merilcih. Njegova delovna napetost je 2.5V, energijska gostota na enoto volumna pa je le malo manjša kot pri sistemu litij-tionilklorid (750Wh/dm³).

2.2.1.4 Sistem Li/CuO

Sistem litij-bakrov oksid ima delovno napetost 1.5 V in zato predstavlja direktno zamenjavo za klasične celice (lechlance in alkalna) ob znatno višji kapaciteti. Temperaturno območje delovanja je med -55 in +125°C. Opisani sistem je zelo odporen na vibracije in udarce. Po podatkih nekaterih proizvajalcev je relativno neobčutljiv na polnjenje in pregrevanje. Ima zelo visoko volumetrično gostoto energije. Na trgu so na voljo tako visoko kot nizkotokovne izvedbe sistema litij-bakrov oksid.



Slika 3: Konstrukcija visokotokovnega tipa baterije

2.2.1.5 Sistem Li/CF_x

Baterije, izdelane v sistemu, kjer je kot katoda uporabljen fluorirani ogljik se danes zelo široko uporabljajo. Najpogosteje srečamo ta sistem v tako imenovanih gumbastih baterijah, ki se izdelujejo v širokem spektru dimenzij. Uporabljamo jih v široki potrošnji za napajanje ročnih ur, kalkulatorjev, fotoaparatorov itd, zelo pogoste pa so tudi v uporabi za memory backup. Tehnologijo proizvodnje najbolje obvladajo japonski proizvajalci, ki so tudi nosilci večine patentov o tehnologiji tega sistema. Delovna napetost teh baterij je 3V, temperaturno področje uporabe pa je med -40 in +70°C, odlikuje pa

jih predvsem velika gostota energije na utežno enoto. Baterije v tem sistemu imajo majhno izgubo kapacitete med skladiščenjem (tipično 0.5% na leto). Vsebinska baterije ni niti strupena niti jedka.

Tipični primer uporabe take baterije je vgradnja v CMOS RAM pomnilnik, kjer nam zagotavlja ohranjanje podatkov v vsej življenski dobi pomnilnika. Zanj ne rabimo nobenega rezervnega vira električne energije.

2.2.2 Baterije z anorganskim elektrolitom

Danes najpogosteje uporabljana litijeva sistema z anorganskim elektrolitom sta:

2.2.2.1 Sistem Li/SOCl₂

Baterije s katodnim materialom tionil-kloridom so danes najbolj razširjene, srečamo pa jih praktično povsod, kjer se zahteva visoka delovna napetost, visoka volumska energijska gostota, visoka delovna napetost in dolga življenska doba. Najdemo jih v vseh dimenzijah, visoko in nizkotokovne konstrukcije. Tehnologija izdelave je zapletena, predvsem zaradi tega, ker je katodni material (tionil klorid) ob morebitnem kontaktu z vodo izjemno agresivna snov. Kljub temu je tehnična izvedba mogoča s takšno varnostjo, da so več stotisoč teh baterij implantirali v človeško telo kot izvor energije za vzpodbujevalce srčnega utripa („pacemaker“).

Področje uporabe je najširše: vesoljska tehnika, vojaške aplikacije, letalstvo, medicina...

Delovna napetost sistema je 3.5V, temperaturno področje uporabe pa od -40 do +75°C. Baterije v tem sistemu imajo zelo izražen zakasnitveni pojav (gl. 3.2). Sistem litij-tionilklorid ima med vsemi litijevimi sistemi največjo gostoto energije na enoto prostornine in najvišjo delovno napetost (napetost odprtih sponk znaša celo 3.67V).

2.2.2.2 Sistem Li/SO₂

Sistem litij-žveplov dioksid je bil prvi komercialni sistem litijevih baterij (prvi patenti na tej tehnologiji segajo v zgodnja šestdeseta leta). Tehnološko je zelo zahteven za izdelavo, saj je v njem katodni material utekočinjen žveplov dioksid pod pritiskom okoli štirih atmosfer. Vsebinska baterije je strupena. Acetonitril, v katerem je raztopljen SO₂, na zraku reagira z litijem, pri čemer nastajajo metan in cianidi. Sam SO₂ močno draži sluznico oči in dihal. Zaradi tega opisani sistem ni našel široke uporabe, je pa najbolj uporabljan sistem v vojaške namene (tako na zahodu, kot na vzhodu). Zaradi nevarnosti eksplozije proizvajalci teh baterij prepovedujejo segrevanje nad 75°C, vezavo priključnih sponk v kratki stik in praznenje celic pod 2V. ZDA so celo predpisale način transporta Li/SO₂ baterij, saj je bilo z njimi že nekaj

neprijetnih nesreč (predvsem z visokotokovnimi baterijami velikih dimenzij 1m x 0.5m x 2m).

Baterije v tem sistemu najdemo v glavnem v standardnih dimenzijah od R6 do R20, tako nizko kot visokotokovne izvedbe. Delovna napetost tega sistema je 3V. Posebej pri nizkih delovnih temperaturah lahko pride pri teh baterijah do zakasnitvenega pojava (gl. 3.2.). Temperaturno področje uporabe je od -40 do +75°C.

3. SPECIFIČNOSTI LITIJEVIH BATERIJ

3.1 Varnost

Posebej je treba pri litijevih baterijah opozoriti na varnost pri delu. Praviloma so komponente iz katerih je sestavljena baterija strupene ali jedke (kar pa velja tudi za klasične baterije, npr. lug, HgO itd). Zato je ohišje litijeve baterije hermetično zavarjeno in ga v nobenem primeru ne smemo mehansko obremenjevati. Še posebno je občutljiv na mehanske preobremenitve pozitivni pol baterije, ki je pri baterijah z anorganskim elektrolitom praviloma izpeljan iz baterije prek spoja steklo- kovina, medtem ko je konstrukcijska izvedba baterij z organskim elektrolitom podobna alkalni bateriji. Litijevih baterij pod nobenim pogojem ne smemo polniti, saj se pri polnjenju razvijajo v bateriji plinasti produkti, ki povečajo pritisk v bateriji in lahko povzročijo, da baterijo raznese. V 2.1.2 so opisani postopki, ki jih proizvajalci baterij uporabljajo za preprečitev polnjenja.

Litijeve baterije tudi ni dovoljeno pregrevati nad zgornjo temperaturno mejo, ki jo določen sistem dopušča. Pri pregrevanju lahko zavre elektrolit, ali pa se stopi litijeva anoda, kar v obeh primerih pripelje do eksplozije baterije. V tem primeru se lahko litij vžge, pogasiti pa ga je mogoče samo z apnenčevim peskom. Zato proizvajalci priporočajo, naj bo v skladišču, kjer je večja količina litijevih baterij, vedno na razpolago tudi apnenčev pesek za gašenje litijevega ognja.

Poseben faktor pri litijevih baterijah je ekologija. Nekateri elektroliti v baterijah so močno strupeni in jedki, zato je treba biti pozoren, kam spravljamo odpadne baterije. Proizvajalci zato ponavadi preračunajo količino elektrolita v bateriji tako, da elektrolita zmanjka, ko je baterija prazna.

V splošnem pa velja: če se držimo navodil proizvajalca pri uporabi Li baterij, niso te nič bolj nevarne od klasičnih baterij ali Ni-Cd akumulatorjev.

3.2 Zakasnitveni pojav

Pri sistemih Li/SOCl₂ in Li/SO₂ nastopa poseben pojav/2/, ki ga imenujemo delay effect ali zakasnitveni pojav. Litijeva anoda se namreč prevleče s pasivno plastjo, kar močno poveča notranjo upornost baterije.

