

Baterie litowe

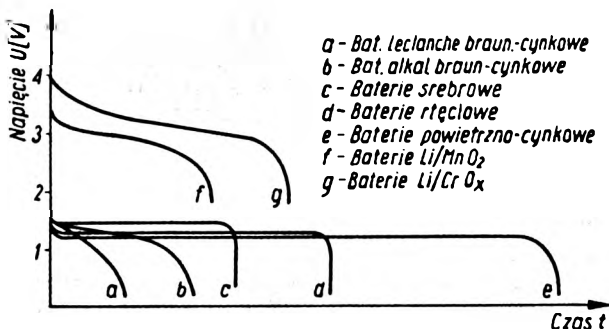
Krzysztof Dąbrowski

Użytkownicy baterii rzadko zdają sobie sprawę z różnorodności typów i właściwości baterii litowych dostępnych na rynku światowym. Produkowane są baterie o napięciu od 1,4 V do 3,9 V. Ich wydajność prądowa wynosi od 1 μ A do ponad 10 A, a pojemności od 10 mAh do 10 000 Ah. W zależności od przeznaczenia są umieszczane w dziesiątkach rodzajów obudów w różnych kształtach i wymiarach. Są to baterie raczej drogie, rozpiętość cen — od kilkudziesięciu centów do tysięcy dolarów. Produkcja tak dużej liczby typów wynika z potrzeb różnych użytkowników, a te rosną przede wszystkim dzięki dobrym właściwościom eksploatacyjnym baterii litowych, a w niektórych zastosowaniach są one wręcz niezastąpione.

W porównaniu z innymi rodzajami pierwotnych źródeł prądu baterie litowe wyróżniają się dużą gęstością gromadzonej energii (rys. 1) i dużą trwałością — mogą być przechowywane przez długie lata bez większej utraty pojemności (nawet

poniżej 1% rocznie). Do wad, oprócz wysokiej ceny, należy spadek napięcia w funkcji rozładowania. Natomiast raczej niedogodnością niż wadą są nietypowe wartości napięcia utrudniające ich wymiennność z innymi rodzajami baterii (rys. 2).

Baterie do sprzętu elektronicznego powszechnego użytku i profesjonalnego, używane w warunkach pokojowych, nie muszą pracować w szerokim zakresie temperatur i nie muszą mieć dużej wydajności prądowej. Tu baterie litowe przewyższają konkurencję możliwością długotrwałego przechowywania i eksploatacji oraz dużą pojemnością. Typowym przy-



Rys. 2. Typowe charakterystyki wyładowania różnych baterii pierwotnych

a — baterie Leclanche braunsztynowo-cynkowe, b — baterie alkaliczne braunsztynowo-cynkowe, c — baterie srebrowe, d — baterie rtęciowe, e — baterie powietrzno-cynkowe, f — baterie Li/MnO₂, g — baterie Li/CrO_x

Radzaj baterii	200	400	600	800	1000
Baterie litowe		400			1000
Bat. powietrzno-cynkowe			650	900	
Baterie rtęciowe		400	520		
Baterie srebrowe		350	430		
Baterie alkaliczne braunsztynowe	200	300			

Gęstość energii [mWh/cm³]

Rys. 1. Gęstość energii różnych baterii pierwotnych

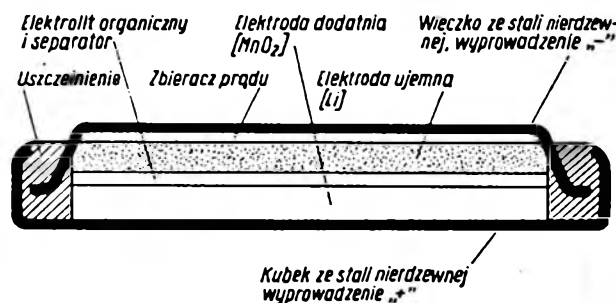
kladem mogą być baterie zasilające pamięci (najczęściej wykonane technologią CMOS, charakteryzująca się minimalnym poborem prądu) w komputerach domowych, osobistych i biurowych. Pracują one w temperaturze pokojowej, pobór prądu jest rzędu mikroamperów, natomiast wymagana jest długotrwała praca bez wymiany i niewysoka cena. W sprzęcie profesjonalnym, przemysłowym i wojskowym, gdzie temperatury pracy sięgają -40°C i $+70^{\circ}\text{C}$, potrzebne są baterie o większej wydajności prądowej i większej pojemności, mniej istotna może być natomiast trwałość. Zdarzają się wymagania ekstremalne, np. baterie kardiostymulatorów implantowanych, które przy absolutnej szczelności i małych wymiarach muszą mieć pojemność rzędu $2-3\text{ Ah}$ wystarczającą na wiele (do dziesięciu) lat niezawodnej pracy; w sprzęcie raketowym stosowane są potężne baterie o pojemności do $10\,000\text{ Ah}$. Sama nazwa „baterie litowe” jest bardzo ogólna, istnieje bowiem wiele ich rodzajów różniących się związkami chemicznymi stosowanymi na elektrody i elektrolit oraz budową. Do najmniejszych należą baterie $\text{Li}/\text{tlenek bismutu}$ i $\text{Li}/\text{siarczek żelaza}$, charakteryzujące się małą gęstością energii, małymi prądami maksymalnymi (poniżej 1 mA), oraz $\text{Li}/\text{tlenek miedzi}$ i Li/jod charakteryzujące się dużymi, zwłaszcza Li/J , gęstościami energii i bardzo dużą trwałością, ale drogie i

Rodzaje baterii litowych

Rodzaj	Napięcie	Napięcie	Gęstość energii	
	spoczynkowe	pracy	teoretyczna	praktyczna
	V	V	mWh/cm^3	mWh/cm^3
Li/CrO_n	3,8	3,0	2860	700 – 1000
$\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	2,1	1,5	2530	350 – 500
Li/MnO_2	3,5	2,9	3100	350 – 600
Li/SOCl_2	3,7	3,4	3180	700 – 950
Li/SO_2	2,9	2,7	1400	350 – 450
Li/CF_x	3,2	2,6	3100	450 – 500
Li/FeS_2	1,8	1,5	2900	300 – 400
Li/CuO	2,2	1,5	3130	550 – 650

oddające małe prądy maksymalne — odpowiednio kilkadziesiąt μA . Wszystkie cztery rodzaje są produkowane prawie wyłącznie jako małe baterie pastylkowe przeznaczone do zasilania zegarków. Jednak z powodu swoich wad i ceny są mało popularne i wytwarzają je nieliczne firmy. Nieco większe i bardziej uniwersalne są baterie $\text{Li}/\text{dwutlenek manganu}$ i $\text{Li}/\text{tlenek bismutu}$. Charakteryzują się one średnią gęstością energii i niewielkim prądem maksymalnym — Li/MnO_2 pastylkowe, ok. 1 mA , Li/MnO_2 i $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ cylindryczne o elektrodach zwijanych, ok. 20 mA . Są też stosunkowo tanie. Dodatkową ich zaletą jest nietoksyczność wydzielanych (ewentualnie) gazów. Dużą gęstością gromadzonej energii i bardzo dużą trwałością wyróżnia się nowszy rodzaj baterii $\text{Li}/\text{tlenki chromu}$. Mogą one oddawać prądy do ok. 10 mA i są stosowane głównie do podtrzymywania zawartości banków pamięci RAM w czasie, kiedy komputery są wyłączone. Do dostarczania dużych prądów, poczynając już od kilkudziesięciu mA , są stosowane baterie $\text{Li}/\text{chlorek tytanu}$ i $\text{Li}/\text{dwutlenek siarki}$ o konstrukcji zwijanej. Baterie Li/SOCl_2 charakteryzują się dużą gęstością energii, ale są raczej drogie. Znacznie częściej spotykane baterie Li/SO_2 mają średnią gęstość gromadzonej energii i są tańsze. Oba typy są produkowane w bardzo różnych kształtach i obudowach (ale nie pastylkowych).

Przy normalnej pracy baterie litowe nie wydzielają żadnych gazów, często są zresztą umieszczane w hermetycznych obudowach. Gazy wydzielane przez baterie w sytuacjach awaryjnych mogą być bardzo niebezpieczne, szczególnie toksyczne gazy wydzielają dwa ostatnie rodzaje baterii — Li/SO_2 i Li/SOCl_2 .



Rys. 3. Budowa pastylkowych baterii Li/MnO_2 (prod. Varta)

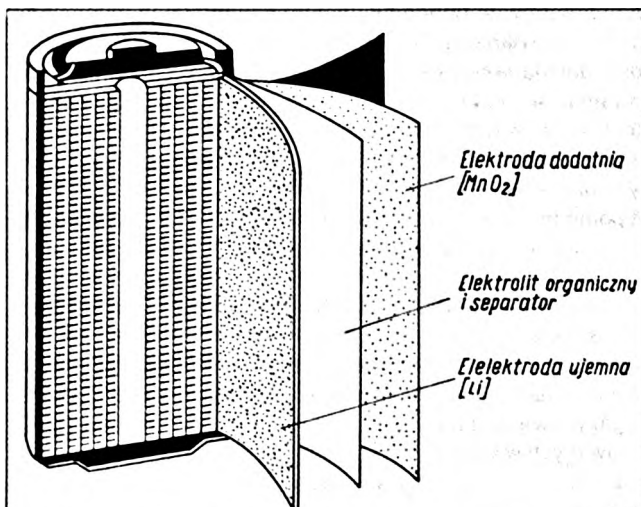
Porównanie części spotykanych rodzajów baterii litowych przedstawiono w tablicy.

Z punktu widzenia budowy wewnętrznej i działania, wszystkie baterie litowe można podzielić na baterie z katodą stałą i ciekłą. Podział ten jest jednocześnie podziałem na baterie o małej i dużej wydajności prądowej, czasem nazywanej oddawaniem energii lub mocy. Jeżeli konstruktor sprzętu wymaga długotrwałego dostarczania umiarkowanego prądu, wtedy wybór padnie na baterie z katodą stałą. Są to wszystkie baterie miniaturowe, a więc Li/MnO_2 , Li/CrO_x , Li/CF_x , Li/CuO , Li/J , $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, Li/FeS_2 i nie wymienione wcześniej, rzadko spotykane $\text{Li}/\text{tlenofosforan miedzi}$ ($\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_3)_2$). Baterie z ciekłą katodą mogą natomiast oddawać w krótkim czasie bardzo duże prądy (dużą moc). W wielu zastosowaniach, np. wojskowych, wymaga się dużej wydajności prądowej po długim składowaniu. Ciekłą katodę mają baterie Li/SO_2 i Li/SOCl_2 .

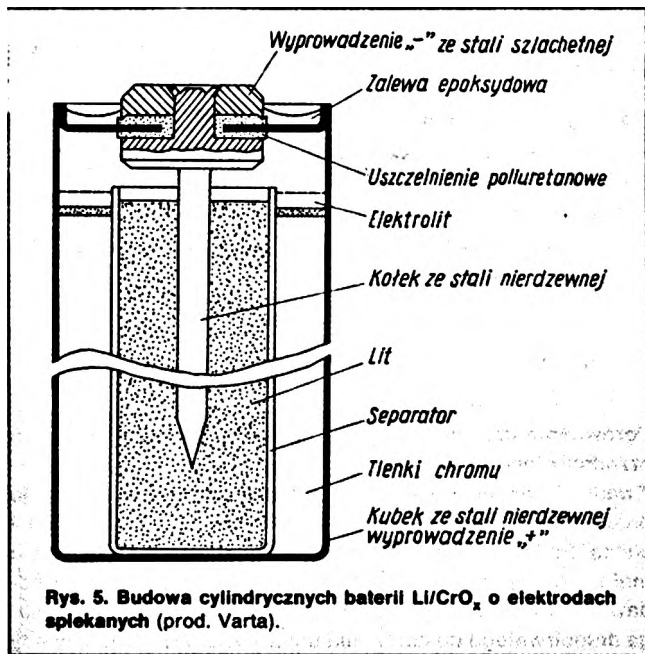
Zdecydowanym liderem na rynku baterii litowych są baterie $\text{Li}/\text{dwutlenek manganu}$, których większość właściwości została już przedstawiona. Są one budowane zarówno jako baterie pastylkowe z elektrodami prasowymi (rys. 3), jak i baterie cylindryczne z elektrodami zwijanymi (rys. 4). Baterie pastylkowe mają pojemność od 20 do 200 mAh , a najnowsze i największe 300 mAh .

Baterie cylindryczne, o nieporównanie większej powierzchni czynnej elektrod, mają zwykle pojemności od $100-200\text{ mAh}$ do 1500 mAh , chociaż są już produkowane takie baterie osiągające pojemność 3 Ah .

Znamionowe napięcie pracy pojedynczego ogniwa wynosi 3 V , typowa trwałość jest określaną na ponad 5 lat, a praktycznie osiąga się 10 lat.



Rys. 4. Budowa cylindrycznych baterii Li/MnO_2 o elektrodach zwijanych (prod. Varta)



Rys. 5. Budowa cylindrycznych baterii Li/CrO₂ o elektrodach splekanych (prod. Varta).

Podawane przez producentów temperatury pracy wynoszą $-20 \div +60^\circ\text{C}$, lecz w krótkim czasie (do kilkunastu dni) dopuszcza się pracę od -40 do $+85^\circ\text{C}$. Składować je można w temperaturach $-55 \div +60^\circ\text{C}$, przy czym i tu przekroczenie zakresu nie jest krytyczne. Należy jednak pamiętać, że ze wzrostem temperatury szybko rośnie prąd samorozładowania, a więc maleje trwałość. W temperaturze pokojowej utrata pojemności spowodowana samorozładowaniem jest mniejsza niż 1%. Stosowane są niemal wszędzie — od zegarków, stymulatorów serca i aparatów dla słobosłyszających, przez kalkulatory, zabawki elektroniczne, pamięci komputerowe RAM, urządzenia alarmowe, aparaty fotograficzne, urządzenia do pomiaru przepływu ciepła, wody, gazu itp., urządzenia telefoniczne, do kamer filmowych i wizyjnych, magnetowidów i magnetofonów oraz komputerów przenośnych.

W ostatnich latach opracowano baterie z dodatnim współczynnikiem temperaturowym rezystancji wewnętrznej. Wyposażono je w ten sposób w mechanizm samozabezpieczający. Gdy bateria zostanie przeciążona lub zwarta, wzrost prądu powoduje jej nagrzewanie się, to z kolei powoduje wzrost rezystancji wewnętrznej i automatyczne ograniczanie oddawanego prądu. Po usunięciu zwarcia bateria wraca do poprzedniego stanu, oczywiście nieco rozładowana.

Wśród baterii z fluorkiem węgla ludzimy osiągnięciem są baterie pastylkowe LIFEX (nazwa firmowa Rayovac) o pojemności do 300 mAh i rewelacyjnie małym prądem samorozładowania, ok. 10-krotnie mniejszym niż inne rodzaje baterii. Elektrolitem w tych bateriach jest czterofluoroboran litu. Czas ich życia sięga 10 lat, a zakres temperatur pracy i przechowywania $-40 \div +85^\circ\text{C}$.

Wspomniane już bardzo trwale baterie Li/CrO₂ są produkowane zwykle w obudowach cylindrycznych, ale nie z elektrodami zwijanymi, lecz splekanymi. Konstrukcję baterii lit/tlenki chromu, jednego z większych ich producentów — Varty (RFN), przedstawiono na rys. 5.

Jak widać z tablicy charakteryzują się one najwyższą praktycznie osiąganą gęstością magazynowanej energii. Czas ich magazynowania przekracza 10 lat, a pojemność baterii produkowanych w wymiarach standardowych 1/2AA i AA, wynosi $1 \div 2,5$ Ah. Zakres temperatur pracy jest większy niż baterii z dwutlenkiem manganu i wynosi $-30 \div +75^\circ\text{C}$, również z możliwością kilkunastodniowej pracy w temperaturach do -40°C i $+85^\circ\text{C}$. Zalecane temperatury przechowywania wy-

noszą $-55 \div +75^\circ\text{C}$. Baterie te są stosowane do zasilania układów scalonych, przede wszystkim do podtrzymywania pracy pamięci RAM po włączeniu komputera. Drugie przeznaczenie tych baterii to zasilanie dokładnych zegarów. Oczywiście mogą być też używane we wszystkich poprzednio wymienionych grupach urządzeń.

Do zastosowań, w których potrzebne są duże prądy oddawane w krótkim czasie, używa się baterii o katodach ciekłych. Typowym przykładem takich zastosowań w sprzęcie powszechnego użytku są fotograficzne lampy błyskowe.

Najczęściej stosowane baterie z katodą ciekłą, to lit/tlenek siarki, znacznie rzadziej droższe lit/chlorek tionylu. Są one produkowane w obudowach cylindrycznych o standardowych i niestandardowych wymiarach, obudowach dyskowych oraz różnych obudowach prostopadłościennych. Wszystkie obudowy muszą być zamykane hermetycznie przy użyciu złącz metalowo-szkłanych o dużej wytrzymałości z powodu toksyczności związków użytych w bateriach oraz wydzielających się w trakcie pracy w sytuacjach awaryjnych gazów.

Przykładowe wymagania spełniane przez te baterie o różnych pojemnościach: oddawanie prądu 1 A w ciągu kilkunastu lub kilkudziesięciu minut, impulsowe oddawanie prądów o natężeniu $2 \div 3$ A przez kilka sekund z kilkusekundowymi przerwami, oddawanie prądu poniżej 1 A w temperaturze -40°C . Takie warunki pracy występują w urządzeniach alarmowych i zabezpieczających, bojach ratowniczych i ostrzegawczych, nadajnikach na łodziach ratunkowych i różnych urządzeniach wojskowych. Temperatury pracy zalecane dla tego typu baterii mieszczą się w granicach $-20 \div +60^\circ\text{C}$, ale mogą być znacznie przekraczane w ograniczonym czasie bez szkody dla baterii. Zakres pojemności baterii Li/SO₂ i Li/SOCl₂ jest bardzo duży — od ułamków Ah do tysięcy Ah. Baterie lit/chlorek tionylu mają wysokie napięcie pracy $3,4 \div 3,6$ V i duży zakres dopuszczalnych temperatur $-55 \div +85^\circ\text{C}$.

Mimo relatywnie wysokiej, choć powoli malejącej ceny, baterie litowe szybko zdobywają rynek, wypierając inne rodzaje baterii. Na ten rok jest przewidywany wzrost sprzedaży o 24%, a ich udział w rynku baterii pierwotnych ma wzrosnąć z obecnych 23% do ponad 33% w 1995 r. Ten wzrost powinien być prawie w całości wchłonięty (i spowodowany) przez rynek sprzętu powszechnego użytku, a jeszcze dwa lata temu w sprzedaży w USA o łącznej wartości 152 mln dol. sprzęt powszechnego użytku partycypował tylko sumą 4 mln dol. Resztę odbierał przemysł i wojsko.

Oprócz litowych baterii pierwotnych od niedawna są produkowane również akumulatory litowe. Są one jeszcze kilkakrotnie droższe niż odpowiadające im pojemnością akumulatory niklowo-kadmowe, ale są od nich o wiele trwalsze i nieco mniejsze. Już kilka lat temu japońska firma Panasonic podjęła produkcję plastikowych akumulatorów litowych o średnicy 10 mm, grubości 2 mm i pojemności znamionowej 1 mAh. Napięcie znamionowe akumulatorów wynosi 3 V, ale ich wyjątkową cechą jest możliwość ładowania dowolnym napięciem między 1,5 i 3 V (zachowują się jak kondensator), przy czym ich pojemność elektryczna przy napięciu ładowania od 2 do 3 V jest stała i nie zależy od napięcia, poniżej 2 V nieznacznie maleje z obniżaniem napięcia ładowania. Można je obciążać prądem od 1 μA do 5 mA. Akumulatory są typu litowo-węglowego i mają podobny jak baterie zakres temperatur pracy $-40 \div +85^\circ\text{C}$. Fima gwarantuje 2000 cykli ładowanie-rozładowanie bez zmniejszenia pojemności. Własny prąd rozładowania jest tak mały, że akumulatory mogą pracować w zespołach z małymi bateriami słonecznymi doładowującymi je w ciągu dnia. Mimo upływu kilku lat od ich pojawienia się, akumulatory litowe rozpowszechniają się bardzo powoli. Brak również doniesień o akumulatorach o dużej pojemności. □