

Литий-тионилхлоридные ИСТОЧНИКИ ПИТАНИЯ

Владимир СОБОЛЕВ
Михаил СОКОЛОВ
mike_3qs@mail.ru
Максим РОДИН
rodin.maks@gmail.com

В мире производится несколько типов первичных химических источников тока (ХИТ) и огромное число их разновидностей, разделяющееся на группы по номиналам напряжений, габаритам и т. д.

Для многих задач подходят сравнительно недорогие солевые или щелочные батареи. Однако для промышленной электроники требуются современные мощные и энергоёмкие элементы питания. Ни солевые, ни щелочные батареи не соответствуют требованиям, предъявляемым к источнику питания подобной электроники. Они не имеют достаточных запасов энергии, не способны выдавать мощные токовые импульсы, у них короткий срок жизни, высокий саморазряд, и их выходное напряжение сильно зависит от величины остаточной емкости (рис. 1). Более подходящими для этих целей являются литиевые батареи, которые всех этих минусов не имеют.

Литиевые батареи — это ХИТ, в которых в качестве анода используется металлический литий — один из самых химически активных металлов. Он имеет самый большой электрохимический потенциал и обеспечивает самую большую плотность энергии. Высокая активность лития осложняет технологические процессы изготовления и предъявляет жесточайшие требования к герметичности ХИТ, что в конечном итоге сказывается на стоимости данных батарей. Под термином «литиевые источники тока» скрываются несколько групп первичных источников, имеющих различную химическую «начинку», разные уровни выходного напряжения (3 и 3,6 В) и отличающихся друг от друга еще по ряду признаков: электрической емкости, диапазону рабочих температур, срокам хранения и т. д.

К ним относятся:

- литий-тионилхлоридные (Li/SOCl_2);

- литий-диоксид серы (Li/SO_2);
- литий-диоксид марганца (Li/MnO_2) и др.

В таблице 1 приведены сводные характеристики литиевых ХИТ различных электрохимических систем.

Каждый из видов имеет свои особенности, но если говорить о качествах всей группы, то эти элементы, обладая большой энергетической мощностью, предназначены для работы с нагрузками, потребляющими относительно небольшой или средний разрядный ток. Наиболее изученный и технологически отработанный тип литиевых батарей — элементы на основе системы литий-диоксид марганца (Li/MnO_2), поэтому они из всей группы самые доступные по цене.

Чаще всего батареи именно этой группы применяются для питания промышленных устройств. Литиевые источники питания не любят высоких температур, но существуют специальные серии таких элементов, которые способны работать в расширенном диапазоне температур и выдавать повышенные токи разряда.

В сравнении с соевыми и щелочными батареями, литиевые ХИТ обладают очень важными преимуществами. Главное из них — высокая удельная плотность энергии. Иными словами, литиевые элементы при равных с другими ХИТ габаритах, имеют наибольший запас энергии и, следовательно, способны обеспечить более продолжительное время работы аппаратуры.

Одно из важных качеств литиевых батарей — это долгий срок хранения, достигающий десяти лет. Ток саморазряда обычно

Таблица 1. Характеристики литиевых ХИТ различных электрохимических систем

Виды ХИТ	Рабочее напряжение, В	Электрическая емкость, мА·ч	Саморазряд, % в год	Рабочий диапазон температур, °С
Li/MnO_2	3	25–950	2–2,5	–20 (–40)...+70 (+85)
Li/SO_2	2,6–2,9	450–34 000	1–2	–60...+70 (+85)
Li/SOCl_2	3,3–3,6	400–35 000	< 1–2	–40 (–60)...+60 (+150)

снижает номинальную емкость не более чем на 1% в течение одного года хранения при комнатной температуре + 25 °С. За 10 лет заряд элемента уменьшится лишь на 10%. Для сравнения: солевые батарейки хранятся не более 3–4 лет, щелочные — не более 5 лет при строгом соблюдении условий хранения.

Многие серии литиевых элементов питания имеют расширенный диапазон рабочих температур. Если щелочные батареи практически перестают работать при температуре –25 °С, то литиевые батареи могут работать при температурах от –40 до +85 °С.

Рассмотрим более подробно литий-тионилхлоридные батареи (Li-SOCl_2 — Lithium Thionyl Chloride Battery).

Низкий ток саморазряда, долгий срок хранения — безусловные достоинства тионилхлоридных батарей. Такие свойства появляются у Li-SOCl_2 батарей благодаря тончайшей изолирующей пленке хлорида лития, образующейся на поверхности металлического литиевого электрода. Она возникает в момент сборки элемента, как только литий вступает в контакт с тионилхлоридом. При возникновении пленка прерывает взаимодействие реагентов, останавливает реакцию. Это явление называется пассивацией литиевой батареи.

Существование пленки хлорида лития проявляется в низком токе саморазряда, следствием чего является длительный срок службы литиевых ХИТ.

Такие батареи имеют целый ряд преимуществ по сравнению с другими типами батарей:

- Высокая удельная емкость — до 35 А·ч (литий-диоксид марганцевые батареи производятся с удельной емкостью до 0,95 А·ч).

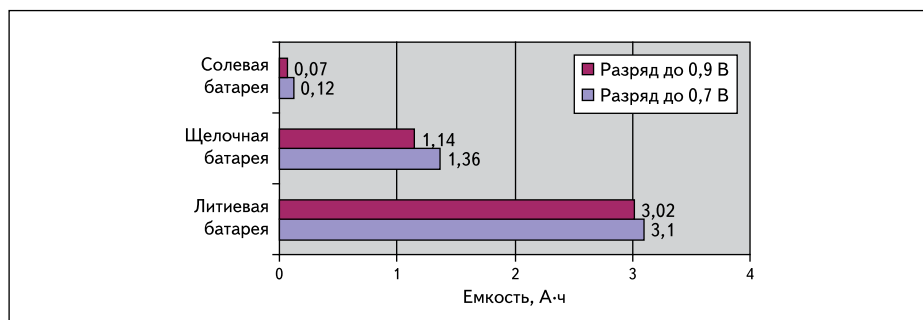


Рис. 1. Диаграмма разряда с постоянным током 750 мА

- Малый саморазряд при длительном сроке службы — до 10 лет (менее 1% от номинальной емкости в течение одного года хранения при комнатной температуре +25 °С).
- Высокое и стабильное напряжение 3,6 В, позволяющее напрямую либо с использованием регуляторов напряжения питать различные устройства с номинальным напряжением 3,3 В и ниже.
- Широкий диапазон рабочих температур — от -60 до +85 °С. Лидеры мирового рынка заявляют в технической документации о том, что они гарантируют устойчивую работу своих элементов при +130 °С и даже +150 °С.
- Высокая нагрузочная способность при импульсной нагрузке вследствие малого внутреннего сопротивления.
- Защита от перегрузки и короткого замыкания с помощью встроенного позистора (РТС).
- Негорючий электролит.
- Возможность перевозки любым видом транспорта.

Основными областями применения, где данные батареи практически не имеют альтернативы, являются:

- промышленная электроника;
- питание приборов с высоким энергопотреблением;
- схемы резервного питания;
- автономные устройства, работающие в труднодоступных местах при жестких климатических условиях.

Главный недостаток этой группы элементов — их высокая стоимость. Она вызвана сложностью изготовления таких элементов питания. Высокая химическая активность лития требует создать надежную изоляцию его от воздействия окружающей среды. В то же время необходимо обеспечить выход из корпуса батареи газов, образующихся при разряде. Немаловажным фактором является и необходимость монтажа терморезистора внутри корпуса батареи. Решение всех этих вопросов при изготовлении литий-тионилхлоридных батарей приводит к их высокой стоимости. Но приходится идти на эти расходы, так как пока альтернативы этим элементам питания нет.

Явление пассивации не только позволяет создавать мощные и энергоемкие элементы питания, но и вносит негативные последствия. Это требует большего внимания и аккуратности в применении таких ХИТ.

Пассивация проявляется в виде пониженного напряжения на клеммах батареи в момент подключения источника к нагрузке. Если номинальное напряжение у Li/SOCl₂ батарей при стандартном токе разряда должно быть порядка 3,6 В, то из-за изолирующей пленки оно может понизиться до 2,3–2,7 В или еще ниже. Процесс разряда постепенно разрушает пленку, тем самым снижая внутреннее сопротивление ячейки. Это приводит к увели-

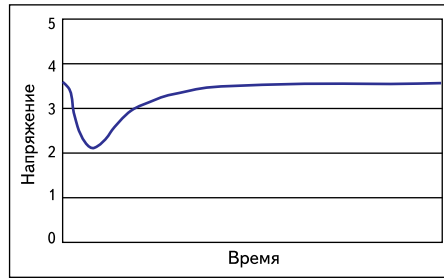


Рис. 2. График задержки выхода источника питания на рабочее напряжение

чению напряжения ячейки, которое должно оставаться стабильным во время разряда при прочих неизменных условиях протекания процесса (рис. 2). При увеличении нагрузки после стабилизации напряжения оно может снова упасть до того момента, когда пассивационная пленка вновь не будет полностью удалена. Если убрать или уменьшить нагрузку, пассивационная пленка восстановится и станет влияющим фактором при следующем использовании батареи.

Со временем толщина хлорида лития нарастает, а пропорционально толщине пленки растет и сопротивление изоляции, снижается выходное напряжение и уменьшается разрядный ток. Высокое сопротивление пленки сказывается на величине разрядного тока, снижая его менее допустимых пределов. В результате, мощности элемента питания может быть недостаточно, и электронный прибор, получающий питание от литиевого источника, может работать неустойчиво. Более того, со временем, по мере роста пленки, повышения внутреннего сопротивления элемента и снижения выходного напряжения прибор может перестать работать совсем, хотя батарея еще не исчерпала свою емкость даже наполовину. Избежать появления пленки невозможно в принципе, но с негативными проявлениями пассивации бороться можно.

Значительные негативные проявления процесса пассивации начинаются после длительного хранения (около 6 месяцев) либо использования в микротоковом режиме (единицы — десятки микроампер). На толщину пленки и скорость ее роста влияет ряд факторов: температура воздуха на складах хранения, время хранения элементов питания и, наконец, режим потребления прибора при подключении ХИТ к нагрузке.

Скорость образования пленки — это скорость протекания химической реакции, которая в свою очередь зависит от температуры. Чем выше температура на складе, где хранятся источники, тем быстрее нарастает пленка, тем больше пассивируется ХИТ.

Степень пассивации зависит от времени хранения. Чем дольше лежит батарея на полке, тем более толстая изолирующая пленка успевает вырасти на поверхности лития и тем глубже продвинется процесс пассивации.

Тем больше станет внутреннее сопротивление источника питания.

В реальной жизни редко встречаются устройства, всегда работающие в одном режиме. Чаще бывает, что прибор большую часть времени находится в дежурном микротоковом режиме, периодически переключаясь в режим среднего потребления. При этом иногда ему требуются большие токи. Если батарея установлена в прибор после длительного хранения или если пребывание в режиме микропотребления длится достаточно долго, чтобы на поверхности литиевого анода успела образоваться прочная изолирующая пленка, то переход к режиму высокого потребления может не произойти.

Понижение напряжения на клеммах батареи в момент подключения источника к нагрузке в меньшей мере влияет на приборы с микропотреблением (менее одного миллиампера). При включении прибора напряжение немного снизится и в дальнейшем останется постоянным на уровне, приемлемом для его нормальной работы. Пассивация батареи продолжается. Изолирующая пленка на аноде продолжает нарастать, что может привести к сбоям в работе прибора. Коэффициент полезного использования электрического заряда батареи снижается. При таком режиме работы нерационально использовать энергоемкие литиевые батареи.

При подключении устройств со средним уровнем потребления (около 10 мА) происходит резкое падение уровня напряжения сразу после подключения нагрузки. Такое поведение источника питания объясняется сначала существованием, а затем разрушением пассивирующей пленки.

При работе с аппаратурой, потребляющей десятки миллиампер (3–5-кратный ток по отношению к нормальному разрядному току), в начальный момент при подключении источника к нагрузке напряжение на клеммах снизится, причем оно может стать ниже минимально допустимого значения напряжения прибора. В такой момент прибор выключается и перестает выполнять свои функции.

Чтобы исключить влияние пассивации батарей и не допустить падения ее напряжения ниже минимально допустимого значения напряжения прибора, рекомендуется оснащать его средствами преодоления задержки напряжения. Это наиболее рационально делать для приборов, работающих в труднодоступных местах.

После длительного хранения литий-тионилхлоридных батарей перед их использованием надо проводить их депассивацию. Продолжительный разряд ячейки определенным значением тока позволяет заранее пройти точку резкого падения напряжения.

Можно предупредить образование толстого слоя изолирующей пленки хлорида лития и уменьшить степень негативного проявления пассивации с помощью регулярной нагрузки литий-тионилхлоридных батарей

Таблица 2. Рекомендации по восстановлению батарей

Тип батареи	Минимальное сопротивление, при котором батарея не пассивируется, Ом	Нагрузка, необходимая для восстановления батареи после одного года хранения
ER14250	660	20 мА в течение 15 мин.
ER14335	580	25 мА в течение 15 мин.
ER14505	330	30 мА в течение 15 мин.
ER17335	330	25 мА в течение 15 мин.
ER18505	220	35 мА в течение 20 мин.
ER26500	165	60 мА в течение 25 мин.
ER34615	110	75 мА в течение 40 мин.
ER341245	66	200 мА в течение 30 мин.

импульсным током одним из следующих способов:

1. Нагружать импульсным током величиной не менее 1,25% от номинальной емкости длительностью 3 с один раз в сутки.
2. Нагружать импульсным током величиной не менее 1,25% от номинальной емкости длительностью 1 с два раза в сутки.

Для примера в таблице 2 приведены рекомендации по восстановлению некоторых типов батарей фирмы Omnicell, которые подверглись пассивации в течение одного года хранения, а также минимальные значения со-

противления нагрузки, при которых батареи не пассивируются.

В заключение следует признать, что литий-тиониохлоридные батареи имеют недостатки, в том числе наличие эффекта пассивации и сравнительно высокую стоимость. Однако это не должно останавливать потребителя от использования этих источников тока. Можно и нужно использовать литий-тиониохлоридные батареи во многих областях, особенно там, где проблематично применять другие типы батарей. Главное — не забывать об особенностях их применения. ■