

Литий-тионилхлоридные источники питания

Соболев В.А. Главный конструктор изделий новой техники ФГУП «Калугаприбор»

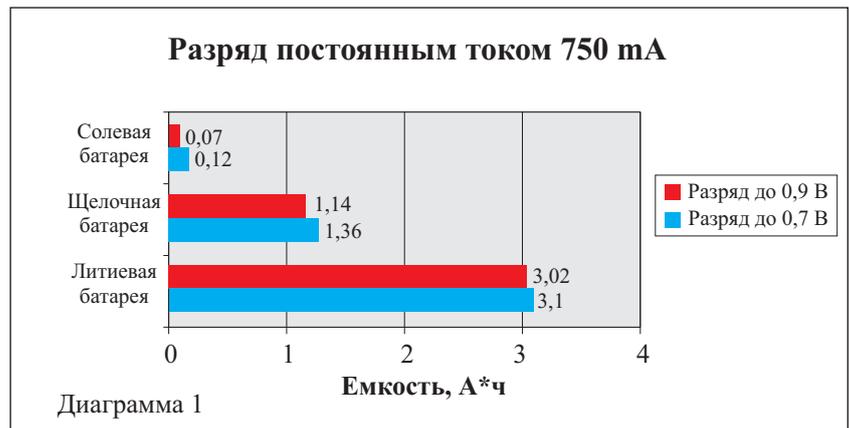
Соколов М.А. Технический специалист ООО «Марком»

Родин М.С. Технический специалист ООО «Марком»

В мире производится несколько типов первичных химических источников тока и огромное число их разновидностей, разделяющееся на группы по номиналам напряжений, габаритам и т.д. Все это море источников тока очень неоднородно по свойствам.

Для многих задач чаще всего обходятся сравнительно недорогими солевыми или щелочными батареями. Однако для промышленной электроники требуются современные мощные и энергоемкие 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 очень сильно зависит от величины остаточной емкости. Более подходящими для этих целей являются литиевые батареи, которые всех этих минусов не имеют.

Литиевые батареи - это химические источники тока, 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. Вместе с тем, высокая активность лития очень осложняет технологические процессы изготовления и предъявляет жесточайшие требования к герметичности источника тока, что в конечном итоге сказывается на стоимости данных батарей. Напомним, что под термином «литиевые источники тока» скрываются несколько групп первичных источников, имеющих различную химическую начинку, разные уровни выходного напряжения (3,0 В и 3,6 В) и отличающихся друг от друга еще



по ряду признаков - электрической емкости, диапазону рабочих температур, срокам хранения и так далее.

К ним относятся:

- литий-тионилхлоридные (Li/SOCl₂);
- литий-диоксид серы (Li/SO₂);
- литий-диоксид (Li/MnO₂) и другие.

Каждый из видов имеет свои особенности, но если говорить о качествах всей группы в целом, то данные элементы, обладая большой энергетической мощностью, в силу технологических особенностей предпочитают работу 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/MnO₂), поэтому они из всей группы самые доступные по цене.

Чаще всего батареи именно этой группы применяются для питания промышленных устройств. Хотя в целом можно сказать, что 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 солевыми и щелочными батареями, литиевые обладают очень важными преимуществами. Главное из них - высокая удельная плотность энергии. Иными словами, литиевые элементы при равных с другими химическими источниками тока 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 снижает номинальную емкость не более чем на 1% в течение одного

года хранения при комнатной температуре + 25°C. То есть за десять лет заряд элемента уменьшится лишь на 10%. Для сравнения: солевые батарейки не хранятся более 3-4 лет, щелочные - не более 5 лет при строгом соблюдении условий хранения.

По сравнению с более простыми щелочными и солевыми элементами, многие серии литиевых элементов питания имеют расширенный диапазон рабочих температур. Если щелочные батареи, к примеру, практически перестают работать при температуре -25°C, то литиевые батареи могут работать при температурах от -40 до +85°C.

Рассмотрим более подробно литий-тионилхлоридные батареи (Li-SOCl₂ - Lithium Thionyl Chloride Battery).

Низкий ток саморазряда, долгий срок хранения - безусловные достоинства тионилхлоридных батарей. Эти свойства своим существованием обязаны тончайшей изолирующей пленке хлорида лития образующейся на поверхности металлического литиевого электрода. Она возникает еще в момент сборки элемента, как только литий вступает в контакт с тионилхлоридом. А возникнув, пленка прерывает взаимодействие реагентов, останавливает реакцию. Это явление называется **пассивацией** литиевой батареи.

Существование пленки хлорида лития проявляется главным образом в низком токе саморазряда, следствием чего является длительный срок службы литиевых источников тока.

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

- Высокая удельная емкость - до 35 Ач (напомним, что литий-диоксид марганцевые батареи производятся с удельной емкостью до 0,95 Ач).

- Исключительно малый саморазряд при длительном сроке службы - до 10 лет (менее 1 % от номинальной емкости в течение одного года хранения при комнатной температуре + 25°C).

- 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 -55 до +85°C. Лидеры мирового рынка заявляют в технической документации о том, что они гарантируют устойчивую работу своих элементов при +130°C и даже +150°C.

- 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, где требуются достаточные запасы энергии, способность выдавать мощные токовые импульсы, продолжительный срок службы, низкий саморазряд и стабильность выходного напряжения, которое не сильно зависело бы от величины остаточной емкости;

- питание приборов с высоким энергопотреблением;

- схемы резервного питания;

- автономные устройства, работающие в труднодоступных местах при жестких климатических условиях.

Главный серьезный минус этой группы элементов - их высокая стоимость. Она вызвана сложностью изготовления таких элементов питания. Литий является самым химически активным металлом. Требуется создать надежную изоляцию его от воздействия окружающей среды. В тоже время необходимо обеспечить выход из корпуса батарейки газов, образующихся при разряде. Немаловажным является необходимость монтажа терморезистора внутри корпуса батареи. Решение всех этих вопросов при изготовлении литий-тионилхлоридных батарей приводит к их высокой стоимости. Но на расходы приходится соглашаться, т.к. 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 их применении.

Нежелательное явление **пассивации** 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 даже еще ниже. Процесс разряда постепенно разрушает пленку, тем самым, снижая внутреннее сопротивление ячейки. Это приводит к

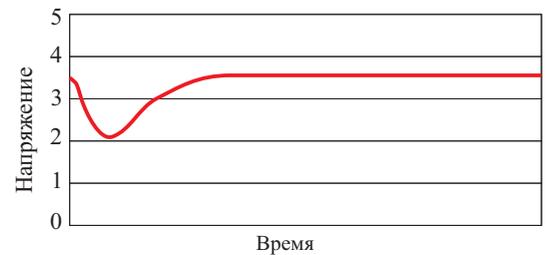


Рисунок 1

увеличению напряжения ячейки, которое должно оставаться стабильным во время разряда при неизменных прочих условиях протекания процесса (рис. 1). 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.

С течением времени 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 ниже 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-ти 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 источников тока к нагрузке.

Скорость образования пленки - это скорость протекания химической реакции, которая в свою очередь зависит от температуры. Применительно к данному случаю, чем выше температура на складе, где хранятся источники, тем быстрее нарастает пленка, тем больше пассивируется источник тока.

Степень пассивации зависит также 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, соответственно, 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. Однако 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 вовсе. При попытке переключиться напряжение питания снизится ниже допустимого уровня и элемент питания выйдет из строя.

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 остается постоянным на уровне приемлемом для нормальной его работы. Пассивация батареи продолжается. Изолирующая пленка на аноде продолжает нарастать, что, в конце концов, может привести к сбоям в работе прибора. Коэффициент полезного использования электрического заряда батареи снижается. При таком режиме работы не рационально 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 обычно выключается и перестает выполнять свои функции.

Для того 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.

Возможно предупредить образование толстого слоя изолирующей пленки хлорида лития и уменьшить степень негативного проявления эффекта пассивации с помощью регулярной нагрузки литий-тионилхлоридных батарей импульсным током одним из ниже следующих способов.

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

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

Для примера в таблице 1 (см. ниже) приведены рекомендации по восстановлению некоторых типов батарей фирмы Omnicell, которые подверглись пассивации в течение одного года хранения, а также минимальные сопротивления нагрузки, при которых батареи не пассивируются.

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

Таблица 1

Основными достоинствами литий-тионилхлоридных батарей являются исключительные энергетические характеристики, низкий саморазряд, долгий срок хранения и широкий рабочий диапазон температур.

В заключение можно сказать, что литий-тионилхлоридные батареи имеют некоторые отрицательные стороны, 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-тионилхлоридные батареи во многих областях, особенно там, где проблематично применять другие типы батарей. Главное не забывать об особенностях их применения.