

ELDOBHATÓ LÍTIUMELEMEK A VILÁG VEZETŐ GYÁRTÓJÁTÓL EVE BATTERY AZ ENDRICH KÍNÁLATÁBAN

A hordozható elektronikai eszközök számára megfelelő tápellátást találni nagy kihívás, aki nem járatos a témában, könnyen választhat az adott alkalmazáshoz rosszul vagy egyáltalán nem illeszkedő elemet. Könnyebb a dolgunk, ha az eszköz újratölthető akkumulátorral szerelt, ilyenkor a gyártó által biztosított töltővel biztonságosan és megfelelő ideig működtethetjük a készüléket. Ha mégis eldobható elemre lenne szükség, akkor mind a tervezőnek, mind a felhasználónak tisztában kell lennie a technikai lehetőségekkel. A piacon kapható egyszer használatos (primer) elemek változatos méretekben kaphatóak, és kémiai rendszerüket tekintve is sokfélék lehetnek. A régi szén-cink elemeket felváltották a széles körben használatos alkálielemek, ma pedig az ipar előszeretettel használja a lítium-elemeket, melyek tartósabbak, jobban terhelhetőek, könnyebbek a hétköznapi eldobható elemeknél. Cikkünk segít eligazodni a tervezőmérnököknek az egyes változatok között a világ egyik vezető primer elemgyártója, az EVE Battery kínálatának bemutatásával

Lítiumtechnológia – eldobható és tölthető elemek

Az elem olyan energiatároló és -átalakító rendszer, mely kémiai reakció útján képes töltést létrehozni, azaz a kémiai energiát villamos energiává alakítani. Ebben a minireaktorban – annak áramkörbe kapcsolásakor – lejátszódó kémiai reakció szabad elektronokat hoz létre. A telep kisülése során ezeknek a szabad elektronoknak a katód felé áramlása az a villamos áram, melyet az anód és katód közé kapcsolt külső áramkör táplálásához használhatunk fel. Ha a kisülés után a kémiai reakció nem visszafordítható, akkor primer (eldobható) telepről beszélünk, ha valamelyik, a reakcióban részt vevő anyag elfogy, az elem lemerül, és cseré-re szorul. Ha külső töltőáram felhasználásával a töltés visszaállítható, akkor szekunder, azaz tölthető elemről beszélünk.

Az elemtechnika fejlődése során a lítium mint a legkisebb sűrűségű, legnagyobb elektrokémiai potenciállal és legjobb energiatárolóképesség/tömeg hányadossal rendelkező fém alkalmazhatósága került előtérbe. A szakirodalom a „lítium vagy lítium-fém elemeken” a fém lítiumadóddal rendelkező primer (eldobható) elemeket érti, ami nem keverendő össze az újratölthető „lítiumion” elemekkel. Ez utóbbiak anódja nem fémlítium, hanem grafit, katódja pedig lítium kombinációja valamilyen átmenetifém (nikkel, kobalt, mangán, vas)-oxidokkal, az elektrolit pedig szerves karbonát oldószerben oldott lítiumsó. Kisüléskor a rendkívül gyorsan reagáló lítium, elektronját feladva, Li^+ ionná alakul, a szabad elektronok áramlása pedig elektromos áram formájában hasznosul. Töltéskor a külső villamos feszültség hatására a Li^+ ionok visszaáramolva interkalálódnak az anód po-

rózus grafitanyagába, így újra kész a rendszer az energiatermelésre.

A hagyományos, újratölthető Li-ion elemek mellett a 90-es évek vége felé megjelentek a folyékony elektrolitot szilárd polimer vegyületekkel helyettesítő Li-Poly elemek, melyek nem a Li-ion elemeknél általános merev fémházzal, hanem hajlékony borítással, változatos és kis méretekben készülnek, és bár kapacitásuk kisebb, mégis ideális energiaforrások lettek a hordozható elektronikai eszközöknek.

Az EVE Battery mind a Li-ion, mind a Li-Poly technológiát alkalmazza újratölthető elemei gyártásához, azonban a világon igazán vezető szerepe az eldobható elemek (primer cellák) piacán van.

Lítium–fém primer elemek általános jellemzői

Hőmérséklet/páratartalom

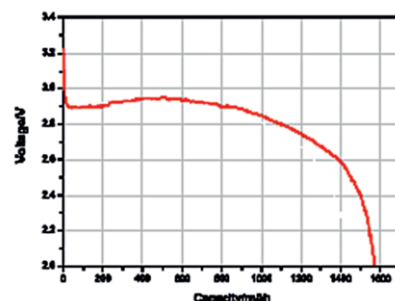
Az elemek legnagyobb ellensége a magas hőmérséklet: a nagy hőmérsékleten tárolt primer elemek önkisülése elérheti a 35%-ot is, ezért lehetőség szerint tároljuk az elemeket $+10^\circ\text{C}$ és $+25^\circ\text{C}$ között, és kerülni kell a 40% alatti és 95% feletti relatív páratartalmat is!

Névleges kapacitás

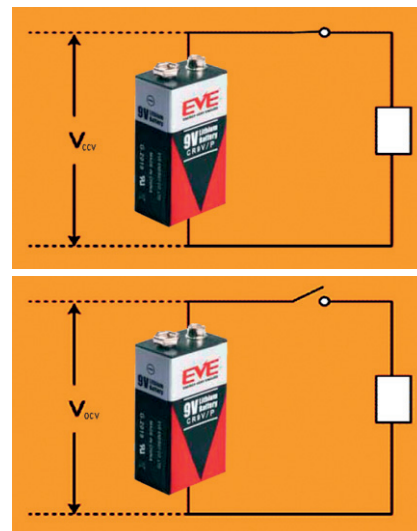
Adott kisütési körülmények (adott C-rate – kisütési áram) mellett értelmezett, a teljes feltöltéstől a letörési feszültség eléréséig rendelkezésre álló Ah-érték, melyet a kisütési áram értékének (A) a kisülésig eltelt idő (h) szorzatával definiálunk.

$$C = I(A) * t(h)$$

Telepfeszültség



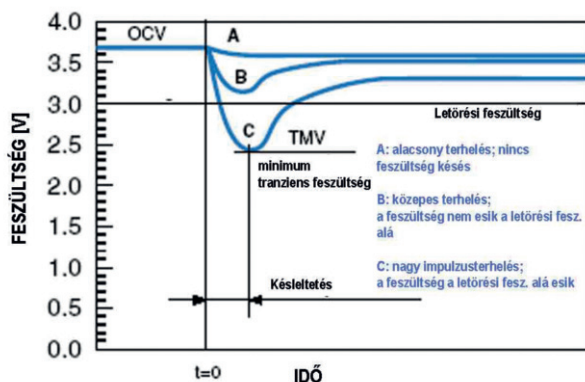
Többféle különböző feszültség definíciójára van szükség az elemek jellemzéséhez. A névleges feszültség az elem elsődleges jellemzésére referenciaként szolgál, a valóságban azonban meg kell különböztetni az úgynevezett nyitott állapotú OCV (Open Circuit Voltage) és a terhelés alatti CCV (Closed Circuit Voltage) értéket. Az a feszültség, ahol az elem teljesen kisültnek tekinthető, az ún. letörési vagy Cut-Off feszültség.



Passziváció

A passziváció a primer lítiumelemekre jellemző fizikai jelenség, mely a fém lítiumanód és az elektrolit kölcsönhatásával van kapcsolatban. Amikor a gyártás során a cellába elektrolit kerül, egy vékony, ún. passzivációs réteg alakul ki az anódfelületen, melynek fontos szerepe van abban, hogy terheletlen állapotban a további reakciót megakadályozza.

lyozva az elemet megvédi a lemerüléstől. Amikor a cellában áram kezd folyni, az ion-áramlás elbontja a passzívációs réteget. Normálkörülmények közt a vékony réteg nem csökkenti a telep használhatóságát, ám ha az rossz tárolási körülmények miatt nagyon megvastagszik, akkor problémát jelenthet a terhelés rákapcsolásakor. Hosszú, hónapokig vagy évekig tartóan szobahőmérséklet felett tárolt lítiumelemekben a passzívációs réteg nagyon megvastagodhat, ami a terhelés megjelenésekor késleltetést okozhat az elvárt kimeneti feszültség megjelenésében. Míg kis áramterheléskor a késleltetés után elfogadható idő alatt megérkezik a feszültségválasz, ha az elemnek hirtelen nagy impulzust terhelést kell kiszolgálnia, előfordulhat, hogy a feszültség a letörési feszültség alatt marad. A megfelelő tárolási körülmények biztosítása a legjobb módszer a feszültségkésleltetési problémák leküzdésére, bár számos más módszerrel is javíthatunk a passzíváció okozta problémákon, például folyamatos alacsony terhelésen való tartással, vagy intelligens programozott indítással is.



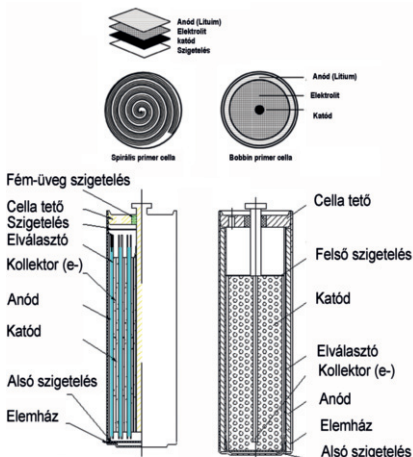
Nem szabad azonban a passzívációt káros jelenségnek tartani, hiszen ez biztosítja a lítiumelemek kivételesen hosszú tárolhatóságát. A későbbiekben részletesebben foglalkozunk a LiMnO_2 -elemekkel, melyeknél a passzíváció még sokáig történő tároláskor és rövid ideig tartó magas hőmérsékletnek kitettségnél sem jelentkezik. A többi Li-alapú kémiai rendszer esetén alacsony és folyamatos terhelés az ideális.

Belső felépítés

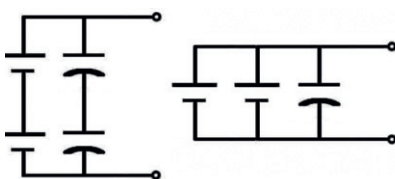
A primer Li-elemek belső felépítéséről is kell szólni néhány szót, mert a struktúra jelentős viselkedései eltéréseket eredményez. A hengeres LiSOCl_2 -elemek általában spirális, vagy ún. „Bobbin”-struktúrájúak.

Előbbiek mag köré spirálisan tekercselt nagy felületű fémlapot használnak a nagy ára-

mok eléréséhez, míg a Bobbin-cellák fémlítiumból készült hengerből és cércserecsre hasonlító, belső elektródából állnak, ahogy az alábbi ábrán is látható.



A spirális cellákban minél több rétegű a tekercs, annál kisebb hely van az elektrolit számára, ezért ezeknek az elemeknek a töltéshordozó képessége kisebb, azonban a nagy elektródafelület miatt az impulzusáramuk igen magas. A Bobbin-cellákban nagyobb az elektrolit mennyisége, és bár kisebb áramot tudnak leadni, energiatároló képességük 30%-kal magasabb, mint az azonos méretű spirális celláké. Ezért az alkalmazástól függően, ott ahol pillanatszerű, nagy áramerősségre van szükség, a spirális cellák kerülnek előtérbe, ahol pedig a kapacitás a lényegesebb, ott a Bobbin-cella alkalmazható eredményesebben. (Megjegyzendő, hogy a spirális cella a nagy áramimpulzus-leadási képessége okán külső fizikai behatás esetén veszélyesebb, és bár az EVE speciális biztonsági szelepei a komoly problémákat megakadályozzák, az ilyen elemekből épült nagy energiájú csomagok használata helyett inkább Bobbin-elemek és nagy impulzusáramot biztosítani képes SPC eszközök együttes használata javasolt.)



endrich

components of life

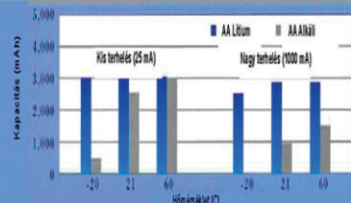
Lítium-vas-diszulfid (LiFeS_2) eldobható elemek

A hengeres LiFeS_2 1,5 V-os telep feszültsége kompatibilissá teszi minden AA és AAA eldobható elemmel, azonban használata a hagyományos elemekkel szemben számos előnnyel jár, mint például az extrém kis hőmérsékleten való alkalmazhatóság, a 15 év szobahőmérsékleten való tárolás utáni működőképesség és a hosszabb élettartam.



Alkáli és LiFeS_2 elemek összehasonlítása

A különböző hőmérsékleten tárolt elemek működési idejének összehasonlítása



Alkáli és LiFeS_2 elemek összehasonlítása egyenletes terhelés mellett különböző hőmérsékleten és terhelési áramokkal

- 1,5 V AA és AAA elemek közvetlen helyettesítése
- Sokkal nagyobb teljesítmény
- Közepes vagy erős igénybevétel esetén sokkal hosszabb élettartam, mint más eldobható elemeknél
- Alacsony hőmérséklet (-40°C) esetén sokkal jobb teljesítmény
- Magasabb üzemi feszültség és laposabb kisülési karakterisztika
- Sokkal kisebb önkisülés
- Sokkal hosszabb szobahőmérsékleten való tárolhatóság
- Sokkal hosszabb nagy hőmérsékleten ($+60^\circ\text{C}$ -ig) való tárolhatóság
- Kisebb tömeg
- Nem tartalmaz higanyt, kadmiumot és ólmot

Endrich Bauelemente Vertriebs GmbH



Tel.: (+36-1) 297-4191
z.kiss@endrich.com
www.endrich.com

A spirális cellák másik előnyös tulajdonsága, hogy a feszültségkésleltetésük kisebb, mint a Bobbin-struktúrájú társaiké. A fenti SPC-vel épített elemcsomagok ezt a problémát is kiküszöbölik, mert az energia az SPC-ből késleltetés nélkül kerül a rendszerbe.

Cikkszám szabványok

Az elemgyártók követik a vonatkozó szabványokat, így viszonylag könnyű dolga van a fejlesztőknek az egyes termékek összevetésekor. Ahhoz, hogy teljes legyen a kép, bemutatjuk ezeket az elnevezési szabályokat is. A primer (eldobható) elemek elsődlegesen kémiai rendszerük alapján kerülnek megkülönböztetésre:

	(-)	Elektrolit	(+)
–	Zn	Ammónium-klorid; cink-klorid	MnO ₂ – mangán-dioxid
A	Zn	Ammónium-klorid; cink-klorid	O ₂ – oxigén
B	Li	Szerves elektrolit	CFx – szén-monofluorid
C	Li	Szerves elektrolit	MnO ₂ – mangán-dioxid
E	Li	Nem vizes alapú-szervetlen elektrolit	SOCl ₂ – thionyl-klorid
F	Li	Szerves elektrolit	FeS ₂ – vas-diszulfid

A cellákat formájuk és méretük alapján is elkülönítjük a cikkszám második betűjétől kezdődően:

R – kör alakú, hengeres cella

F – lapos cella

S – négyzet alakú cella

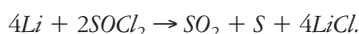
Típus	Átmérő	Magasság	Szélesség	Vastagság
CR2032R	20	3,2	–	–
CF502445	–	5,0	24,0	45,0

Az EVE Battery eldobható primer elem-típusai közül a következőket tekintjük részletesen át:

- LiSOCl₂ – lítium-thionyl-klorid
ERxx/EFxx
 - Nagy hőmérsékletű elemek – LiSOCl₂
 - Implantátumelemek LiSOCl₂ kémiai rendszer, rozsdamentes acél- vagy titániumházban
- LiMnO₂ – lítium-mangán-dioxid
CRxx/CFxx
- LiFeS₂ – lítium-vas-diszulfid AA/AAA

LiSOCl₂ – Lítium thionil klorid „ER”-elemek

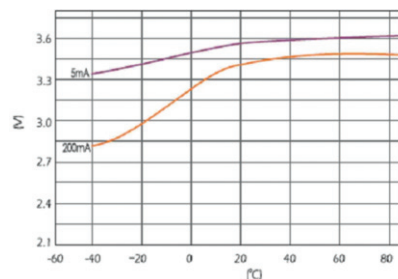
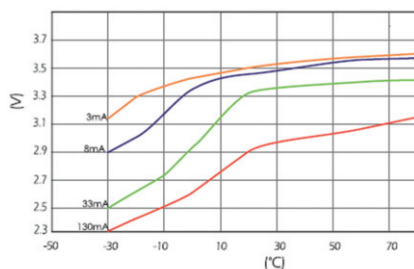
Kémiai rendszerét tekintve ez az elemcsalád porózus (szén) és SOCl₂ keverékéből, folyékony katódból és fém lítiumanódból áll. A kisülés során bekövetkező kémiai reakció a következő:



A lítium-thionil-klorid-elemek üresjárati feszültsége 3,66 V, és 3,4 – 3,6 V körüli terhelés alatti üzemi feszültségükkel az egyik legnagyobb feszültségű primer cellatípusok a piacon.

Elem típus	OCV (V)	CCV (V)	Cut off (V)
Litiumelem	Li/SOCl ₂	3,67	3,6~3,3
	Li/SO ₂	3,1	2,9~3,1
	Li/MnO ₂	3,5	2,8~2,7
	Li/CuF ₂	3,1	2,7~2,6
	Li/CuO	1,5	1,6~1,4
Egyéb eldobható elem	Zn/HgO	1,35	1,6~1,2
	Zn/MnO ₂ Alkalence	1,5	1,25~1,15
	Zn/MnO ₂ Neutrality	1,5~1,75	1,25~1,15

½ AA mérettől D (góliát) méretig elérhetők, és ez a család a legnagyobb energiasűrűségű (1280 Wh/dm³) az eldobható elemek között. Működési hőmérséklet-tartománya –55 °C – +85 °C, de létezik speciálisan kialakított 15 °C kiterjesztett üzemi hőmérséklet tartománnyal rendelkező változata is. A család önkisülése extrém alacsony, kevesebb mint 1% @ 20 °C, emiatt rendkívül hosszú ideig, 10-20 évig is tárolható megfelelő körülmények között. UN- és UL-tanúsítványai garantálják a biztonságos szállítását és alkalmazást. Spirális változatban (pl. ER14250M) elérhetők a nagy impulzusáram-igényű alkalmazásokhoz, ilyenkor az EVE által alkalmazott anódszelepek felelnek a biztonságért, a hosszabb működéshez pedig Bobbin-változatok választhatók (pl. ER14250).



Az elem kapacitása adott kisütési áram mellett meghatározza a kisütés időtartamát, a kisütés ideje alatt azonban az üzemi (CCV) feszültség idővel csökkenni kezd. Az ER-elemek betervezésekor figyelembe kell

venni, hogy a külső hőmérséklet nagy hatással van az elem viselkedésére. A megelőző ábrákon egy Bobbin-struktúrájú (ER17505) és egy spirális (ER17505M) elem feszültség-hőmérséklet karakterisztikái hasonlíthatók össze különböző terhelőáramok mellett.

Látható, hogy a spirális cellák kevésbé érzékenyek a külső hőmérséklet változására, ráadásul a passziváció sem oly mértékben jelentkezik náluk, ellenben kapacitásuk kisebb, mint a Bobbin-típusoké.

Az ER-elemek korábban említett rozsdamentes acéltokozású, extrém rázkódás- és mechanikaisokk-álló, kiterjesztett hőmérséklet-tartományú (ER14250MR-150) változata kiválóan alkalmazható az olajfűrés szenzorainak tápellátására.

Az ER-elemek alkalmazásai

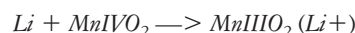
- Áram- és gázmérők, fogyasztásmérők
- Autóipari telematika
- GPS-, RFID-alkalmazások
- Biztonságtechnikai berendezések
- Professzionális elektronika
- Olajfűrés

	Spirális (ERxxM)	Bobbin (ERxx)
Kapacitás	–	+
Impulzusáram	+	–
Passziváció	+	–
Biztonság	–	+

(Érdekességgként említem meg, hogy az EVE Battery 2014-ben napi 400 000 db ilyen elemet gyártott, melyek túlnyomórészt többsége hengeres elem.)

LiMnO₂ – lítium-mangán-dioxid „CR”-elemek

Kémiai rendszerét tekintve ez az elemcsalád egy szerves alapú, nem korrodáló, nem mérgező, folyékony elektrolittal feltöltött, szilárd MnO₂ katódból és fém lítiumanódból áll. A kisülés során bekövetkező kémiai reakció a következő:



A lítium Li^+ ionná alakulása során elektronok szabadulnak fel, ezek zárt áramkörben elektromos áramként való szabad áramlása biztosítja a kémiai energia villamos energiává alakulását. A CR-elemek cellafeszültsége 3 V (OCV=3,1 ... 3,4 V CCV=3,0 V), működési hőmérséklet-tartománya pedig $-40^\circ\text{C} - +85^\circ\text{C}$ hengeres típusok esetén, gombaelemeknél pedig $-20^\circ\text{C} - +70^\circ\text{C}$. Az autóiparban előszeretettel használják a kiterjesztett hőmérséklet-tartományú $-40 - +125^\circ\text{C}$ változatokat, elsősorban TPMS (keréknyomás-ellenőr) rendszerekben. Bár a CR-cella energiasűrűsége elmarad az ER-családoknál szokásos értékektől, számos előnyös tulajdonságuk van ezeknek az elemeknek, például nincs szükség semmilyen védő áramkörre, és a folyékony katódos rendszerektől eltérően a passzíváció sem okoz problémát. Mivel nem tartalmaz kadmiumot, ólmot, higanyt, környezetbarát megoldást jelent. Önkisülése kisebb, mint 1% @ 20°C , emiatt rendkívül hosszú ideig, akár 10 évig is tárolható megfelelő körülmények között. Leginkább akkor javasolt használata, ha kisméretű, vékony, könnyű elemre van szükség viszonylag kis terhelésre. A hengeres kialakítású és gombaelemváltozatok mellett létezik az EVE kínálatában 9 V-os elem is, mely 3 db 3 V-os cella sorba kapcsolásával és egybetekozásával készül.



(Itt is megemlíteném, hogy az EVE Battery 2014-ben napi 720 000 db ilyen elemet gyártott, melyek túlnyomó többsége gombaelem.)

A CR-elemek alkalmazásai

- Alaplap CMOS és RTC (real time clock) táplálása
- Távvezérlők, kocsikulcsok
- Veszélyes gázszenzorok energiaellátása
- Orvoselektronika (vércukormérő és egyéb kéziműszerek)
- Füstdetektorok
- Digitális kamera
- Fogyasztásmérők (víz-, gáz, villamos-energia-mérők)
- RFID
- ETC (electric toll collect), TPMS

Lítium-vas-diszulfid (LiFeS_2) eldobható elemek

A hengeres LiFeS_2 anódja lítium, katódja vas-szulfid, és elektrolitként szerves oldószerben oldott lítiumsó szolgál. 1,5 V-os telepfeszültsége kompatibilissá teszi minden AA és AAA eldobható elemmel, azonban használata a hagyományos elemekkel szemben számos előnnyel jár, mint például az extrém kis hőmérsékleten történő alkalmazhatóság, a 15 év szobahőmérsékleten való tárolás utáni működőképesség és a hosszabb élettartam.



Tulajdonságok

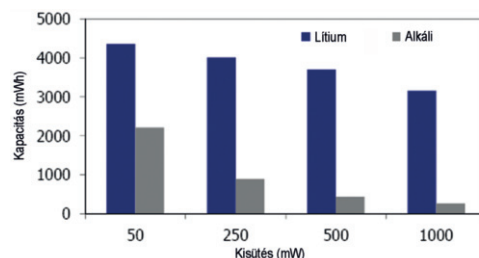
- 1,5 V AA és AAA elemek közvetlen helyettesítése
- Sokkal nagyobb teljesítmény
- Közepes vagy erős igénybevétel esetén sokkal hosszabb élettartam, mint más eldobható elemeknél
- Alacsony hőmérséklet (-40°C) esetén sokkal jobb teljesítmény, mint más eldobható elemeknél
- Magasabb üzemi feszültség és laposabb kisülési karakterisztika, mint más eldobható elemeknél
- Sokkal kisebb önkisülés, mint más eldobható elemeknél
- Sokkal hosszabb szobahőmérsékleten való tárolhatóság, mint más eldobható elemeknél
- Sokkal hosszabb nagy hőmérsékleten ($+60^\circ\text{C}$ -ig) való tárolhatóság, mint más eldobható elemeknél
- Kisebbs tömeg
- Nem tartalmaz higanyt, kadmiumot és ólmot

Más AA/AAA elemekkel való összehasonlítás

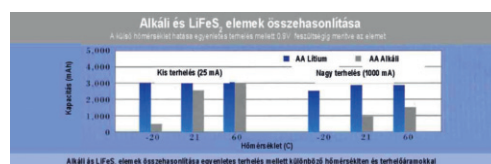
Jellemzők	Lítium	Alkáli	Ni-MH
Hőmérséklet	Kiváló	Jó	Kiváló
Tömeg			
Tárolhatóság	10–15 év	5–7 év	3–5 év
Töltésmegtartás	Kiváló	Jó	Jó
Kisülési görbe	Lapos	Meredek	Lapos
Kapacitás	Kiváló	Elfogadható	Kiváló

Az első összehasonlító ábrán AA alkáli- és LiFeS_2 -elem kapacitásának összevetése látható többféle terhelőárammal végzett folyamatos terhelés mellett 20°C hőmérsék-

leten 0,9 V CutOff feszültség eléréséig. Megfigyelhető, hogy nagy áramú kisütés esetén az alkálielemek üzemeideje messze alatta marad a lítiumváltozaténak. Kisebbs terhelőáramok esetén az eltérés kevésbé jelentős, de ott is jelen van.



A második összehasonlító ábrán az összevetés többféle terhelőárammal végzett folyamatos terhelés mellett különböző hőmérsékleteken, 0,9 V CutOff feszültség eléréséig történő mérések eredményeit mutatja. Megfigyelhető, hogy extrém alacsony hőmérsékletek esetén a lítiumelemek a terheléstől függetlenül sokkal hosszabb ideig üzemképesek, míg nagy árammal való terheléskor az alkálielemek üzemeideje messze alatta marad a lítiumváltozaténak, normál és magasabb hőmérsékleten is. Kis terhelőáramok esetén az eltérés szobahőmérsékleten és magas hőmérsékleten kevésbé jelentős, de ott is jelen van.



Felhasználási terület

- Vezeték nélküli egér, billentyűzet
- Orvoselektronikai készülékek
- Elektronikus szótárak
- Mérőműszerek
- Rádió adó-vevő
- Digitális kamerák
- GPS
- Számológépek
- Elektronikus órák
- Szenzorok



Endrich Bauelemente Vertriebs GmbH
— Budapest office

KISS ZOLTÁN
WWW.ENDRICH.HU