

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

БЕЗОПАСНЫ ЛИ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ БАТАРЕИ?

Исидор Бухманн*

*Cadex Electronics Inc.***

Поступила в редакцию 11.11.2006 г.

Когда специалисты фирмы «Сони» выпустили в 1991 г. первую литий-ионную батарею, они знали о потенциальном риске в плане безопасности. Проблемы утилизации появившихся ранее перезаряжаемых литий-металлических батарей служили суровым напоминанием о трудностях для тех, кто имеет дело с этой системой хранения энергии. Пионерская работа по литиевым батареям появилась в 1912 г. (Дж. Льюис). Но только в начале 1970-х гг. стали промышленно выпускаться первые непerezаряжаемые литиевые батареи.

В восьмидесятые годы встала проблема сделать их перезаряжаемыми. В ранних моделях использовали металлический литий и обеспечивали очень высокую плотность энергии. Однако присущая металлическому литию нестабильность, особенно при заряде, мешала разработке. Ячейка имела потенциал термического разогрева, когда температура быстро росла до точки плавления металлического лития и порождала бурную реакцию. Много перезаряжаемых литиевых батарей, поставленных в Японию, пришлось в 1991 г. отозвать после того, как они стали выпускать горячие газы и обжигать лицо говорящего по сотовому телефону. Из-за присущей нестабильности металлического лития исследования переключились на батареи на основе неметаллических форм лития (ионов). Немного уступая в плотности энергии, литий-ионная система безопасна, если соблюдать некоторые меры предосторожности при заряде и разряде.

Ныне литий-ионные аккумуляторы являются одними из наиболее перспективных и безопасных химических систем для батарей. Ежегодно производится два миллиарда ячеек. Литий-ионная батарея в два раза превосходит по энергоёмкости никелевую и в четыре раза — свинцовую. Ей не требуется тщательное обслуживание, чего нельзя сказать о многих других. Она не обладает памятью и не требует планового циклирования для продления долговечности. Ей чужды проблемы, подобные «сульфатации» для

свинцовых батарей, когда те хранятся без периодического подзаряда. Литий-ионная батарея слабо подвергается саморазряду и безопасна экологически. Но при частом использовании литий-ионных батарей в сотовых телефонах, цифровых камерах и ноутбуках могут происходить неприятности. Отказ одной батареи на 200 тысяч привёл к отзыву шести миллионов литий-ионных батарей для ноутбуков производства фирм Dell и Apple. Происходили термические отказы батарей, и производители проявили консерватизм. Решение фирм заменить батареи устроило пользователей и не дало заработать юристам. Так какова же подоплёка отзыва этого товара? Фирма «Сони», производитель этих батарей, заявляет, что в редких случаях микроскопические частицы металла могут прийти в контакт с другими частями ячейки, что приводит к короткому замыканию в пределах ячейки. Хотя производители стремятся минимизировать присутствие металлических частиц, комплексная технология сборки делает невозможным полное устранение металлической пыли. Высокоэнергетические ячейки с ультратонкими сепараторами более чувствительны к примесям, чем другие конструкции с низкой ёмкостью. Замыкание средней тяжести влечёт только ускоренный саморазряд. Тепла выделяется мало, поскольку уходящая энергия весьма скудна. Если же, однако, несколько микроскопических металлических частиц соединятся в одну, может произойти настоящее короткое замыкание со значительной силой тока между положительной и отрицательной пластинами. Это приведёт к повышению температуры, тепловому разогреву («выплеску пламени»). Литий-ионные ячейки с кобальтовыми катодами (как и отозванные ноутбуковые) не должны разогреваться выше 130°C. При 150°C ячейка становится термически нестабильной, в этом состоянии может произойти тепловой разогрев с выходом горячих газов. При тепловом разогреве тепло из такой ячейки может нагреть соседнюю, также делая её термически нестабильной.

*Isidor Buchmann — основатель фирмы Cadex Electronics Inc. в Ванкувере (Канада). Он два десятка лет изучал поведение перезаряжаемых батарей в практических, повседневных приложениях. Автор многих статей и книг по батареям, техническим работам.

**Будучи основана в 1980 г., фирма Cadex Electronics Inc. специализируется на проектировании и изготовлении современных устройств заряда и тестирования батарей. Её сайт: www.cadex.com.

В некоторых случаях может начаться цепная реакция с последовательным выходом из строя всех ячеек (принцип домино). Батарея может разрушиться за несколько секунд, или же этот процесс может затянуться на несколько часов, если ячейки выходят из строя поодиночке. Для повышения безопасности ячейки в батареях изолируют друг от друга.

Уровень безопасности литий-ионных систем

Имеется два типа литий-ионных систем: кобальтовая и марганцевая (шпинельная). Для достижения максимальной долговечности в сотовых телефонах, цифровых камерах и ноутбуках применяют кобальтовые литий-ионные батареи. Марганцевые же — «новички», но обеспечивают лучшую термическую стабильность. Они выдерживают температуры до 250°C без заметной нестабильности работы. Кроме того, «марганец» обладает очень низким внутренним сопротивлением и может выдавать высокий ток по запросу. Эти батареи во всё возрастающем масштабе используются в силовых установках и медицинских устройствах. На очереди — запитывание гибридных и обычных электромобилей. Недостаток «шпинели» — низкая плотность энергии. Типичная ячейка с чисто марганцевым катодом имеет около половины «кобальтовой» ёмкости. Владельцев сотовых телефонов и ноутбуков вряд ли устроит, что их батареи выдохнутся после половины привычного срока работы. Скорее, потребителя интересует большее количество запаасаемой энергии, так как энергозапросы при каждых новых «наворотах» всё возрастают. Чтобы найти компромисс между высокой плотностью энергии, безопасностью функционирования и выдачей тока с хорошей силой производители литий-ионных батарей пробуют для катодов различные металлы. Типичные составы — кобальт, никель, марганец и фосфат железа. Литий-ионные системы нельзя назвать зрелыми, у них есть потенциал развития в плане плотности энергии. В прошлом они давали весомый прирост энергии — 8–10% в год. Увеличение энергозапаса батареи связано с ростом внимания к безопасности, требуется принять меры для достижения установленных стандартов безопасности (UL 1642). В то время как тест с проникновением острия даёт удовлетворительные результаты для старых ячеек 18650 (1.35А·ч), более мощная ячейка 2.4 А·ч стала бы «бомбой» при проведении этого теста. Стандарт UL 1642 не включает проникновения «ногтя».

Первым делом — безопасность батареи

Позвольте мне заверить читателей в том, что литий-ионные батареи безопасны и их термически

обусловленные отказы редки. Производители достигли высокой надёжности, используя три слоя защиты: 1) ограничение количества активного материала для достижения приемлемого баланса между плотностью энергии и безопасностью; 2) внедрение различных механизмов обеспечения безопасности ячеек; 3) добавление цепи электронной защиты в целую батарею.

Устройство защиты включает в себя устройство для исключения волн высокого тока; устройство прерывания тока, которое открывает иной электрический путь (шунтирует), если избыточное напряжение повышает внутреннее давление в ячейке до 10 бар; клапан безопасности, который обеспечивает контролируемый выпуск газа в случае быстрого роста давления в ячейке. Кроме механических средств защиты, срабатывает внешняя по отношению к ячейке цепь электронной защиты, которой открывается твердотельный переключатель, если напряжение любой ячейки достигает 4.30 В. Плавкий предохранитель «подрезает» ток, если температура поверхности ячейки приближается к 90°C. Для предотвращения избыточного саморазряда цепь управления отсекает путь току при ~2.50 В/яч. В некоторых приложениях повышенная безопасность шпинельной системы допускает возможность обойтись без электрической цепи. В этом случае батарея полностью полагается на устройства, встроенные в отдельные ячейки.

Следует иметь в виду, что все эти меры безопасности эффективны только тогда, когда режимы функционирования задаются извне (короткое замыкание, неисправное зарядное устройство). В нормальных условиях литий-ионная батарея при коротком замыкании просто разрядится. Если же дефект коренится в самой электрохимической ячейке (например, загрязнение микроскопическими металлическими частицами), то эта аномалия не будет обнаружена. Не остановит цепь безопасности и разрушение ячейки, если произойдёт тепловой разогрев. Его, случись оно, вообще ничто не остановит.

Что произойдёт, если статическое электричество или неисправное зарядное устройство разрушат цепь защиты батареи? Такая неисправность будет постоянно направлять твердотельные переключатели в положение «включено» без ведома пользователя. Батарея с неисправной цепью защиты может работать нормально, но в аварийной ситуации подведёт.

Ещё одна проблема — низкая температура заряда. Промышленно выпускаемые литий-ионные батареи не должны заряжаться ниже 0°C. Хотя заряд вроде бы проходит нормально, анод покрывается металлическим литием. Это покрытие постоянно и неудалимо. Со временем это явление ухудшает безопасность батареи, она становится более уязвимой по отношению к толчкам, сдавливанию и быстрому заряду.

В Азии производятся небрендовые (нефирменные) батареи на замену фирменных, которые пользуются популярностью у владельцев мобильных телефонов из-за их низкой цены. Многие из них не удовлетворяют тем же требованиям безопасности, что и их фирменные аналоги. Лучше всё-таки потратить немного больше денег и купить батарею проверенной марки. На рисунке показан сотовый телефон, разлетевшийся при заряде в автомобиле. По мнению владельца, в этом виновата небрендовая батарея.



Сотовый телефон с небрендовой батареей, который взорвался с воспламенением при заряде в автомобиле

Чтобы предотвратить проникновение небезопасных батарей на рынок, большинство производителей продаёт литий-ионные ячейки только проверенным сборщикам батарей. Монтаж в батареи проверенной цепи безопасности является необходимым

условием покупки. Это затрудняет любительскую покупку одиночных литий-ионных ячеек с полки магазина. Он вынужден возвратиться к никель-кадмиевым батареям. Я бы не рекомендовал покупать немаркированные литий-ионные батареи из Азии, даже если есть такая возможность.

Соображения безопасности особенно важны для больших батарей, например для ноутбуков. Если что не так, ущерб будет большим. Поэтому многие производители ноутбуков защищают свои батареи секретным кодом, который распознаётся только самим компьютером. Это предотвращает проникновение небрендовых батарей на рынок.

Читатели часто спрашивают меня, где можно найти дешёвые батареи для ноутбуков. Вынужден их разочаровать — экономия не стоит свеч, лучше обратиться к знакомому продавцу за проверенными, фирменными батареями.

Заключение

Учитывая как велико число литий-ионных батарей на рынке, можно констатировать, что ущерб, нанесённый ими в результате травм потребителям, невелик. Несмотря на хороший послужной список, их безопасность остаётся проблемой, привлекающей внимание средств массовой информации даже по поводу мелких инцидентов. Выигрывает при этом потребитель. После отзыва батарей для ноутбуков фирм Dell и Apple производители ячеек не увлекаются повышением энергозапасов батареи, но планируют сделать её пуленепробиваемой.