

6.2.2. LITHIOVÉ ČLÁNKY

Lithium patří k lehkým kovům ($\rho = 0.534 \text{ kg/dm}^3$) a jeho měrná kapacita je 3860 Ah/kg (u zinku pouze 820 Ah/kg). Vzhledem k tomu, že jeho oxidační potenciál je rovněž dosti vysoký (typický lithiový článek má napětí $2.5\text{--}3.5 \text{ V}$ podle složení katody), je zřejmé, že jeho měrná energie musí být vyšší než u většiny článků suchých. Lithiové články nyní produkuje v celé řadě provedení přibližně 50 výrobců a technologie jejich výroby se během necelých třiceti let dostala na velmi vysokou úroveň. Články mají výborné parametry a charakteristiky; v současné době dosahují kapacity řádově desítek Ah a pulzně jsou schopny dodávat proud i více než 3 A . Nedostatkem je jejich doposud vysoká cena plynoucí z nároků na technologii výroby; lithium totiž velmi bouřlivě reaguje s vodou i s plynným kyslíkem, čemuž je nutno zabránit. Důsledkem je mimo jiné i to, že elektrolytem nemůže být vodný roztok přítomný v suchých člancích a musí se používat jiné látky, které obvykle bývají dražší. Pro úplnost je ovšem třeba připomenout, že při elektrodovém napětí vyšším než 2 V začíná docházet k elektrolýze vody a vodný roztok by byl proto nevhodný i z tohoto hlediska.

Primární lithiové články se podle vnitřního uspořádání dělí do čtyř základních skupin:

- články s tuhou katodou,
- články s rozpustnou katodou,
- články s tuhým elektrolytem,
- rezervní články.

Články s tuhou katodou obsahují jako elektrolyt lithiovou sůl (fluoroboritan, fluorofosforečnan nebo fluoroarseničnan) rozpuštěnou ve vhodné organické látce (např. acetylaceton). Vyrábějí se jako knoflíkové a válcové (ty mohou mít klasickou nebo vinutou konfiguraci). Jsou nejvíce rozšířené v běžné spotřebě i v průmyslu (hodinky, kalkulačky, kamery, přenosné přístroje, počítače apod.).

Články s rozpustnou katodou využívají jako katodového materiálu např. SO_2 (oxid siřičitý), SOCl_2 (thionylchlorid), případně SO_2Cl_2 (sulfurylchlorid) v tekutém stavu. Funkcí těchto sloučenin je jednak působit jako pozitivní aktivní materiál, jednak jako solvent v elektrolytu. Vyrábějí se ve válcovém provedení v několika různých konfiguracích (klasická, vinutá či prizmatická). Jejich měrná energie je vůbec nejvyšší ze všech lithiových článků. Kromě běžných aplikací se pro svůj výkon užívají v různých zbraňových systémech (miny, torpéda, řízené střely).

Články s tuhým elektrolytem sestávají výlučně z tuhých částí. Vodivost elektrolytu je ovšem nižší, než je tomu v případě elektrolytů kapalných. Rozeznáváme zde dvě skupiny elektrolytů: elektrolyty tvořené krystalickou solí (např. LiI) a polymerní elektrolyty. Odebíraný proud dosahuje jen velmi nízkých hodnot, ale jsou velmi spolehlivé a mají vysokou životnost. Používají se např. v medicíně.

Konečně rezervní články mohou mít katodu jak tuhou, tak rozpustnou, ale elektrolyt se do nich přidává až v okamžiku, kdy mají být aktivovány. Užívají se tam, kde není předem známo, kdy budou použity a musí mít proto velmi dlouhou skladovatelnost. Jako příklad lze uvést řízené střely, dálkově ovládaná vozidla, bóje a další vojenská zařízení.

V následujících odstavcích budou uvedeny některé důležité podrobnosti týkající se jednotlivých konstrukčních částí lithiových článků.

Anoda je vyrobena z lithiové fólie nebo z tenkého plíšku. Fólie bývá často uchycena na mřížce z nerezavějící oceli sloužící jako sběrač proudu, nebo na vnitřní ocelové stěně článku. U větších článků má anoda tvar sendviče s ocelovým středem, nebo je vinuta do spirály. Ocel je proti korozi chráněna vrstvičkou Ni nebo Mo .

Materiál vhodný pro katodu musí přispívat k vysokému napětí článku, mít značnou hustotu energie a být kompatibilní s elektrolytem (nesmí s ním reagovat, rozpouštět se apod.). Dále by měl být dobře vodivý, levný, snadno zpracovatelný, netoxický a nehořlavý. Jak již bylo řečeno, rozeznáváme tuhé a rozpustné katody. Tuhé katody se připravují z širokého spektra materiálů. Mezi ně patří oxidy různých kovů (MnO_2 , CuO), siřníky (CuS , FeS_2), sloučeniny chromu ($AgCrO_4$) a karbidy fluoru (CF)_x. Jako aditivum se do některých z těchto látek přidává práškový grafit, saze, měď nebo platina ke zvýšení vodivosti a rovněž určité množství pojiva (teflon). Tyto materiály jsou v kontaktu s tekutým elektrolytem obsahujícím již zmíněné lithiové soli rozpuštěné v organickém rozpouštědle nebo směsích eterů a esterů. Tuhé katody se vyznačují menším výkonem a omezeným rozsahem pracovních teplot (max. asi do 70⁰ C). Při požadovaném napětí v rozsahu od 1.5–2.2 V a nízkých odběrech se preferují katody z lisovaného práškovitého materiálu (např. FeS_2 , CuO), který je v kontaktu s elektrolytem o vysoké viskozitě. Vyšších napětí (2.5–3.5 V) se dosáhne použitím porézního katodového materiálu (např. MnO_2) ve styku s nízkoviskózním elektrolytem. Vybíjecí charakteristiky těchto článků klesají. U některých ke konci vybíjení poklesne napětí na nižší hodnotu, na níž se ještě určitou dobu drží (výborná indikace stavu článku).

Tuhé katody musí být vysoce porézní; látky vznikající během probíhajících reakcí tyto póry postupně vyplňují a rychlé zaplnění pórů by vedlo ke snížení kapacity článku. Musí být rovněž odolné proti korozi.

Rozpustné katody se vyrábějí z materiálů obsahujících síru (SO_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2). Proudový kolektor sestává z acetylenových sazí smíchaných s pojivem (teflon), případně i s katalytickými aditivami jako Cu , Pt nebo ftalokyanin. Pórovitost těchto katodových směsí dosahuje až 80%.

Značné požadavky se kladou na elektrolyt. Ten nesmí obsahovat kladné vodíkové ionty, nesmí reagovat s anodou ani s katodou, a je-li kapalný, měl by si tuto vlastnost udržet v teplotním rozsahu $-40-70^{\circ}C$. Měl by být vysoce iontově vodivý, dostatečně viskózní, chemicky stabilní, netoxický a nehořlavý. Hlavním problémem u nevodných roztoků ovšem zůstává značný elektrický odpor ve srovnání s roztoky vodnými. Z těchto důvodů je nutno minimalizovat vzdálenost obou elektrod. Elektrolyt z organické látky obsahuje pro zvýšení vodivosti různé soli. Mezi ně patří např. ClO_4 , BF_4 , AsF_6 a $AlCl_4$. V případě tuhých elektrolytů se používá krystalický LiI .

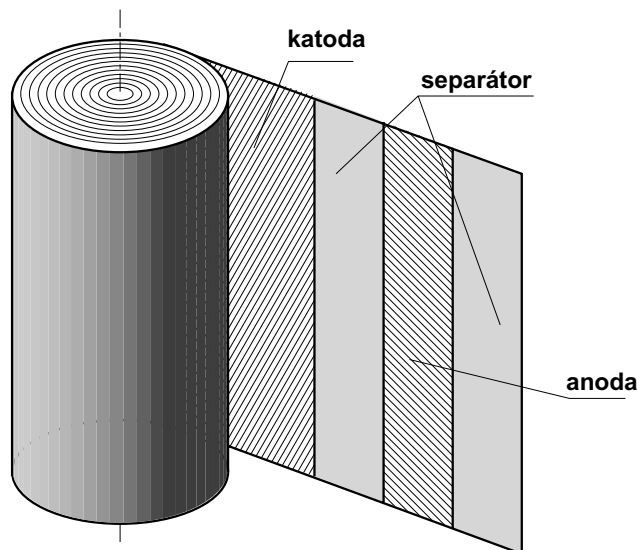
Pokud se jedná o separátor, v případě tuhých katod a rozpustné katody z SO_2 se používají deriváty celulózy, mikroporézní polypropylen nebo materiál ze skelných vláken. Jejich rozhodující vlastností je pórovitost. V článcích s jinými tekutými katodami obsahujícími halogenidy se užívá výlučně separátor z vláken borosilikátového skla nebo jiných anorganických vláken; halogeny se totiž k organickým látkám chovají vysoce agresivně.

Lithiové články se dělí na prizmatické, válcové, knoflíkové, ploché a další. Značný počet tvarů se vyrábí zejména proto, aby jednotlivé typy článků nemohly být omylem zaměněny (liší se napětím). V následujících odstavcích uvedeme jejich stručný popis.

V prizmatických článcích mají elektrody tvar plochých desek a jejich konstrukce je z důvodu dosažení vysoké kapacity podobná jako u olověných akumulátorů. Kapacita článků tohoto typu dosahuje až stovek Ah. Katoda bývá z $SOCl_2$. Lithiová anoda a uhlíkový kolektor jsou deskového tvaru. Separátorem jsou skelná vlákna. Vše je uzavřeno v hermetizované nádobce z nerezavějící oceli.

Spirálová (vinutá) konstrukce se používá v článcích s tuhými i kapalnými katodami. Vyznačuje se možností odběru velkých proudů (velká plocha elektrod). Proužek lithiové fólie je spirálovitě navinut spolu se se-

parátorem, katodou a druhou vrstvou separátoru, takže struktura článku je podobná jako u svitkových kondenzátorů. Vnější ocelové pouzdro je záporné, kladný je střední proudový sběrač. Nádobka je vyrobena z poniklované nerezavějící oceli. V případě kapalně katody je celý systém hermetizován. Náčrtek uspořádání je na obr. 6.2.9.



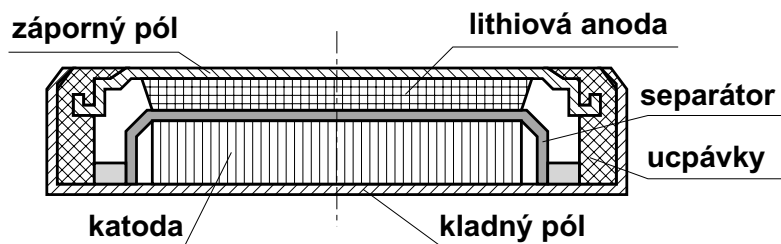
Obr. 6.2.9: Schéma spirálovitě vinutého článku

U cívkové konstrukce tvoří anoda i katoda koncentrické válce. Pokud je katoda tuhá, dotýká se ocelové nádobky, která tvoří kladný pól. Separátorem je oddělena od anody, která se dotýká dna článku (záporný pól). Vnitřní prostor je vyplněn elektrolytem a celý článek je zapouzdřen. U článků s rozpustnou katodou je ke stěně nádobky přichycena lithiová anoda. Katoda je vyrobena z pórovitého grafitu napuštěného např. $SOCl_2$ a od anody je oddělena separátorem ze skelných vláken. Celek je hermeticky zataven v nádobce. Dno článku představuje zápornou elektrodu (anodu).

V knoflíkovém článku je katodou lisovaná tableta z aktivního materiálu, sazí a pojiva, která je vodivě spojena se dnem nádobky. Nad katodou je umístěn polypropylénový separátor. Lithiová anoda je fóliová a je přichycena k víčku sloužícímu jako proudový sběrač. Elektrolytem obvykle bývá směs organických látek. Schéma je na obr. 6.2.10. Existují i knoflíkové články jiné konstrukce se dvěma katodami ve tvaru tablety (tím se dosáhne větší aktivní plochy katody), nebo s převrácenou polohou anody a katody.

Dále se na trh dodávají články ve tvaru mince (mají tvar velmi zploštělé knoflíkové baterie), s katodou vyrobenou ze směsi MnO_2 nebo $(CF)_x$, acetylénových sazí a styrenbutadienového pojiva. Sběračem kato-

dového proudu je uhlíkem potažený titanový plíšek přivařený k pouzdru. Separátor je stejný jako u článku knoflíkového a elektrolyt bývá směsí propylenkarbonátu a dimetoxietanu, v níž je rozpuštěná lithiová sůl $LiBF_4$.



Obr. 6.2.10: Řez knoflíkovým lithiovým článkem

Posledním reprezentantem jsou D-články používané například v kardiostimulátorech (pacemakery). Katoda je zde umístěna v horní části článku a elektrolytem je krystalický LiI .

Materiál nádoby nesmí reagovat s elektrolytem, s rozpustnými katodami či solemi obsaženými v elektrolytu. Vesměs se používá nerezavějící nebo poniklovaná ocel. Ucpávky mohou být buď keramické (pro katody na bázi SO_2 nebo $SOCl_2$), plastové na bázi polyolefinů (odolávají značným teplotním rozdílům a snášejí skladování při vyšších teplotách), měkké na bázi polypropylenu a hermetické na bázi sklo-kov.

V následujících odstavcích bude podrobněji popsáno několik nejčastěji užívaných typů lithiových článků.

a) Články s pevnou katodou $Li - MnO_2$

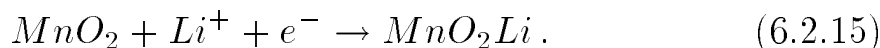
Vyrábějí je např. firmy Duracell a Ultralife ve spirálově vinutém nebo knoflíkovém provedení. Jejich napětí naprázdno je přibližně 3 V, provozní napětí se pohybuje od 2.5–3 V. Vzhledem k nízké vnitřní impedanci jsou schopny dodávat vyšší proudy, až 1.25 A. Jejich vybíjecí křivka je plochá a vyznačují se dlouhodobou skladovatelností (min. 10 let); ztráty samovybíjením činí asi 1% ročně. Kapacita článků se liší podle typu. DURACELL uvádí v současné době pro spirálově vinuté články rozsah 160 mAh - 1.4 Ah (ULTRALIFE pro C články až 4.5 Ah při vybíjecím proudu 100 mA), pro knoflíkové 76 mAh - 500 mAh. Užívají se v nejrůznějších průmyslových a vojenských aplikacích i ve formě baterií sestávajících z několika v sérii zapojených článků.

Anoda je lithiová, katoda je vyrobena z tepelně upraveného elektrolytického oxidu manganitého MnO_2 s dalšími přísadami jako uhlík pro zvýšení vodivosti. Elektrolyt obsahuje perchlorát lithia ve směsi organických rozpouštědel. Separátor představuje dvojvrstvý systém sestávající

z netkaného polypropylenu a mikroporézniho polypropylénového filmu. Reakci na anodě lze popsat rovnicí



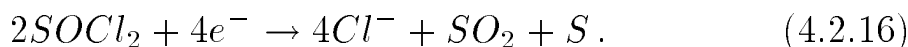
(dochází k oxidaci lithia), zatímco na katodě dochází k redukci čtyřmocného manganu na trojmocný podle vztahu



b) Články s rozpustnou katodou $Li - SOCl_2$

Vyrábějí je např. firmy Crompton Eternacell, Electrochem, Saft a Tadiran. Tyto články se vyznačují velmi vysokou hustotou energie a značnou kapacitou. Užívají se pro komerční, letecké, kosmické a vojenské účely. V současné době se vyvíjí baterie o kapacitě 330 Ah (hmotnost 35 kg, objem těsně pod 20 dm³); elektrolyt obsahuje polyetylenoxid s příměsí síry, který má zhruba o pět řádů vyšší vodivost než podobný elektrolyt bez síry. Skladovatelnost těchto článků bývá vyšší než 15 let.

Anoda je vyrobena buď z čistého lithia, nebo z jeho slitin. Katoda je uhlíková a má co největší plochu; uhlík se reakcí v článku nezúčastňuje, má pouze funkci katalyzátoru. Elektrolytem je thionylchlorid $SOCl_2$ s obsahem lithiových solí, např. $LiGaCl_4$ nebo $LiAlCl_4$. Separátor sestává z tenké vrstvy netkaných skelných vláken. Na anodě se rozpouští lithium podle vztahu (6.2.14), na katodě dochází k redukci thionylchloridu podle rovnice



Anionty chloru se na povrchu katody slučují s kationty lithia za vzniku nerozpustného chloridu lithného $LiCl$. Ten se ukládá na uhlíkové katodě v místě reakce. Tato místa se poté stávají neaktivní a další reakce se již nemohou zúčastňovat. Jakmile je celý povrch katody takto blokován, článek přestane fungovat. Při konstrukci katody je třeba dbát, aby nedošlo k předčasnému zablokování přední části katody, když ve zbývajících částech je ještě dostatek aktivní plochy. Odebíraný proud závisí na aktivní velikosti povrchů anody a katody. Rychlost vybíjení je funkcí proudové hustoty, jejíž velikost se udává v několika mA/cm². Nejvyšší kapacity tyto články dosahují při proudové hustotě 0.1–2 mA/cm². Při vyšším vybíjecím proudu kapacita klesá. Napěťová charakteristika je plochá, avšak

ke konci vybíjení se prudce láme. Za zmínku ještě stojí skutečnost, že již při zavedení elektrolytu do článku se na anodě (podobně jako při vybíjení na katodě) vytvoří tuhá elektrolytická mezifáze $LiCl$, jejíž vznik je nutný proto, aby článek fungoval i po delší skladovací době (tomuto jevu se říká pasivace anody). Částečná pasivace anody dovoluje jen velmi mírné samovybíjení; bez ní by se článek vybil během několika týdnů.

c) Lithiové články užívané v medicíně

V kardiostimulátorech (pacemakery) se pro napájení pulzního generátoru používá článků na bázi $Li - I_2$, v menším měřítku $Li - (CF)_x$. Tyto články obsahují výlučně pevné látky, neprodukují plyn, lze je proto hermetizovat a jejich provoz je velmi bezpečný. V prvním případě sestává článek z lithiové anody, elektrolytu tvořeného vodivým komplexem obsahujícím jod a katody z poly-2-vinyl-pyridinu. Mají velmi vysokou vnitřní impedanci (její počáteční hodnota je 50–100 Ω a během provozu vzrůstá na 20000–30000 Ω), odebíraný proud je proto malý (na úrovni μA). Vybíjecí křivka je plochá a životnost dosahuje 20 let. Druhý zmíněný typ článku má nižší vnitřní impedanci a může proto dodávat proudy v rozsahu μA –mA. Je uložen v pouzdru z nerezavějící oceli nebo z titanu. Používá se ho i jako zdroje v implantovatelných neurostimulátorech a infuzních čerpadlech. Vyznačuje se dlouhou skladovatelností při teplotách -40 – $52^{\circ} C$.

Zcela jiné parametry mají články používané pro defibrilátory, které musí být schopny jednorázově dodat energii až 30 J (elektrický šok realizovaný rychlým vybitím kondenzátoru). Ty jsou založeny na bázi $Li - Ag_2V_4O_{11}$, případně obsahují jiné sloučeniny vanadu. Známým výrobcem článků užívaných pro medicínu je např. Greatbatch (USA).

Základní parametry vyjmenovaných a některých dalších širěji užívaných primárních lithiových článků jsou shrnuty v tab. 6.3a, b.

6.2.3. TEPELNÉ BATERIE

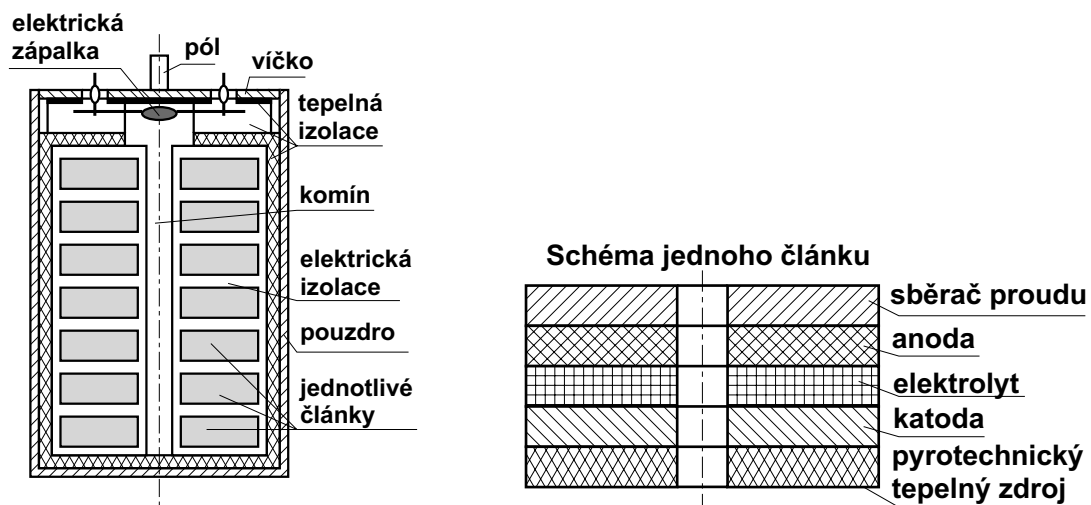
Tepelné baterie jsou pyrotechnicky aktivované primární baterie, jejichž elektrolytem je anorganická sůl. Ta je za běžných teplot elektricky nevodivá. Vodivou se stane až poté, co se roztaví teplem z pyrotechnického zdroje, který je nedílnou součástí baterie a který se aktivuje elektricky či mechanicky. Baterie obvykle sestávají z několika článků řazených do série. Používají se zejména ve zbraňových systémech a v kosmickém výzkumu.

Elektrochemický systém tepelné baterie sestává z anody vyrobené

obvykle z alkalického kovu, z elektrolytu a inertní katody. Mezi hlavní typy patří:

- baterie $Ca/LiCl(KCl)/WO_3$ (napětí článku 2.4–2.6 V),
- baterie $Ca/LiCl(KCl)/CaCrO_3$ (napětí článku 2.2–2.6 V),
- baterie $Mg/LiCl(KCl)/V_2O_3$ (napětí článku 2.2–2.7 V),
- baterie $Li/LiCl(KCl)/FeS_2$ (napětí článku 1.6–2.2 V),
- baterie $Ca/LiCl(KCl)/K_3Cr_2O_7$ (napětí článku 3.3 V),

Vzhledem ke svým vlastnostem jsou tepelné baterie instalovány do systémů a zařízení jako např. střely, torpéda, bezpečnostní letecké systémy, řízené bomby, podvodní a pozemní miny, kosmické aplikace atd. Zajišťují zde zdroj energie pro elektroniku, elektromechanické systémy, nabíjení kondenzátorů, pohon různých typů motorů, pyrotechnické ohňostroje apod. Vyznačují se vysokou jednotkovou kapacitou (0.2–4 kW/kg), nulovým samovybíjením, zanedbatelnými požadavky na obsluhu a údržbu, dlouhou skladovatelností, rychlou aktivací, robustní konstrukcí a bezchybnou činností v širokém rozsahu teplot ($-54-74^{\circ}C$). Neplynoují a jejich spolehlivost je velmi vysoká. Mezi hlavní nevýhody patří vysoká povrchová teplota baterie, nelineární napěťová charakteristika (napětí klesá s dobou činnosti), jednorázovost použití a nízká životnost po aktivaci (max. asi 1 hod.; většina těchto baterií je ovšem navrhována k daleko kratšímu použití). Konstrukce tepelné baterie a uspořádání dílčího článku je zřejmé z obr. 6.2.11.



Obr. 6.2.11: Náskres konstrukce tepelné baterie

Tepelná baterie má obvykle válcové uspořádání, které je nejvýhodnější z mechanického a termodynamického hlediska. Válcový typ minimalizuje tepelné ztráty a jeho výroba je poměrně jednoduchá. Napětí baterie lze měnit počtem článků, proud změnou aktivní plochy elektrod, nebo

paralelním zapojením článků. Jednotlivé části baterie musí být navzájem dobře elektricky izolovány, aby během činnosti nedocházelo k vnitřním zkratům (při návrhu izolace je nutno brát v úvahu teplotu prostředí). Nejvýhodnější vlastnosti v tomto ohledu má mica nebo izomica.

Tabulka 6.3a: Vybrané parametry lithiových primárních článků s tuhou katodou

System	U_n (V)	w (W/kg)	w (W/l)	rozsah T °C
$Li - MnO_2$	3	300	500	-40–100
$Li - (CF)_x$	3.1	220	500	-40–60
$Li - CuO$	2.2	300	600	-10–70
$Li - FeS_2$	1.5	200	400	-10–45
$Li - V_3O_8$	3.4	200	600	-40–60
$Li - I_2$	2.8	300	600	-40–52

Tabulka 6.3b: Vybrané parametry lithiových primárních článků s rozpustnou katodou

System	U_n (V)	w (W/kg)	w (W/l)	rozsah T °C
$Li - SO_2$	3	280	440	-55–70
$Li - SOCl_2$	3.6	300	850	-55–150
$Li - SO_2Cl_2$	3.9	500	1000	-40–70

6.3. SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY

Na rozdíl od primárních článků lze sekundární články a tedy i baterie znovu dobít, a to ve stovkách až tisících cyklů. Chemické reakce, které v nich probíhají jsou vratné, s účinností často značně převyšující 99%. Lze je proto aktivně používat dlouhou dobu s nutnými odstávkami pro dobíjení.

V současné době se vyrábějí v mnoha velikostech pro velmi široké spektrum aplikací. Dodávané výkony se pohybují od W do stovek kW (srovnejme např. baterie pro napájení notebooků či jiných drobných přístrojů a startovací akumulátory pro těžká motorová silniční vozidla nebo pro ponorky). Bývají ovšem zpravidla několikrát dražší, než výkonově ekvivalentní zdroje primární.