

Правильная эксплуатация может продлить жизнь литий-ионного аккумулятора.

Фрэн Хоффард

www.powerelectronics.com

Время жизни литий-ионного аккумулятора зависит от электрохимической системы, глубины разряда, температуры аккумулятора и полноты режима заряда.

Литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы применяются повсеместно по вполне понятной причине. По сравнению с другими типами аккумуляторов они обладают большей удельной емкостью, большим напряжением на элементе, малым саморазрядом, очень хорошим временем эксплуатации и экологической чистотой, а также простотой режима заряда и эксплуатации. Более того, благодаря относительно высокому напряжению (2.9 – 4.2 В), многие портативные устройства могут работать от одной ячейки, упрощая тем самым конструкцию устройства.

Какой самый главный параметр аккумулятора – очень спорный вопрос. Удельной емкости литий-ионного аккумулятора уделяется достаточно много внимания, так как это обеспечивает максимальное время автономной работы изделия при минимальных размерах. Но есть параметры, более важные, чем продолжительное время работы, например, количество циклов заряда или безопасность аккумулятора.

Перед обсуждением роли зарядного устройства в продлении срока эксплуатации аккумулятора, рассмотрим основные параметры литий-ионного аккумулятора. Литий является одним из самых легких металлов, одним из самых реакционноспособных, обладает самым высоким электрохимическим потенциалом, что делает его идеальным материалом для аккумулятора. Литий-ионный аккумулятор не содержит металлического лития, вместо него используются ионы, которые перемещаются между катодом и анодом аккумулятора в процессе заряда и разряда соответственно.

Хотя существует множество различных типов литий-ионных аккумуляторов, наиболее распространены 3 вида промышленно выпускаемых аккумуляторов, в зависимости от химического состава катода. Литий-кобальтовая химическая система является наиболее популярной в ноутбуках, фотоаппаратах и мобильных телефонах, в основном благодаря высокой удельной емкости. Другие химические системы требуются там, где нужен высокие токи разряда, повышенная безопасность или там, где определяющим фактором является цена. Более того, разрабатываются аккумуляторы для гибридных автомобилей, в которых химический состав катода является сочетанием преимуществ каждой из химической систем.

В отличие от других электрохимических типов, литий-ионная технология еще не достигла той же степени совершенства. Из лабораторий выходят новые типы аккумуляторов с удельной емкостью, количеством зарядных циклов и эффективностью, превышающим сегодняшний уровень. Наиболее важные характеристики каждого из типов аккумуляторов приведены в таблице.

Материал катода	Преимущества	Недостатки
Литий-кобальтовый оксид (самый распространенный)	Высокая емкость	Небольшие зарядно/разрядные токи Высокая цена
Литий-марганцевый оксид	Низкая токсичность Большие зарядно/разрядные токи Повышенная рабочая температура Безопасный	Низкая емкость Небольшое количество циклов Короткое время жизни
Литий-фосфат (новый)	Очень низкая токсичность Очень большие зарядно/разрядные токи Повышенная рабочая температура Безопасный	Низкое напряжение при разряде Низкое напряжение при заряде Низкая емкость

Литий-ионные полимерные аккумуляторы

Их параметры аналогичны стандартным литий-ионным аккумуляторам, вы можете заряжать и разряжать их аналогичным способом. Главным различием между ними является то, что вместо жидкого электролита в стандартном литий-ионном аккумуляторе используется полимерный твердый электролит, хотя в большинстве полимерных аккумуляторах для уменьшения внутреннего сопротивления используется паста. Устранение жидкого электролита позволяет собирать полимерные аккумуляторы в пакетах из фольги в отличие от тяжелых корпусов, необходимых для литий-ионных аккумуляторов. Литий-ионные полимерные аккумуляторы становятся все более популярными, благодаря простоте и гибкости производства, что позволяет выпускать их в различных форм-факторах, включая очень тонкие.

Все аккумуляторы изнашиваются и литий-ионные ячейки не исключение. Производители аккумуляторов обычно определяют окончание срока эксплуатации аккумулятора, когда его емкость снижается до 80% от первоначальной. Хотя аккумуляторы с емкостью менее 80% можно использовать и дальше, их время работы снижается.

Для оценки срока работы аккумуляторов обычно используется количество заряд-разрядных циклов, однако сроки работы при циклировании и сроки работы аккумулятора (или сроки эксплуатации) могут различаться. Последовательный заряд и разряд снижает количество активного материала электрода и изменяет его химический состав, что приводит в конечном счете к повышению внутреннего сопротивления и необратимому снижению емкости. Но необратимое снижение емкости происходит и когда аккумулятор не эксплуатируется. Наибольшая скорость снижения емкости происходит при повышенных температурах и при поддержке напряжения на аккумуляторе 4.2 В (полностью заряженного).

Для максимального продления сроков хранения, аккумулятор нужно хранить заряженным до 40% номинальной емкости (3.6 В) при температуре 5°C (холодильник). Наверно самым неблагоприятным местом для литий-ионных аккумуляторов являются ноутбуки, подключенные к блоку питания постоянно. Обычно ноутбуки, теплые или даже горячие при работе, повышают температуру аккумулятора, а зарядное

устройство поддерживает аккумулятор почти полностью заряженным. Оба эти условия приводят к сокращению времени жизни аккумулятора, который может составлять от 6 месяцев до 1 года. При возможности потребитель должен быть поставлен в известность снимать аккумулятор и пользоваться только внешним блоком питания при работе от розетки. Правильная эксплуатация аккумулятора продлит время его жизни до 2-4 или более лет.

Существует два вида потерь емкости: обратимые и необратимые потери. После полного заряда аккумулятор обычно теряет 5% емкости в течение 24 часов, затем по 3% в месяц из-за саморазряда и 3% в месяц дополнительно из-за работы схем защиты. Вышеуказанные потери имеют место при температуре аккумулятора 20°C, но они значительно возрастают при повышении температуры и старении аккумулятора. Эти потери восстанавливаются при заряде аккумулятора.

Невосполнимая потеря емкости, применительно к используемому термину, относится к необратимым потерям, которые не могут быть восполнены при последующем заряде. Необратимое снижение емкости происходит в основном из-за количества зарядно-разрядных циклов, напряжения на аккумуляторе и температуры. Чем дольше аккумулятор поддерживается под напряжением 4.2 В, или при 100% уровне заряда (или 3.6 В для литий-ион фосфата), тем быстрее происходит потеря емкости. Это происходит независимо от того, находится ли аккумулятор в процессе заряда или он полностью заряжен при напряжении 4.2 В. Постоянная поддержка литий-ионного аккумулятора в полностью заряженном состоянии приведет к сокращению срока его службы. Химические изменения, приводящие к сокращению срока жизни начинаются сразу после выпуска аккумулятора на заводе и эти изменения ускоряются при приложении высокого напряжения и высокой температуры. Необратимая потеря емкости неизбежна, но ее можно снизить до минимума при соблюдении определенных правил при заряде, разряде и просто при хранении аккумулятора. Применение циклов с неполным разрядом может существенно увеличить количество зарядно-разрядных циклов, а зарядка до значений меньше 100% от номинальной емкости может еще больше увеличить срок службы.

Буква «С» - термин, используемый производителями аккумуляторов для выражения разрядной емкости, измеряется в миллиампер-часах. Например, аккумулятор емкостью 2000 миллиампер-часов может обеспечить 2000 миллиампер на нагрузке в течение одного часа до того, как напряжение на аккумуляторе снизится до уровня нулевой емкости. В ряде примеров зарядка аккумулятора по режиму C/2 означает заряд током 1000мА (1А). Величина С является важным параметром для зарядных устройств, поскольку определяет необходимый зарядный ток и время, необходимое для полного заряда аккумулятора. Величина конечного тока заряда, для аккумулятора емкостью 2000 мА-ч с требуемым конечным током C/10, означает, что заряд аккумулятора необходимо завершить при снижении зарядного тока до 200 мА.

Продление времени жизни аккумуляторов

Обычно продолжительность жизни аккумулятора увеличивают несколько факторов. Для увеличения количества зарядно-разрядных циклов:

- Используйте неполный разряд. Использование всего лишь 20% или 30% емкости аккумулятора перед последующей зарядкой существенно увеличивает количество циклов. Общее правило таково, что 5 или 10 неглубоких разрядов равны одному полному разряду. Хотя неполный разряд обеспечивает количество циклов, измеряемое тысячами, содержание полностью заряженного аккумулятора под зарядным напряжением также сокращает время жизни. Следует при всякой

возможности избегать полного разряда аккумуляторов (до 2.5 В или до 3В в зависимости от электрохимической системы).

- Избегайте заряжать до 100% емкости. Это можно сделать, снижая конечное зарядное напряжение. Снижение конечного напряжения увеличит количество циклов и время эксплуатации при снижении емкости аккумулятора. Снижение напряжения от 100 мВ до 300 мВ увеличит количество циклов от 2 до 5 раз и больше. Литий-кобальтитная система более чувствительна к конечному напряжению, чем другие. Литий-ион фосфатные элементы обычно заряжаются напряжением меньшим, чем более распространенные литий-ионные аккумуляторы.

- Выбирайте правильный метод окончания заряда. Выбор зарядного устройства с минимальным конечным зарядным током ($C/10$ или C/x) также увеличит время жизни, если не заряжать до 100% емкости. Например, заканчивать заряд при снижении тока до значений $C/5$ – это то же самое, что и снизить зарядное напряжение до 4.1 В. В обоих примерах аккумулятор зарядится приблизительно до 85% от полной емкости, что важно для продления его жизни.

- Ограничивайте температуру аккумулятора. Ограничение температуры аккумулятора сильно влияет на увеличение времени жизни, особо следует избегать зарядки при отрицательных температурах. Зарядка при температуре ниже нуля способствует электрохимическому осаждению металла на аноде, что может привести к внутреннему короткому замыканию и вызвать выделение тепла, что сделает аккумулятор нестабильным и небезопасным. Многие зарядные устройства имеют встроенные датчики температуры для предотвращения заряда при экстремальных температурах.

- Избегайте больших зарядных и разрядных токов. Высокие зарядные и разрядные токи приводят к снижению количества циклов. Некоторые химические системы более приспособлены для больших токов, например литий-ион манганиты и литий-ион фосфаты. Большие токи приводят к избыточным механическим напряжениям в аккумуляторе.

- Избегайте очень глубоких разрядов (ниже 2 В или 2.5 В). Очень глубокий разряд быстро и необратимо испортит литий-ионный аккумулятор. Внутреннее выделение металла может происходить и вызывать короткие замыкания, что делает аккумулятор нестабильным и опасным. Большинство литий-ионных аккумуляторов имеет схемы защиты в составе аккумуляторной сборки, которые отключают аккумулятор если напряжение меньше 2.5 В, превышает 4.3 В или если ток аккумулятора выходит за установленные пределы при заряде или разряде.

Методы заряда

Рекомендуемый метод заряда литий-ионного аккумулятора представляет собой подачу постоянного напряжения с точностью $\pm 1\%$ при ограничении тока до полного заряда, а затем его выключение. Методы определения полноты заряда аккумулятора включают учет времени зарядки, мониторинг зарядного тока или комбинацию методов.

В первом методе используется зарядка током постоянной величины в интервале от $C/2$ до $1C$ при заданном напряжении в течение 2.5 – 3 часов, таким образом обеспечивая заряд до 100% емкости. Можно выбрать и меньший ток, но при этом время заряда увеличится. Второй метод аналогичен, но требует мониторинга зарядного тока. В процессе заряда напряжение растет так же, как и в первом методе. Затем оно достигает заданного предельного значения, которое также называется конечным (плавающим) напряжением, и ток начинает снижаться. В начале снижения емкость аккумулятора составляет 50-60%. Предельное напряжение прикладывается до тех пор, пока ток не снизится до достаточно малой величины (от $C/10$ до $C/20$), в

это время аккумулятор зарядится до уровня 92-99% и цикл заряда завершится. В настоящее время не существует безопасных методов заряда литий-ионных аккумуляторов до 100% емкости.

Продолжать прикладывать напряжение после полного заряда аккумулятора не рекомендуется, поскольку это приводит к ускорению потери емкости и может вызвать внутреннее выделение металлического лития и привести к короткому замыканию, перегреву, и делает аккумулятор термически нестабильным. Правда для достижения этого потребуется месяцы.

В некоторых зарядных устройствах содержится термистор для мониторинга температуры аккумулятора. Главная задача такого мониторинга – прекращение заряда, если температура выходит за пределы рекомендованного окна от 0 до 40°C. В отличие от NiCd или NiMH аккумуляторов температура в процессе заряда повышается очень мало. На рисунке 1 показан типичный для литий-ионных аккумуляторов профиль зарядного тока, напряжения на аккумуляторе и емкости в зависимости от времени.

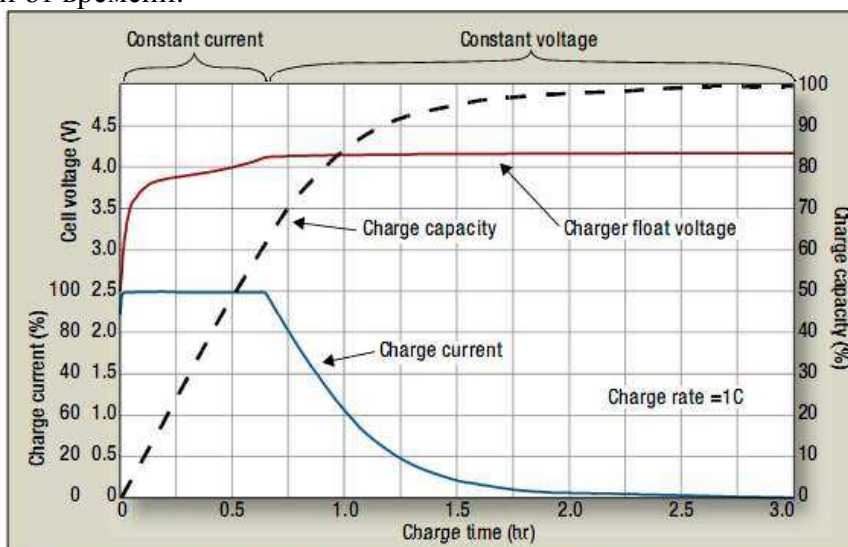


Fig. 1. The constant-current, constant-voltage charge profile for a Li-ion battery depends on the charge current, cell voltage and charge capacity.

Основным определяющим фактором для конечного напряжения является электрохимический потенциал активных материалов, используемых в катоде аккумулятора, который для литиевой системы приблизительно равен 4 В. Добавление других веществ может повышать или понижать напряжение. Вторым по значению фактором является компромисс между емкостью аккумулятора, количеством циклов, временем жизни и безопасностью. Кривые на рисунке 2 показывают соотношение между емкостью элемента и количеством зарядно-разрядных циклов.

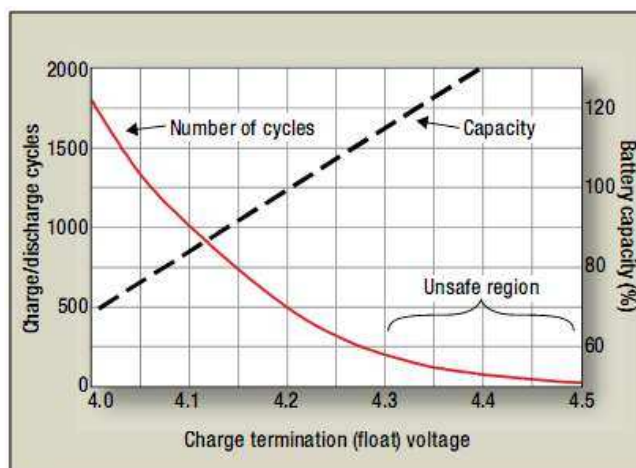


Fig. 2. Battery cycle life, capacity and float voltage are inter-related. This shows that float voltages above 4.3 V should be prevented.

Большинство производителей литий-ионных аккумуляторов выбирают напряжение заряда 4.2В, исходя из наилучшего соотношения емкости и временем жизни аккумулятора. При конечном зарядном напряжении 4.2 В аккумулятор обеспечивает около 500 заряд/разрядных циклов до того, как емкость снизится до 80%. Один цикл состоит из полного заряда и полного разряда. Неполные разряды суммируются до полного цикла.

Несмотря на то, что использование пониженного зарядного напряжения или повышение конечного зарядного тока приводит к снижению емкости аккумулятора, после 500 циклов величина емкости при этих режимах заряда выше, чем при заряде по стандартному режиму заряда до полной емкости. На рисунке 3 показана зависимость количества циклов от величины зарядного напряжения.

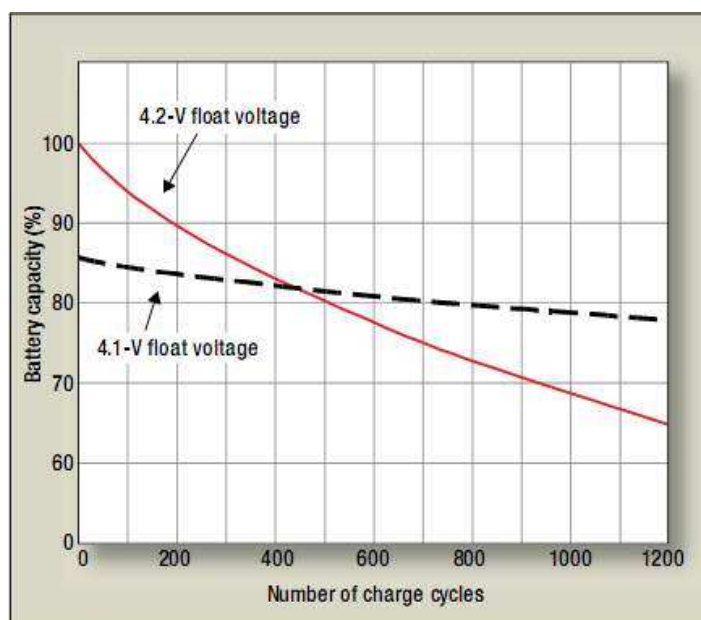


Fig. 3. The choice of a 4.1-V or 4.2-V float voltage impacts the battery capacity and the number of charge cycles.

Из-за разницы в химическом составе литий-ионных аккумуляторов и других условий, которые могут влиять на время жизни аккумуляторов, кривые, приводимые здесь показывают только оценку между количеством циклов и уровнем емкости. Даже для одинаковой химической системы результаты могут значительно

отличаться у разных производителей из-за минимальных отличий в материалах и устройстве аккумулятора.

Производитель аккумулятора указывает метод заряда и конечное зарядное напряжение, а конечный пользователь должен получить заявленные в спецификации емкость, количество циклов и безопасную эксплуатацию. Заряд при напряжении выше рекомендованного нежелателен. Множество аккумуляторов содержат схемы защиты, которые на время отключают аккумулятор при превышении конечного зарядного напряжения. Повторное подключение аккумуляторной батареи приводит к перезагрузке защиты. На маркировке аккумуляторных батарей часто указывают напряжение, например, 3.6 В для аккумулятора с одним элементом. Это напряжение не является конечным зарядным, а скорее средним разрядным напряжением.

Выбор зарядного устройства для аккумулятора

Несмотря на то, что зарядное устройство не управляет глубиной разряда, разрядным током и температурой аккумулятора, и каждый из них влияет на время жизни, множество зарядных устройств обладают особенностями, увеличивающими время жизни. Роль зарядного устройства в увеличении времени жизни аккумуляторов в основном определяется величиной конечного зарядного напряжения и методом завершения зарядки. Многие зарядные устройства имеют фиксированное значение зарядного напряжения 4.2 В с погрешностью $\pm 1\%$ (или меньше), но в некоторых есть возможность устанавливать значения 4.1 В и 4.0 В, а также подстраивать его. Используя эти особенности зарядного устройства, можно увеличить время жизни аккумулятора, рассчитанного на заряд при напряжении 4.2 В. Зарядными устройствами без подстройки зарядного напряжения тоже можно увеличить время жизни аккумуляторов. Устройства, работающие по принципу отсечки минимального зарядного тока (C/10 или C/x), могут продлить время жизни аккумулятора путем выбора уровня тока отсечки.

Режим C/10 заряжает аккумулятор до 92% емкости, но увеличение количества зарядно-разрядных циклов будет иметь место. Режим C/5 удвоит количество циклов, хотя уровень емкости после заряда уменьшится до приблизительно 85%. Многие микросхемы для зарядных устройств дают возможность задавать либо режим C/10 или C/x (подстраиваемый порог срабатывания конечного тока заряда).

Время работы против времени жизни аккумулятора

Существующие технологии не позволяют одновременно обеспечить длительное время работы и большое время жизни аккумуляторов без изменения их размеров. Для получения максимального времени работы зарядное устройство должно зарядить аккумулятор до полной емкости. Это реализуется при напряжении заряда, рекомендованном производителем, типичное значение 4.2 В $\pm 1\%$. К сожалению, заряд и длительное подключение аккумулятора около этого уровня напряжения снижает время жизни. Одно из решений – выбрать более низкое напряжение заряда, которое не даст аккумулятору зарядиться до 100% емкости, хотя потребуются поставить более емкий аккумулятор для сохранения времени работы. Разумеется, для многих портативных устройств батарея большего размера является неприемлемым решением.

Кроме того, применение режима C/10 или C/x для конечного тока заряда будет иметь такой же эффект увеличение времени жизни аккумулятора, как и пониженное зарядное напряжение. Снижение зарядного напряжения на 100 мВ снизит емкость приблизительно на 15%, но удвоит количество циклов. В тоже время, окончание

заряда при снижении тока до 20% (C/5) также снизит емкость на 15% и позволит достичь аналогичного удвоения количества циклов.

В процессе разряда напряжение на аккумуляторе медленно снижается. На характер зависимости напряжения от времени влияет множество факторов, включая ток разряда, температуру аккумулятора, возраст аккумулятора и тип материала анода. В настоящее время в большинстве литий-ионных аккумуляторов используется либо кокс, либо графит. Профиль напряжения для каждого типа показан на рисунке 4. Более широко используемый графит дает медленное снижение напряжения в диапазоне емкости от 80 до 20%, которое затем резко падает в конце цикла, в тоже время коксовый анод дает более крутое снижение напряжения и меньшую величину конечного напряжения 2.5 В. Остаточное значение емкости для коксового аккумулятора можно легко определить по измеренному напряжению.

Литий-ионные элементы часто соединяют параллельно для увеличения емкости. Никаких специальных требований при этом не выдвигается кроме одинаковой химической системы, производителя и размеров. Последовательное соединение элементов требует большей заботы, поэтому часто требуется подбор элементов по емкости и использование балансировочных схем, для того, чтобы гарантировать зарядку каждого элемента батареи одинаковым конечным напряжением и обеспечить одинаковый уровень заряда.

Последовательное соединение двух элементов, каждый из которых имеет свою схему защиты, не рекомендуется, так как разбаланс по емкости приведет к перенапряжению на одном из элементов. Многоэлементную батарею следует покупать в собранном виде и с правильной схемой защиты от производителя аккумулятора.

Перевод: **Alex PFR** для electrotransport.ru, декабрь, 2010.

Оригинал статьи находится по линку

http://powerelectronics.com/portable_power_management/battery_charger_ics/804PET22-li-ion-battery-life.pdf