

Источники энергии

УДК 541.136

Источники автономного электропитания для работы в экстремальных условиях

Е. А. Нижниковский

ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ НИЖНИКОВСКИЙ — доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник, член-корреспондент РАЕН, член бюро — ученый секретарь Межведомственного научного совета по комплексным проблемам физики, химии и биологии при Президиуме РАН. Область научных интересов: автономная энергетика, фундаментальная и прикладная электрохимия, аналитическая химия, химическая технология.

119333 Москва, ул. Дм. Ульянова, 5, тел./факс (495)914-86-54, E-mail nizhnikovsky@mail.ru

Длительное и надежное функционирование изделий ответственной техники, особенно работающих в экстремальных условиях, невозможно без автономных, энергоемких и надежных источников тока. Автономное электропитание изделий, в частности радиоэлектронной аппаратуры, в большинстве случаев обеспечивается химическими источниками тока и батареями на их основе.

Существует множество вариантов химических источников тока, отличающихся размерами, конструктивными особенностями, природой протекающих в

них токообразующих электрохимических реакций [1—4]. В зависимости от конкретного исполнения меняются энергетические свойства и эксплуатационные параметры. Такое разнообразие вполне оправдано, так как каждая область применения химических источников тока имеет свои специфические особенности. В табл. 1 приведены электрохимические системы, которые в той или иной мере использовались при создании химических источников тока.

По эксплуатационному признаку химические источники тока делятся на группы: первичные — галь-

Таблица 1

Основные типы химических источников тока

Первичные источники	Вторичные источники	Генераторы
Диоксид марганца—цинк	Свинцовые	Водородно-кислородные
Оксид ртути—цинк	Никель-железные	Гидразин—воздух
Оксид серебра—цинк	Никель-кадмиевые	Метанол—воздух
Кислород (воздух)—цинк	Никель-металлгидридные	Оксид углерода—кислород
Водоактивируемые	Никель-водородные	Гидриды металлов—воздух
Диоксид марганца—литий	Никель-цинковые	
Фторуглерод—литий	Серебряно-цинковые	
Оксид меди—литий	Серебряно-кадмиевые	
Хромат серебра—литий	Литиевые	
Сульфид меди—литий	Литий-ионные	
Дисульфид железа—литий	Литий-полимерные	
Иод—литий	Воздушно-цинковые	
Дисульфид молибдена—литий	Бромно-цинковые	
Дисульфид титана—литий	Высокотемпературные	
Оксид ванадия—литий	марганцево-цинковые	
Оксид молибдена—литий	Электрохимические конденсаторы	
Тионилхлорид—литий		
Диоксид серы—литий		
Сульфурилхлорид—литий		

ванические элементы и вторичные — аккумуляторы. Первичные источники тока после разряда до конечного напряжения подлежат утилизации, вторичные же после разряда могут быть многократно заряжены для продолжения работы. Отдельно выделяют класс электрохимических генераторов, основу которых составляют топливные элементы. Они работают с использованием активных компонентов, постоянно подводящих извне.

Надо сказать, что четко выраженной границы между указанными группами нет: некоторые типы первичных элементов могут быть подзаряжены, в то же время аккумуляторы иногда разряжаются только один раз (например в торпедах). Выбирая между аккумуляторами и первичными элементами, конструкторы аппаратуры обычно учитывают, что аккумуляторы, как правило, обладают большей мощностью, а первичные элементы — более высокой удельной энергией.

Особенности эксплуатации миниатюрной радиоэлектронной аппаратуры таковы, что ее параметры во многом определяются эксплуатационными характеристиками автономных блоков питания. За основные критерии качества химических источников тока можно принять следующие технические характеристики: 1) удельную энергию; 2) сохраняемость; 3) диапазон рабочих температур; 4) ресурс (количество циклов заряд-разряд) аккумуляторов.

Всего же в технических условиях и технических заданиях на разработку источника тока нормируется около 20 характеристик. Помимо указанных выше, это напряжение разомкнутой цепи; разрядное напряжение либо напряжение, измеренное при разряде на определенную нагрузку через определенный промежуток времени; среднее разрядное напряжение; начальное и конечное напряжение разряда; ток разряда либо сопротивление внешней цепи; продолжительность разряда либо емкость; снижение продолжительности разряда в конце срока сохраняемости (саморазряд); работоспособность после воздействия климатических факторов (повышенная относительная влажность воздуха), а также после пребывания в условиях предельных температур в течение определенного времени; работоспособность после воздействия вибрационных и ударных нагрузок; возможность перевозок различными видами транспорта (для авиационного указывается высота); условия заряда (для аккумуляторов); габаритные размеры и масса; размещение и монтаж; маркировка и упаковка; наличие шинок (токоотводов).

Отметим, что в ГОСТе [5] приводится более 50 характеристик химических источников тока, но главными являются приведенные выше четыре критерия качества — они определяют применимость конкретного источника тока в автономных блоках питания конкретного изделия.

При выборе оптимального источника электропитания, в особенности для использования в экстремальных условиях, исходят из технических параметров и специфики эксплуатации основных классов химических источников тока [6, 7].

Наиболее распространенными первичными химическими источниками тока являются марганцево-цинковые элементы. Эти элементы с соевым электролитом и батареи на их основе известны более 100 лет. Их невысокие эксплуатационные характери-

стики (удельная энергия до $100 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$, срок службы до 2 лет) в полной мере компенсируются низкой стоимостью и простотой изготовления.

Модифицированные марганцево-цинковые элементы со щелочным электролитом имеют в 1,5—2 раза более высокие емкость и мощность. Современные технологии и конструкции, реализуемые рядом ведущих зарубежных фирм («Energizer», «Duracell», «SONY»), позволили еще более повысить эксплуатационные параметры марганцево-цинковых источников тока. Основным производителем солевых и щелочных элементов в нашей стране является АО «Энергия» (г. Елец).

На смену марганцево-цинковым элементам 40 лет назад пришли ртутно-цинковые элементы. По удельной энергии ($300 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$) и сроку службы (до 5 лет) они превосходят марганцево-цинковые аналоги, не уступают им и по другим параметрам. Существенным недостатком их является то обстоятельство, что при их разряде выделяется металлическая ртуть, крайне токсичная и, кроме того, разрушающая конструкционные материалы. Попадая на элементы монтажа радиоэлектронной аппаратуры, она приводит к выходу ее из строя. В последние годы производители ртутно-цинковых элементов (в России это АО «Энергия», г. Елец и НПП «Квант», г. Москва) сокращают их производство, вплоть до полного его прекращения.

Литиевые элементы. Достижения фундаментальных исследований электрохимического поведения лития привели к созданию новых источников тока с анодами на его основе, обладающих высокими эксплуатационными параметрами. Промышленный выпуск литиевых источников тока был начат в 70-х годах прошлого столетия [1—3]. Благодаря уникальным эксплуатационным возможностям они быстро заняли ведущее место как источники электропитания в целом ряде направлений техники. Высокие эксплуатационные характеристики литиевых источников тока обусловлены использованием в них высокоэнергетических электродных материалов, новых конструкционных материалов и эффективных технологий их сборки. В зависимости от типа применяемых электродных материалов и электролитов различают литиевые элементы:

- с неорганическим электролитом (литий—тионилхлорид, литий—диоксид серы и др.);
- с органическим электролитом (литий—фторуглерод, литий—диоксид марганца, литий—триоксид молибдена и др.);
- с твердым электролитом (литий—иод).

Наиболее высокими техническими параметрами обладают элементы системы литий—тионилхлорид. Их разрядное напряжение 3,4 В, срок службы до 10 лет и более, они сохраняют высокую работоспособность при отрицательных температурах, их отличает низкий саморазряд (до 3% в год) и высокая мощность. Элементы системы литий—тионилхлорид имеют самую высокую из используемых в производстве химических источников тока удельную энергию — свыше $1000 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$. Их применение вместо традиционных электрохимических систем позволяет повысить технические возможности изделий, в том числе снизить массу и габаритные размеры.

Тионилхлоридно-литиевые элементы (изготовитель — фирма «ОРИОН-ХИТ», Новочеркасск)

Тип элемента	Номинальная емкость, А·ч	Масса, г	Ток, А		Срок службы, лет
			номинальный	максимальный	
ER14135	0,12	8,5	0,004	0,25	12,5
ER14235	0,4	12,5	0,015	0,25	12,5
ER6S	1,2	20	0,003	0,25	3
ER6P	1,2	20	0,01	0,25	3
ER6C	2,25	20	0,0001	0,1	10
ER14S	5,5	55	0,01	2,0	3
ER14P	4,5	55	0,1	2,0	3
ER14PS	3,8	55	0,25	10,0	3
ER14C	8,5	55	0,0005	0,5	10
ER20S	13,0	110	0,015	3,0	3
ER20P	10,0	110	0,25	3,0	3
ER20C	18,5	115	0,001	1,0	10

В нашей стране налажен выпуск целого ряда миниатюрных тионилхлоридных первичных источников тока емкостью от 0,12 А·ч (ER14135) до 18,5 А·ч (ER20C). Имеется опыт выпуска элементов с емкостью несколько сотен ампер-часов. Особенностью элементов этой системы является то, что тионилхлорид одновременно служит и растворителем, и активным материалом катода, благодаря чему заметно увеличивается эффективность использования активных масс. Технические характеристики отечественных тионилхлоридно-литиевых элементов приведены в табл. 2.

Наряду с безусловными положительными качествами тионилхлоридно-литиевых источников тока им присущи и некоторые недостатки, учет которых необходим при планировании применения источников, в особенности в экстремальных условиях. Главный из них — взрывоопасность. В случае нарушения правил эксплуатации и хранения элементов (короткие замыкания, перегрев, глубокий разряд, перезаряд, механические повреждения и т.д.) возможны взрывы, опасные разрушения аппаратуры, поражение людей. С целью повышения взрывобезопасности элементов в последние годы разработчики выполнили большой объем фундаментальных и прикладных исследований, в результате которых были выяснены причины этого недостатка и выработан ряд конструкторско-технологических решений [4, 8], направленных на его предотвращение.

Другим недостатком тионилхлоридных элементов является наличие начальных «провалов» напряжения. Они затрудняют работу изделий, которые требуют полной мощности непосредственно с момента включения, что характерно для эксплуатации в экстремальных условиях. Наиболее заметны «провалы» напряжения у элементов после длительного хранения либо находившихся в условиях повышенных температур. Показано, что предварительный небольшой подзаряд элементов способствует снятию «провалов» напряжения.

Наряду с тионилхлоридными элементами ряд зарубежных фирм выпускает элементы системы литий—

диоксид серы. Они несколько уступают первым по удельной энергии (525 Вт·ч/дм³) и разрядному напряжению (2,7 В), однако считаются более взрывобезопасными. «Провалы» напряжения возможны и для элементов данной системы.

По конструкторскому исполнению различают цилиндрические, дисковые и призматические литиевые элементы, рулонные и набивные. Рулонные источники тока имеют электроды малой толщины и большой площади, что обеспечивает повышенную их мощность. В набивных элементах используют электроды малой площади, они обладают низкой мощностью, но повышенной удельной энергоемкостью за счет более рационального использования всего объема элемента.

Для электропитания радиоэлектронной аппаратуры оправдано применение литиевых элементов с органическим электролитом, хотя по основным эксплуатационным параметрам (напряжению, удельной энергии и мощности) они несколько уступают образцам на основе тионилхлорида. Это элементы с катодами на основе фторуглерода (CF_x)_n, диоксида марганца MnO₂, триоксида молибдена MoO₃ [9], оксида меди CuO и др.

Литиевые элементы с твердым электролитом отличаются длительным сроком службы (10—20 лет), однако имеют весьма малую мощность. В настоящее время они используются для питания электрокардиостимуляторов, возможно их применение в системах сохранения памяти в компьютерах.

Производство литиевых элементов освоено в нескольких научно-производственных центрах страны: «ОРИОН-ХИТ» (Новочеркасск), НПП «Квант» (Москва), ОАО НИИ «Источник» (С.-Петербург), АО «Литий-элемент» (Саратов), АО «Альтэн» (Электросталь), НПП «Литий» (Дубна) и др.

Химические источники тока рассмотренных систем могут использоваться для электропитания технических изделий, работающих в экстремальных условиях. Эксплуатационные характеристики ряда первичных химических источников тока системы литий—диоксид марганца, разработанных фирмой «ОРИОН-ХИТ» (Новочеркасск), приведены в табл. 3.

Таблица 3

Гальванические элементы системы литий—диоксид марганца (разработчик — фирма «ОРИОН-ХИТ», Новочеркасск)

Тип элемента	Диаметр, длина, мм	Высота, мм	Ширина, мм	Масса, г	Номинальная емкость, А·ч	Удельная энергия		Ток разряда, А
						Вт·ч/кг	Вт·ч/л	
Ц и л и н д р и ч е с к и е								
МРЛГ-1	14,5	50,5	—	20	1,0	125	300	0,15
МРЛГ-5	26,2	50,0	—	50	3,0	150	275	0,25
МРЛГ-10	34,2	61,5	—	100	8,0	200	350	0,50
МРЛГ-150	104,0	170,0	—	2500	100	100	170	25,0
П р и з м а т и ч е с к и е								
МРЛГ-5П	50	70	20	130	6,0	120	230	0,2
МРЛГ-10П	135	100	10	340	10,0	80	200	0,2
МРЛГ-15П	60	95	50	450	30,0	180	300	4,0

Использование ответственных и дорогостоящих типов техники выдвигает повышенные требования к надежности и безотказности работы блоков электропитания. В этой связи остро встает задача мониторинга состояния химических источников тока в процессе их хранения и работы, а также исследования их состояния перед установкой в аппаратуру. Повышение надежности и долговечности автономных блоков питания было достигнуто при использовании специально разработанных устройств, контролирующих напряжение разряда каждого элемента и выключающих их из цепи по достижении конечного разрядного напряжения [10].

В рамках проблемы мониторинга состояния каждого элемента (аккумулятора) в батарее важной научно-технической задачей, обеспечивающей надежное электропитание, особенно в экстремальных условиях, является определение степени разряженности источника тока. Достаточно надежных универсальных методик и приборов, приемлемых для их реализации, в настоящее время нет. В результате проведения большого объема фундаментальных и поисковых исследований показана перспективность импедансометрии и микрокалориметрии для разработки методик неразрушающего контроля качества литиевых источников тока [11, 12]. Возможно создание недорогих образцов техники для регистрации параметров импеданса, которые могли бы стать основой методики определения неразрушающего определения заряженности химических источников тока.

В качестве основы автономного электропитания наиболее широко используются вторичные источники тока. Они уступают первичным по удельной энергии, однако благодаря возможности перезаряда, высокой мощности и надежности функционирования аккумуляторная техника имеет достаточно широкий и устойчивый круг потребителей. Основные задачи, для решения которых целесообразно использование аккумуляторов, следующие.

1. Создание техники кратковременного, например сменного использования, когда после нескольких часов работы емкость батареи может быть восполнена путем заряда.

2. Сборка миниатюрных изделий, мощность которых не обеспечивается миниатюрными первичными источниками тока.

3. Резервное электропитание при отключении основного источника питания (сети). Пример — источники бесперебойного питания для персональных компьютеров.

4. Изготовление накопителя электроэнергии, вырабатываемой маломощным физическим источником тока (фото- или термоэлектропреобразователем), работающего в сочетании с последним в составе буферных батарей.

Применительно к перечисленным задачам разработаны различные типы аккумуляторов. Для выполнения первой и частично второй задач от аккумулятора требуется возможность быстрого заряда, высокая мощность и большой ресурс. Основное требование третьей и четвертой задач — возможность длительного подзаряда аккумулятора малым током, малый саморазряд и высокая сохраняемость, а ресурс и быстрый заряд аккумулятора не являются определяющими. Представляет интерес также разработка аккумуляторов универсального назначения, которые удовлетворяют требованиям всех отмеченных задач [13, 14].

Ниже дана оценка перспектив использования основных типов вторичных химических источников тока для обеспечения электропитания техники, работающей в экстремальных условиях, на основании специфики их функционирования и эксплуатационных особенностей.

Свинцовые аккумуляторы отличаются высоким и стабильным напряжением (2,1 В), мало меняющимся с изменением температуры и токов нагрузки, высокими мощностью и надежностью функционирования. Кроме того, свинцовые аккумуляторы имеют невысокую стоимость, характеризуются горизонтальной разрядной кривой, способностью разряда с высокой скоростью, в том числе при низких (до -40 °С) и высоких (до +60 °С) температурах. Основные типы свинцовых аккумуляторов: стартерные, тяговые и стационарные. Все они широко применяются в блоках питания. В последние годы активно разрабатываются герметичные свинцовые аккумуляторы. Не-

смотря на невысокую удельную энергию, указанные параметры позволяют эффективно применять свинцовые аккумуляторы в экстремальных условиях эксплуатации.

Никель-кадмиевые аккумуляторы обладают более высокой удельной энергией и большим ресурсом (до нескольких тысяч циклов заряд-разряд), чем свинцовые. Наибольшее распространение получили никель-кадмиевые аккумуляторы в герметичном исполнении, надежные и удобные в эксплуатации. Разрядное напряжение этих аккумуляторов составляет 1,25 В. Диапазон рабочих температур достаточно широк: от -35°C до $+70^{\circ}\text{C}$ (есть образцы, работоспособные в условиях -50°C). Активным веществом положительного электрода является гидроксид никеля(III) состава $\text{NiO}(\text{OH})$, отрицательного — металлический кадмий. Электролитом служит раствор гидроксида калия.

Герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы средних габаритов монтируются, как правило, в сосудах, имеющих форму цилиндра или прямоугольной призмы. Конструкция герметичного аккумулятора должна в первую очередь обеспечить реализацию обратимого кислородного цикла, т.е. поглощение кислорода (выделяемого в результате побочного процесса электролиза воды) в замкнутом объеме. Этим предотвращается неконтролируемое повышение давления при заряде и достигаются герметичность и взрывобезопасность. Требование герметичности предопределяет конструкцию, а именно: плотная упаковка при сборке аккумуляторов электродных пластин и слоев тканевой сепарации. Практически весь электролит в герметичном аккумуляторе находится в порах электродных пластин и слоев сепарации.

Некоторые типы аккумуляторов, в которых при определенных условиях, например при форсированных режимах заряда, может развиваться значительное давление, оснащаются клапанами одноразового или многократного действия или датчиками давления, дающими сигнал о необходимости прекращения заряда или о снижении зарядного тока. В ряде зарубежных моделей аккумуляторов (например фирмы «SAFT», Франция) успешно используются аварийные клапаны давления. В отечественной практике такие защитные клапаны впервые были использованы в аккумуляторах НКГЦ-1,3-2, НКГЦ-3,5-2 и НКГЦ-6-2 [3, 15].

Разработан и промышленно выпускается ряд ни-

кель-кадмиевых аккумуляторов дисковой конструкции. Они легко компонуются в батареи и широко используются для питания миниатюрных технических изделий. Другим аргументом в пользу дисковых аккумуляторов низкой емкости является малый ток их саморазряда. Этот параметр может стать определяющим в буферных системах питания, в которых основным источником энергии является маломощный физический источник тока.

Никель-кадмиевые аккумуляторы получили широкое применение для электропитания гражданской и военной стационарной и переносной аппаратуры. Они используются в изделиях, работающих в экстремальных условиях. Вместе с тем они обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение. Так, материал отрицательного электрода — кадмий — токсичный и его использование в промышленности сокращается. Кроме того, при циклировании аккумуляторов не на полную емкость наблюдается так называемый эффект памяти, когда их разрядная емкость заметно снижается [2, 3, 13, 14]. Основные параметры отечественных цилиндрических никель-кадмиевых аккумуляторов приведены в табл. 4.

Серебряно-цинковые аккумуляторы превосходят свинцовые и никель-кадмиевые по удельной энергии и мощности, но уступают по количеству циклов заряд-разряд и сроку службы. Из-за высокой стоимости их применение в последнее время заметно сократилось. Их место занимают никель-водородные и никель-металлгидридные аккумуляторы, имеющие аналогичные энергетические характеристики, но не содержащие драгоценных или экологически вредных компонентов. Кроме того, они не имеют эффекта памяти.

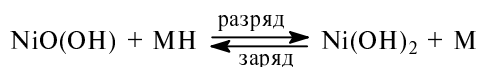
В никель-металлгидридных аккумуляторах роль активного материала отрицательного электрода выполняют гидриды металлов, которые образуются при взаимодействии сплавов состава AB_5 и AB_2 , например LaNi_5 и ZrNi_2 , с водородом [3, 16]. Электроды, приготовленные на основе сплавов AB_2 , имеют более высокую емкость, однако технология изготовления этих электродов достаточно сложная. Наибольшее распространение в качестве исходного электродного материала получили сплавы типа LaNi_5 , в которых часть никеля заменена марганцем, кобальтом и алюминием для повышения стабильности и активности сплава. Активным материалом положительного элек-

Таблица 4

Цилиндрические никель-кадмиевые аккумуляторы (изготовитель — НИИАИ «Источник»)

Тип аккумулятора	Номинальная емкость, мА·ч	Размеры, мм		Масса, г	Ресурс, циклы заряд-разряд
		диаметр	высота		
ЦНК-0,6	0,6	14,1	50,0	28	300
ЦНК-0,8	0,8	14,1	50,	28	300
НКГЦ-1,3-2	1,3	20,1	61,0	65	500
НКГЦ-1,8-2	1,8	25	50,0	80	500
НКГЦ-3,5-2	3,5	33,1	61,0	160	500
НКГЦ-6-2	6,0	33,1	91,0	240	500
НКГЦ-6-2-1	6,5	33,1	91,0	240	500

трода как и в никель-кадмиевых аккумуляторах является гидроксид никеля NiO(OH). Токообразующая реакция, протекающая в аккумуляторе, может быть представлена в виде:



MH — гидрид, M — водородсорбирующий сплав.

Все никель-металлгидридные аккумуляторы выпускаются в герметичном исполнении. В них осуществляется кислородный цикл, как и в никель-кадмиевых аккумуляторах. Для предотвращения повышения давления выше допустимого аккумуляторы снабжены предохранительными клапанами. Никель-металлгидридные аккумуляторы изготавливаются в трех конструктивных формах: дисковой, цилиндрической и призматической. Для сборки дисковых аккумуляторов обычно используют прессованные (в виде таблеток) высокопористые электроды. В цилиндрических аккумуляторах положительные электроды имеют высокопористую спеченную или войлочную основу, в порах которой находится активная масса. Подложкой отрицательного электрода служит либо сетка, либо перфорированная никелевая фольга, к которым припекается активное вещество (сплав).

Между электродами размещается тонкий сепаратор — электролитоноситель, изготовленный из синтетического нетканого материала. Электроды и сепаратор скручиваются в виде рулона и помещаются в цилиндрический стальной никелированный корпус. Электролитом обычно служит 20—22%-ный раствор KOH с добавкой LiOH (5—20 г/л).

Напряжение разомкнутой цепи заряженного никель-металлгидридного аккумулятора находится в

пределах 1,30—1,35 В. Номинальное разрядное напряжение при нормированном токе разряда 0,1—0,2 C_н составляет 1,20—1,25 В (при 25 °С), типичное конечное напряжение 1,0 В. Зарядное напряжение при токе 0,3—1 C_н лежит в пределах 1,4—1,5 В.

С увеличением нагрузки (уменьшением времени разряда) и при снижении температуры емкость никель-металлгидридных аккумуляторов уменьшается. Особенно заметно влияние на емкость снижения температуры при высоких скоростях разряда и увеличения скорости разряда при температурах 0 °С и ниже. Более значительное влияние температуры и скорости разряда на напряжение и емкость наблюдается у дисковых аккумуляторов.

При хранении никель-металлгидридных аккумуляторов происходит их саморазряд. Так, по прошествии одного месяца хранения в условиях комнатной температуры потеря емкости составляет 20—30%, при дальнейшем хранении потери снижаются до 3—7% (в месяц). Скорость саморазряда возрастает при повышении температуры. Аккумуляторы могут разряжаться и заряжаться в широком интервале температур, от +50 °С до -20 °С (разряд) и до 0 °С (заряд).

Никель-металлгидридные аккумуляторы более чувствительны к перезаряду, чем никель-кадмиевые. Перезаряд может привести к дальнейшему повышению тока. Зарядка обычно производится током 0,1 C_н в течение 15 ч. Этот метод применяется для аккумуляторов, используемых в радиотелефонах. Компенсационная подзарядка проводится током 0,01—0,03 C_н в течение 30 ч и более. Ускоренная (4—5 ч) и быстрая (1 ч) зарядка возможна лишь для гидридных аккумуляторов с высокоактивными электродами. Процесс зарядки контролируется по изменению температуры и напряжения. В зависимости от типа, режима работы и условий эксплуатации никель-металлгидридные аккумуляторы

Таблица 5

Сравнение характеристик аккумуляторов различных систем

Показатель	Ni/Cd	Ni/MH	Li-ионный
Стоимость	Низкая	Средняя	Высокая
Экологичность	Токсичен (Cd)	Не определена	Не определена
Анодный материал	Cd(OH) ₂	Сплав типа AB ₅	Графит
Катодный материал	Ni(OH) ₂	Ni(OH) ₂	LiCoO ₂
Электролит	Щелочь	Щелочь	Органический
Напряжение, В	1,2	1,2	3,7
Удельная энергия			
Вт · ч/л	120—150	250—430	280—400
Вт · ч/кг	40—55	60—110	110—180
Ток разряда нормированный (макс.)	15 C _н	20 C _н	5 C _н
Рабочая температура, °С			
нижний предел	-35	-20	-20
верхний предел	70	50	70
Саморазряд, % (в месяц)	30	20	2—5
Число циклов заряд-разряд	500	1000	1000
Чувствительность к перезаряду	Низкая	Средняя	Высокая
Безопасность	Без замечаний	Возможно возгорание при проколе	Требуется электронных устройств

муляторы обеспечивают от 500 до 1000 разрядно-зарядных циклов при глубине разряда до 80% и имеют срок службы 3–5 лет.

Так как производство аккумуляторов системы Ni/MH развивается в основном для замены никель-кадмиевых аккумуляторов, целесообразно провести сравнение их характеристик (табл. 5). Металлгидридные аккумуляторы имеют более высокие удельные массовые и объемные энергетические характеристики. Кроме того, для них менее характерен эффект памяти. Вместе с тем диапазон их рабочих температур уже, допустимые скорости разряда и заряда ниже, они более чувствительны к перезаряду. Стоимость металлгидридных аккумуляторов несколько выше стоимости никель-кадмиевых, однако в пересчете на единицу емкости разница стоимости меньше. Возможно возгорание никель-металлгидридных аккумуляторов при несанкционированном их прокалывании. Традиционные для герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов зарядные устройства для гидридных источников тока, по-видимому, не всегда подходят.

Основными производителями никель-металлгидридных аккумуляторов в России являются компании «Ригель» (табл. 6) и «Завод Мезон». Ряд аккумуляторов емкостью от 0,8 до 6 А·ч и батареи на их основе выпускает АО «Курский завод «Аккумулятор». Зарубежные производители этих аккумуляторов представлены фирмами «GP Batteries» (Китай, Япония), «Highstar Chemical Power Source», «Hi-Watt Battery Ind.» (Китай), «Matsushita Battery Industrial», «SANYO Electric» (Япония), «SAFT» (Франция), «Varta» (Германия). Цилиндрические и призматические никель-металлгидридные аккумуляторы большой номенклатуры (более 20 типоразмеров в дисковом и 4 в призматическом исполнении) выпускает фирма «Panasonic».

С конца 1970-х годов предпринимаются работы по созданию аккумуляторов с отрицательными электродами на основе щелочных металлов [1–3]. Так, во многих странах мира, в частности в США, Канаде и Японии, уже более 30 лет ведутся исследовательские работы по созданию литиевых элементов многозарядного действия (литиевых аккумуляторов). Эти работы сопряжены с серьезными научными, технологическими и конструкторскими проблемами. Так, при эксплуатации аккумуляторов, выпускаемых отдельными фирмами, регулярно возникают проблемы, связанные с надежностью их работы. Широкому внедрению в практику мешают плохая циклируемость (быстрая

потеря емкости при последующих разрядах) и значительная потеря емкости при хранении заряженных аккумуляторов. Кроме того, во многих случаях наблюдался преждевременный выход аккумулятора из строя из-за возникновения внутренних коротких замыканий. Многие из этих явлений связаны с особенностями работы литиевых электродов, и решение возникающих проблем требует подробного анализа процессов, протекающих в источнике тока при заряде и разряде.

Большинство описанных недостатков лишены литий-ионные аккумуляторы, которые не содержат литий в металлическом состоянии. Отрицательным электродом служит углеродный материал, в который при заряде внедряются (интеркалируют) ионы лития. Отказ от металлического лития повышает безопасность эксплуатации источников тока, а также заметно увеличивает их срок службы и ресурс (число циклов заряд-разряд) [17], хотя, надо отметить, что при использовании углеродной матрицы несколько снижаются напряжение и удельная энергия.

Выпускаемые в настоящее время литий-ионные аккумуляторы активно используются для электропитания видеоаппаратуры, портативных компьютеров, сотовых телефонов и т.д. Они более безопасны в эксплуатации, чем литиевые. Однако их использование в блоках питания миниатюрной радиоаппаратуры требует выполнения определенных правил и использования некоторых технических решений. Более того, применение литий-ионных систем без соответствующего уровня развития электроники было бы невозможно, так как они очень чувствительны к режимам заряда и разряда [9, 14, 18].

Литий-ионные аккумуляторы обеспечивают напряжение 3,6 В, которое в три раза превышает напряжение успешных занять прочные позиции электрохимических систем Ni-Cd и Ni-MH. Преимущество высокого напряжения очевидно — один литий-ионный аккумулятор эквивалентен трем Ni-Cd-аккумуляторам, соединенным последовательно. Другое преимущество литий-ионного аккумулятора, как уже отмечено выше, состоит в том, что эта система, являясь вторичной литиевой системой, не использует литий в виде металла. Тем самым исключается недостаток литиевых аккумуляторов с литиевым отрицательным электродом, связанный с дендритообразованием (образование тонких волосоподобных кристаллов при его электрохимическом осаждении), что позволило реально осуществить поставку изделий на рынок. Первоначально

Таблица 6

Дисковые никель-металлгидридные аккумуляторы (изготовитель — АК «Ригель»)

Тип аккумулятора	Номинальная емкость, А·ч	Размеры, мм		Масса, г	Ток разряда, мА
		диаметр	высота		
НМГД-0,045	45	11,6	5,4	2,4	9
НМГД-0,09	90	15,7	6,6	5,0	18
НМГД-0,18	180	20,0	6,6	7,7	36
НМГД-0,4	400	25,2	9,2	15,0	80
НМГД-0,6	600	27,2	10,3	18,0	120
НМГД-0,8	800	34,6	9,8	31,0	160
НМГД-1,1	1100	34,6	9,8	36,0	220

в качестве материала положительного электрода служил кобальтат лития LiCoO₂ [19], а материалом отрицательного электрода — кокс (впоследствии заменен графитом [20–22]). В последние годы в качестве катодных материалов были предложены литий-марганцевые шпинели LiMn₂O₄ [23], фосфаты металлов [24] и др.

Материал отрицательного электрода тонким слоем нанесен на подложку из медной фольги, выполняю-

шей функцию коллектора тока. Материал положительного электрода также тонким слоем нанесен на подложку из алюминиевой фольги. Литиевые соли (типа LiPF_6) в органическом растворителе или в смеси растворителей, устойчивые в широком интервале потенциалов, используются в качестве электролита. Основной смеси растворителей обычно является этиленкарбонат. Электролит заключен в порах сепаратора из полиолефина.

В процессе заряда ион лития из материала положительного электрода (LiCoO_2) мигрирует к отрицательному электроду и интеркалирует в кристаллическую структуру графита. При разряде ион лития выходит из структуры графита, перемещается от отрицательного электрода к положительному и проникает в кристаллическую структуру его материала.

Аккумулятор заряжается до 4,2 В в режиме «постоянное напряжение с ограничением начального тока», в некотором смысле схожем с режимом заряда современных свинцовых аккумуляторов. Разряд можно проводить до напряжения 2,7—3,0 В.

Большинство производителей литий-ионных аккумуляторов рекомендует хранить их при комнатной температуре при степени заряженности 30—50% с подзарядом один раз в год для исключения переразряда. Сравнение саморазряда литий-ионных аккумуляторов с Ni/Cd-источниками тока показывает значительно более высокую стабильность первых: у них при хранении в течение 1 месяца (20 °С) саморазряд составляет менее 5%, у вторых — 25—30%, при хранении в течение 6 месяцев (20 °С) саморазряд соответственно равен менее 10 и 70%.

Для большинства литий-ионных аккумуляторов интервал рабочих температур при разряде составляет -20 ± 40 °С, а при заряде — выше 0 °С. Однако многие производители аккумуляторов (фирмы «SAFT», «Yardney», «Argonne» и др.) декларируют, что уже достигнут рубеж -40 °С. Верхний предел температуры применения литий-ионных батарей ограничен экзотермическим разложением ряда материалов положительного электрода (в первую очередь кобальтатов), а также электрохимическим образованием межфазного слоя на границе отрицательный электрод/электролит. В ряде работ показано, что температура разрушения слоя сильно зависит от соли, являющейся основной электролита, и возрастает в ряду $\text{LiBF}_4 < \text{LiPF}_6 < \text{LiCF}_3\text{SO}_3 < \text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

В последние годы регулярно поступают сообщения о начале производства литий-ионных аккумуляторов в нашей стране и за рубежом. Три типа литий-ионных аккумуляторных батарей производит завод «Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей, Челябинская область). Батареи снабжены блоком контроля и защиты, который измеряет напряжение на каждом аккумуляторе и температуру. Характеристики батарей приведены в табл. 7. Запущена линия по производству литий-ионных аккумуляторов в АК «Ригель». Объявлено о начале выпуска ряда аккумуляторов и батарей на их основе (табл. 8).

Некоторые существенные недостатки литий-ионных аккумуляторов удалось устранить в литий-

Таблица 7

Литий-ионные батареи (изготовитель — завод «Уралэлемент»)

Параметр	7LC-150	7LP-200	7LC-100-2
Номинальная емкость, А·ч	150	200	200
Номинальное напряжение, В	25,2	25,2	25,2
Ток разряда (макс.), А	100	100	100
Напряжение (макс.), В	29,4	29,4	29,4
Напряжение конечное, В	21,0	21,0	21,0
Наработка циклов	500	500	500
Срок службы, лет	10	10	10
Габаритные размеры, мм			
длина	795	720	450
ширина	255	200	400
высота	270	310	320
Масса, кг	36	32	39

полимерных аккумуляторах. В этих системах полимер используется в качестве электролита и сепаратора. Твердый полимерный электролит заметно улучшает надежность работы аккумулятора, увеличивает ресурс и срок его службы. Использование в качестве материала отрицательного электрода металлического лития дает возможность повысить удельную энергию аккумулятора. Однако высокое электрическое сопротивление полимерных электролитов при прочих равных условиях приводит к снижению мощности химических источников тока. Поэтому попытки создания тонкопленочных полимерных аккумуляторов с большой поверхностью электродов для снижения плотности тока вызвали определенное сомнение относительно этих работ, поскольку, по мнению исследователей, за счет увеличения доли конструктивных материалов удельная энергия должна снижаться. Тем более интересны появившиеся в последние годы сообщения некоторых китайских и южнокорейских фирм («КОКАМ») о выпуске литий-полимерных аккумуляторов, способных разряжаться токами $20C_n$.

Как уже отмечалось выше, химические источники тока (с литием в качестве анода) имеют самую высокую теоретически возможную удельную энергию, однако использование лития в металлическом состоянии затруднено из-за явления дендритообразования при циклировании. Дендритообразование рассматривается как один из главных факторов, который делает литиевую вторичную батарею подверженной взрыву и воспламенению. Кроме того, образование пленки влияет на ресурс литиевой вторичной батареи. В литий-полимерном аккумуляторе полимерный электролит действует и как сепаратор, и как электролит, обеспечивая тем самым высокий ресурс и надежность работы источника тока.

В литий-полимерных аккумуляторах используется электролит в виде геля, иммобилизованного в полимерную матрицу вместо пористого сепаратора из полиолефина [18]. В отличие от литий-ионных образцов, корпус которых выполняется из стали или алюминия, корпус Li-ионных аккумуляторов может быть изготовлен из мягкого материала. Активные анод и катод наносятся на те же подложки обычной техникой покрытия, что и в случае литий-ионных источников. В ка-

Литий-ионные аккумуляторы и батареи

Тип аккумулятора, батареи	Номинальная емкость, А·ч	Номинальное напряжение, В	Ток разряда, А	
			номинальный	максимальный
А к к у м у л я т о р ы				
ЛИКГП-09 ICR 063450	0,9	3,6	0,2 C _н	2 C _н
ЛИКГП-1,3 ICR 1033450	1,3	3,6	0,2 C _н	2 C _н
ЛИКГП-10 ICR 325582	10,0	3,6	0,2 C _н	2 C _н
ЛИКГЦ-1,5С ICR 18650	1,5	3,6	0,2 C _н	2 C _н
Б а т а р е и				
2×4ЛИКГП-09	1,8	13,5	0,2 C _н	0,5 C _н
8ЛИКГП-10	10	28,8	0,2 C _н	0,5 C _н
6×4ЛИКГП-1,5С	9,0	13,5	0,2 C _н	1,0 C _н
10×4ЛИКГЦ-1,5С	15,0	13,5	0,2 C _н	1,0 C _н

честве катодного материала в литий-полимерных аккумуляторах применяют те же соединения, что и в литий-ионных образцах. Собранный «слоистый пирог» спрессовывают горячим способом, пропитывают тем же электролитом, что и в литий-ионных аккумуляторах, помещают в пакет, вакуумируют и герметизируют.

Литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы показывают устойчивую тенденцию роста в ряде применений, где особое значение для повышения потребительских свойств конечных изделий имеют удельные характеристики. В первую очередь — это сегменты сотовых телефонов, портативных компьютеров, видео- и фотокамер. Требования миниатюризации устройств (в первую очередь по толщине) привели к увеличению доли выпуска призматических аккумуляторов, причем наиболее тонких типоразмеров. Именно возможность создания плоских аккумуляторов обусловила дополнительный стимул для развития Li-полимерных электрохимических систем.

В последние годы наблюдается заметный рост производства и потребления литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов, который, очевидно, сохранится в ближайшие годы. По комплексу эксплуатационных параметров они превосходят традиционные химические источники тока. Есть все основания полагать, что применение их в экстремальных условиях эксплуатации будет наиболее рациональным.

Обычно не возникает проблем по обслуживанию литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов, поскольку они герметичны и им не присущ эффект памяти. Немаловажным, в частности, для военного применения и для создания имплантируемых устройств в медицине является сохранение рабочих характеристик аккумуляторов после глубоких разрядов, в том числе в результате длительного хранения и особенно при повышенных температурах.

В настоящее время компания «SONY» выпускает ультратонкие аккумуляторы с гелевым полимерным электролитом (табл. 9) [25]. Их номинальное напряжение 3,7 В, конечное напряжение разряда 3,0 В, ресурс — 500 циклов. Как правило, ресурс обычных

коммерческих аккумуляторов достигает 1000 и более циклов. В данном случае, для литиевых аккумуляторов особенно с электродами на основе кобальтатов, он существенно зависит от величины конечного напряжения.

Наиболее впечатляющи успехи, достигнутые фирмой «КОКАМ». Она предложила уникальную технологию SLPB (the Superior Lithium Polymer Battery) сборки аккумуляторов, разработала и поставила на рынок серию литий-полимерных аккумуляторов с уникальными характеристиками, что сразу привлекло внимание к этим источникам тока производителей изделий, требующих автономного электропитания. К числу таких уникальных свойств относятся: низкая стоимость материалов и самого производства аккумуляторов, возможность изготовления ультратонких аккумуляторов (до толщин порядка 0,4 мм), отсутствие ограничений на увеличение емкости батарей, легкость варьирования формы и размера, простота обслуживания, сохранение работоспособности при повышенных температурах. Но самым впечатляющим является способность этих аккумуляторов работать в коротких режимах разряда и заряжаться с высокой скоростью. По данным фирмы «КОКАМ», производимые ими литий-полимерные аккумуляторы с 90%-ной емкостью от номинальной, способны разряжаться в течение 3 мин, а начальные токи заряда могут быть увеличены до 5—20 C_н, что позволяет зарядить аккумулятор до 80%-ной емкости от номинальной за 3 мин. Правда, время достижения полного заряда практически не зависит от начального тока заряда в диапазоне 1—5 C_н и составляет 75—80 мин.

Компания «FORTU BAT Batterien GmbH» еще в 2003 г. объявила о создании пилотной линии для производства тяговых батарей с использованием традиционного катодного материала LiCoO₂ и литиевого металлического анода, причем в разряженном состоянии аккумулятора литий полностью растворен в расплавленном электролите. Электролит готовится на основе LiAlCl₄ и сжиженного SO₂. По данным разработчиков, батарея сохраняет эффективную работу после

Таблица 8

на их основе (изготовитель — АК «Ригель»)

Интервал рабочих температур, °С	Габаритные размеры, мм	Масса, кг	Ресурс, циклы заряд-разряд	Срок службы, лет
А к к у м у л я т о р ы				
-40 ÷ +40	34,2×6,2×50	0,03	До 1000	10
-40 ÷ +40	34,2×20,1×50	0,04	То же	10
-40 ÷ +40	55,2×32,2×80,5	0,35	—«—	10
-40 ÷ +40	∅18,2×65,0	0,05	—«—	10
Б а т а р е и				
-40 ÷ +40	68×40,5×57	0,28	До 1000	10
-40 ÷ +40	252×82×120,5	4,0	То же	10
-40 ÷ +40	176,5×72,5×69	1,4	—«—	10
-40 ÷ +40	176,5×72,5×99	2,3	—«—	10

перезаряда и перезаряд. Однако удельная энергия этих батарей (160 Вт·ч/кг по состоянию на 2003 г.) весьма далека от теоретически возможного значения (1070 Вт·ч/кг).

Продолжаются исследования по созданию других электрохимических систем с литиевым анодом. Так, компании «Sion Power Corporation» и «PolyPlus Battery Company» разработали аккумулятор на основе системы Li/S, выпускаемый в промышленном масштабе, с удельной энергией 520 Вт·ч/л и 420 Вт·ч/кг с емкостью 2,1 А·ч. Все используемые в этом аккумуляторе материалы доступны и относительно недороги.

Известны примеры аккумуляторов электромобилей системы Li/FeS₂ с расплавленным электролитом, функционирующие при температуре 400—500 °С. Интерес к этой системе обусловлен тем, что ее теоретически достижимая удельная энергия составляет 1270 Вт·ч/кг. Кроме того, немаловажно, что FeS₂ дешев и нетоксичен. Есть сообщения о разработке аккумуляторов системы Li/FeS₂ с полимерным электролитом, интервал рабочих температур которого равен 90—130 °С. Компанией «Enerl» проводятся работы по уменьшению нижнего предела рабочей температуры батареи, что связано в основном с проводимостью полимера.

Заключение

Описанные химические источники тока разработаны в основном в последние годы и представляют несомненный интерес для потребителей.

Из первичных химических источников тока перспективно использование в блоках электропитания систем литий-тионилхлорид, литий-полифторуглерод и литий-диоксид марганца. Наиболее высокими эксплуатационными параметрами обладает электрохимическая система литий-тионилхлорид: удельная энергия 500—1200 Вт·ч/дм³, сохраняемость 5—10 лет, разрядное напряжение 3,3—3,5 В, диапазон рабочих температур от -40 °С до +50 °С. Несколько уступают ей системы литий-диоксид марганца и литий-полифторуглерод. Они имеют удельную энергию 300—800 Вт·ч/дм³, сохраняемость 3—10 лет, разрядное напряжение 2,0—2,6 В, диапазон рабочих температур от -20 °С до +40 °С.

В последние годы разработаны и реализованы конструкторско-технологические и организационные меры по повышению надежности функционирования и взрывобезопасности литиевых источников тока [26].

Сохраняемость первичных литиевых химических источников тока ряда образцов превышает 10—15 лет.

Таблица 9

Литий-полимерные аккумуляторы компании «SONY» [25]

Тип аккумулятора	Номинальная емкость, А·ч	Размеры, мм			Масса, г
		толщина	ширина	высота	
UP325385A4H	1,23	3,2	53,0	85,0	27,5
UP383562A3	0,65	3,8	35,0	62,0	15,5
UP383562A5	0,76	3,8	35,0	62,0	15,5
UP423456A3	0,63	4,2	34,0	56,0	15,5
UP423469A3	0,80	4,2	34,0	69,0	19,5
UP423469A4	0,89	4,2	34,0	69,0	19,5
UP503759A4H	1,00	5,1	37,0	59,0	20,5
UP523948A4H	0,65	5,2	30,0	48,0	13,5

Из вторичных источников тока выпускаются и широко используются накопители энергии никель-металлгидридной электрохимической системы. Никель-металлгидридные аккумуляторы обеспечивают удельную энергию 120—150 Вт·ч/дм³, что в 1,5—2 раза выше, чем у герметичных цилиндрических никель-кадмиевых (НКГЦ) аналогов, с сохраняемостью и ресурсом не хуже, чем у НКГЦ при интервале рабочих температур от -20 °С до +45 °С. Но

наиболее высокие характеристики среди вторичных химических источников тока имеют литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы. Удельная энергия литий-ионных аккумуляторов составляет 200—300 Вт·ч/дм³, что в 3—5 раз больше, чем у НКГЦ-аккумуляторов. Они отличаются высокой циклируемостью и сохранностью заряда. Обращает на себя внимание уникальная способность литий-полимерных аккумуляторов китайского и корейского производства разряжаться и восстанавливать заряд со скоростью до 20 С_n.

Использование вышеназванных аккумуляторов позволяет увеличить удельную энергию автономных блоков питания в 1,5—3,0 раза и обеспечить надежное электропитание приборов, особенно работающих в экстремальных условиях.

Тенденции развития современных производств связаны с интенсификацией технологических процессов, оптимизацией их параметров, исключением ручного труда, возможно большей механизацией и автоматизацией производства. Это непосредственно относится и к производству современного поколения химических источников тока. Следствием механизации и автоматизации их производства является не только снижение себестоимости источников тока, но и повышение стабильности характеристик электродов и источников тока в целом при снижении брака, уменьшении потерь дорогостоящих материалов и улучшении экологических характеристик производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981, 360 с.
2. Химические источники тока. Справочник. Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: Изд-во МЭИ, 2003, 740 с.
3. Нижниковский Е.А. Химические источники автономного электропитания радиоэлектронной аппаратуры. М.: Изд-во МЭИ, 2004, 226 с.
4. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. М.: Советское радио, 1978, 263 с.
5. ГОСТ 15596-82. Источники тока химические. Термины и определения.
6. Нижниковский Е.А. Использование химических источников тока для электропитания миниатюрной радиоэлектронной аппаратуры. Электрохимическая энергетика, 2002, т. 2, № 1, с. 35—45.
7. Скундин А.М., Нижниковский Е.А. Электронные компоненты, 2001, № 4, с. 34—41.
8. Технические условия 102.00.000.ТУ, НПК «Литий», г. Дубна; 563.100.005ТУ, НПК «Квант», г. Москва.
9. Нижниковский Е.А. Электрохимия, 1998, т. 3, вып. 7, с. 722—726.
10. Нижниковский Е.А., Шимченко В.А., Кузовов В.В. Электрохимическая энергетика, 2000, № 1, с. 68—73.
11. Авдалян М.Б., Каневский Л.С., Багоцкий В.С., Нижниковский Е.А. В кн.: Исследования в области электрохимической энергетики. Сб. трудов ВНИИАИ. Л.: Энергоатомиздат, 1989.
12. Нижниковский Е.А., Каневский Л.С., Фрольченков В.В. Электрохимия, 1998, т. 37, вып. 7, с. 716—721.
13. Орлов С.В. Электронные компоненты, 2000, № 4, с. 54—63.
14. Нижниковский Е.А. Вопросы химии и химической технологии, 1999, № 1, с. 243—244.
15. Технические условия ИКШЖ.563 342.008ТУ, НИИАИ «Источник», С.-Петербург.
16. Коровин Н.В. Электронные компоненты, 2002, № 4, с. 99—103.
17. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Литий-ионные аккумуляторы. ИПК «Платина». Красноярск, 2002, 268 с.
18. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Успехи химии, 2002, № 71 (4), с. 329—346.
19. Каневский Л.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Нижниковский Е.А. В кн.: Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. Мат. VII междунар. конференции 24—28 июня 2002 г. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2002, с. 70—72.
20. Патент РФ № 2259616, положительное решение № 2004124894/09(027135) от 07.04.05. приор. от 17.08.04.
21. Кулова Т.Л., Нижниковский Е.А., Скундин А.М., Фесенко А.В., Ганшин В.М., Чебышев А.В. Автономная энергетика, 2004, т. 17—18, с. 34—43.
22. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Нижниковский Е.А., Ганшин В.М., Чебышев А.В., Фесенко А.В. Электрохимическая энергетика, 2004, т. 4, № 2, с. 84.
23. Koike S, Tatsumi K. In: «55th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry. Book of Abstracts». 19—24 September 2004, Thessaloniki, Greece. P. 1074.
24. Belharouak I., Amine K. Electrochemistry Communications, 2005, v. 7, p. 648—651.
25. www.sony.net/BAT/ION/index.html.
26. Нижниковский Е.А. Электрохимическая энергетика, 2001, № 3, с. 39—44.