

УДК 621.35

Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана

А. А. Потанин

АЛЕКСАНДР АРКАДЬЕВИЧ ПОТАНИН — кандидат технических наук, начальник лаборатории Российского Федерального Ядерного Центра — ВНИИ экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ). Область научных интересов: физика и химия твердого тела, суперионные проводники, твердотельные химические источники тока.

607188 Саров, Нижегородская область, просп. Мира, д. 37, РФЯЦ-ВНИИЭФ, тел. (83130)437-01, факс (83130)459-43, 459-43, E-mail potanin@dep19.vniief.ru

Введение

В области энергетики, связанной с вопросами создания химических источников тока, в настоящее время наблюдается значительный прогресс. Такая тенденция обусловлена возрастающей потребностью как в портативных источниках электрической энергии различного назначения, так и в системах сохранения и распределения электрической энергии, в частности для электромобильной техники и систем аварийной безопасности. Отмечается наиболее динамичное развитие рынка батарей для нужд микроэлектроники, вычислительной техники и средств связи [1]. Усиление внимания потребителей к химическим источникам тока вызывает повышенные требования к их характеристикам. В частности, перспективные батареи должны иметь высокую удельную электрическую энергию (более 100 Вт·ч/кг и более 500 Вт·ч/дм³) и большой срок сохраняемости электрической энергии [1].

В этой связи представляют интерес твердотельные химические источники тока, использующие твердые ионные проводники. Отличительным свойством этих материалов (иногда их называют суперионными проводниками) является высокий уровень ионной проводимости в твердой фазе $1 \cdot 10^{-5}—1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Этот уровень, конечно, существенно ниже электронной проводимости металлов ($1 \cdot 10^5—1 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), но значительно выше ионной проводимости обычных ионных кристаллов ($1 \cdot 10^{-9}—1 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Так как порядок ионной проводимости расплавов ионных соединений или концентрированных жидких растворов, эти вещества называют также твердыми электролитами.

Наряду с высокой ионной проводимостью к характерным свойствам суперионных проводников следует отнести низкую энергию активации ионной проводимости, не превышающую 0,3—0,4 эВ, и униполярность ионной проводимости — подвижность одних ионов на 4—6 и более порядков превышает подвижность других ионов, образующих жесткую подрешетку [2].

Пример эффективного использования суперионных проводников в батареях демонстрируют литий-иодные твердотельные источники тока для питания электрокардиостимуляторов [3, 4]. Эти источники тока основаны на реализации высокой катионной проводимости твердой фазы — иодида лития.

Среди суперионных проводников особый интерес представляют твердые вещества с высокой фтор-ионной разупорядоченностью решетки и соответственно с высокой проводимостью ионов фтора в твердой фазе. Существование таких соединений послужило импульсом в развитии исследований в области твердотельных источников тока на их основе. Токообразующая реакция с участием анионов F⁻ теоретически является наиболее эффективной для получения электрической энергии в электрохимических источниках тока с высокой удельной энергией [5]. Известны предложения использовать твердые фтор-ионные проводники в химических источниках тока с различными анод/электролит/катодными композициями [6—10]. В частности, в [8, 9] предлагаются устройства твердотельных источников тока, где в качестве анода используются редкоземельные металлы или их сплавы, в качестве твердого электролита — ионные проводники с тисонитной структурой на основе фторидов редкоземельных металлов, а в качестве катода — различные фториды с относительно низким изобарным потенциалом образования (AgF, AgF₂, PbF₂, BiF₃, HgF₂, CuF₂, CoF₃, RbBiF₄ и др.).

Предыдущие работы в области исследования твердотельных фтор-ионных источников тока в основном касались вопросов синтеза ионных проводников и изучения фтор-ионной проводимости широкого круга фторидов. При этом физико-химические процессы при их разряде не изучались, хотя без знания этих процессов трудно определить оптимальный химический состав ионных проводников, разработать способы изготовления твердотельных фтор-ионных батарей и найти оптимальные анод/катодные сочетания, при которых может быть достигнута высокая удельная энергия. При этом возникают вопросы относительно эффективности преобразования энергии в таких источниках тока в электрическую, стабильности разрядных процессов и физических факторов, определяющих разрядные параметры, областей применения твердотельных фтор-ионных источников тока.

Целью работы в рамках проекта МНТЦ № 257-95 являлось изучение процессов фтор-ионного переноса в твердых ионных проводниках типа трифторида лантана и электрохимических процессов в твердотельных электрохимических элементах на его основе, а также решение вопросов технологии и конструкции твердотельных высокоэнергоемких источников тока. В настоящей статье представлены в основном результаты исследований разрядных характеристик твердотельных фтор-ионных источников тока, так как именно эти данные позволяют судить о потенциальных возможностях нового типа твердотельных химических источников тока.

Подходы к созданию фтор-ионного твердотельного источника тока

Концептуальный подход к разработке твердотельного фтор-ионного гальванического элемента базировался на следующих основных положениях:

1) твердотельный фтор-ионный гальванический элемент, представляющий собой керамическую многослойную структуру, состоит из твердого анода, электролита и катода, как, например, реализовано в [12];

2) твердый анод — на основе металла или сплава, фторирование которого приводит к фториду с высоким изобарным потенциалом образования и высокой фтор-ионной проводимостью;

3) твердый катод — термостойкий фторид металла или твердый раствор фторидов с высокой фтор-ионной проводимостью и низким изобарным потенциалом образования;

4) твердый электролит — термостойкий фторид металла или твердый раствор фторидов с высокой фтор-ионной проводимостью и низкой электронной проводимостью.

Такой подход позволяет реализовать при разряде источника тока твердофазную высокоэнергетическую токообразующую реакцию с участием ионов фтора: при замыкании внешней цепи ионы F^- диффундируют по твердой фазе твердого ионного проводника, составляющего основу катода, затем по твердому электролиту, последующее твердофазное взаимодействие иона фтора с металлом анода приводит к образованию фторида с высокой анионной подвижностью и переходу электронов во внешнюю цепь. Таким образом, в ходе разряда область металлического анода, прилегающая к электролитному слою, фторируется с образованием твердого ионного проводника и не блокирует процесс дальнейшего разряда. Эта ситуация сходна с поведением иона лития при разряде литий-иодного твердотельного элемента. Поэтому, по аналогии с известными литий-ионными элементами, новые разрабатываемые источники тока можно назвать фтор-ионными.

В качестве электролита твердотельного фтор-ионного элемента нами были использованы твердые растворы фторидов LaF_3-BaF_2 и CeF_3-SrF_2 с содержанием BaF_2 и SrF_2 около 6% (мол.).

Выбор в качестве твердого электролита ионного проводника на основе LaF_3 обусловлен оптимальными с точки зрения использования в источниках тока свойствами этого ионного проводника, а именно, кристаллическая решетка LaF_3 характеризуется высокой собственной анионной разупорядоченностью, а при интеркаляции фторида металла меньшей валентности, например BaF_2 , проводимость ионов фтора

возрастает в 6—8 раз [11]. Результаты математического моделирования анионной подвижности в решетке трифторида лантана и твердого раствора LaF_3-BaF_2 показали, что высокая ионная проводимость обусловлена вакансионным механизмом транспорта ионов F^- в твердых ионных проводниках с тисонитной структурой. При повышении температуры наблюдаемое увеличение ионной проводимости LaF_3 при легировании его, например, фторидом бария, может быть связано не только с повышением концентрации дефектов в анионной подрешетке, но и с возрастанием подвижности фторид-ионов. Причем последний фактор может оказывать более сильное влияние на ионную проводимость LaF_3 при легировании его фторидом металла иной валентности.

Твердые электролиты на основе LaF_3 — стойкие по отношению к широкому спектру различных фторидных катодов химические соединения, а за счет высоких значений электродного потенциала они химически стойки и по отношению к большинству анодных материалов, что в итоге определяет возможность реализации высокого напряжения разомкнутой цепи и высокой удельной энергии фтор-ионного источника тока. Более того, как показали результаты исследований, проведенные методом термогравиметрического анализа (до 1400 °С), ионный проводник LaF_3-BaF_2 термически устойчив в этих условиях, что соответственно обуславливает высокую термическую устойчивость электролитного слоя батарей.

В качестве материала для анода фтор-ионного элемента предлагается использовать металлический лантан или церий. Основу катодных материалов составляют твердые растворы PbF_2-KF или BiF_3-KF с 6% (мол.) KF . Добавка фторида калия (металла более низкой валентности) выполняет ту же роль в повышении анионной разупорядоченности, что и BaF_2 в решетке основного фторида LaF_3 .

По специально созданной технологии* изготовления твердых ионных проводников для гальванических элементов удалось достичь необходимого качества этих материалов: достаточной химической чистоты, высокой ионной проводимости и низкой электронной проводимости твердых электролитных материалов, оптимальной ионно-электронной проводимости катодных материалов. В основе этих технологий лежат высокотемпературный нагрев исходной смеси порошков фторидов (LaF_3 и BaF_2 или CeF_3 и SrF_2) лазерным лучом и высокотемпературный синтез в расплаве в защитной атмосфере фтора (изготовление ионных проводников PbF_2-KF и BiF_3-KF).

В табл. 1 приведены характеристики проводимости твердых ионных проводников, синтезированных этими методами.

Для изготовления твердотельных фтор-ионных гальванических элементов в виде многослойных структур был использован метод прецизионного прессования порошковых материалов. Сущность этого метода сводится к последовательному прессованию тонких слоев из анодного, электролитного и катодного материалов.

* Изготовлением твердых ионных проводников в рамках данного проекта занималась группа специалистов Института прикладной химической физики РНЦ «Курчатовский Институт», руководимая В.Н. Безмельницким.

Таблица 1

Характеристики проводимости ионопроводящих материалов

Состав твердого ионного проводника*	Удельная электропроводность σ при 300 К, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹		Энергия активации ионной проводимости $E_{акт}$, эВ	Метод синтеза материала
	$\sigma_{ион}$	$\sigma_{эл}$		
LaF ₃ -BaF ₂	6·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁸	0,28	Лазерное плавление
LaF ₃ -BaF ₂	6·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁸	0,28	Соосаждение, отжиг
CeF ₃ -SrF ₂	8·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁸	0,35	Лазерное плавление
PbF ₂ -KF	5·10 ⁻³	2·10 ⁻⁸	0,19	Плавление
BiF ₃ -KF	7·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁸	0,42	То же

* Концентрация второго компонента 6% (мол.).

Разрядные свойства фтор-ионных твердотельных источников тока

Проведено всестороннее исследование разрядных характеристик источников тока состава анод/электролит/катод [12]:

La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF, La/LaF₃-BaF₂/PbF₂-KF, Ce/CeF₃-SrF₂/BiF₃-KF, Ce/CeF₃-SrF₂/PbF₂-KF.

Напряжение разомкнутой цепи этих источников тока имеет значение на уровне 2,3—2,7 В.

Исследование вольт-амперных характеристик в интервале температур от 20 до 500—700 °С показало, что зависимость внутреннего сопротивления фтор-ионных источников тока от температуры носит экспоненциальный характер. При этом температурная зависимость величины, обратной внутреннему удельному сопротивлению, при разряде, если ее интерпретировать как внутреннюю проводимость в элементе σ , удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса—Френкеля:

$$\sigma T = A \exp(-E/RT)$$

На рис. 1 приведены температурные зависимости вели-

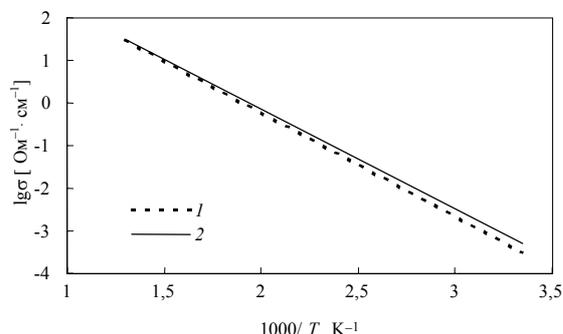


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости в химических источниках тока:

1 — Ce/CeF₃-SrF₂/BiF₃-KF, $E_{акт} = 0,47$ эВ;
 2 — Ce/CeF₃-SrF₂/BiF₃-KF, $E_{акт} = 0,46$ эВ

чины σ при разряде в электрохимических фтор-ионных источниках тока с цериевым анодом, твердым электролитом CeF₃-SrF₂ и катодным материалом BiF₃-KF. При этом энергия активации составляет ~0,5 эВ. Аналогичная зависимость и примерно такая же величина энергии активации имеет место при разряде в источнике тока с лантановым анодом и электролитом LaF₃-BaF₂. Наблюдаемые зависимости очень схожи с полученными логарифмическими зависимостями ионной проводимости от обратной температуры для ионных проводников, используемых в источниках тока. Если сравнить энергию активации, полученную из вольт-амперных характеристик источников тока, с энергией активации ионной проводимости материалов, найденной из результатов исследований методом импедансной спектроскопии (см. табл. 1), то выявляется некоторое различие, а именно, энергия активации фтор-ионной проводимости материалов ниже, чем энергия активации проводимости источника тока при разряде. В то же время, если в качестве катода использовать материалы с очень низкой ионной проводимостью или с низкой ионной проводимостью и высокой электронной проводимостью, в частности материалы NiF₂(безводный), NiF₂(безводный)+Ni (30%масс.), NiF₂(безводный) +C (2%масс.), MnF₂, то энергия активации внутренней проводимости источника тока при разряде возрастает до 0,7—0,8 эВ.

Наблюдаемая экспоненциальная температурная зависимость мощности твердотельных фтор-ионных гальванических элементов показывает, что мощность разряда значительно увеличивается при повышенных температурах. На рис. 2 представлены разрядные кривые твердотельных фтор-ионных источников тока в виде зависимостей напряжения разряда от отношения текущей электрической емкости, полученной при разряде, к максимальной (расчетной) электрической емкости гальванического элемента. Плотность тока разряда при гальваностатических испытаниях составляла 40 и 100 мА/см².

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в гальванических элементах на основе твердых фтор-ионных проводников имеет место устойчивый и достаточно глубокий разряд. При этом удельная энергия, получаемая при разряде гальванических элементов до напряжения разряда, составляющего 0,65 от напряжения разомкнутой цепи, дос-

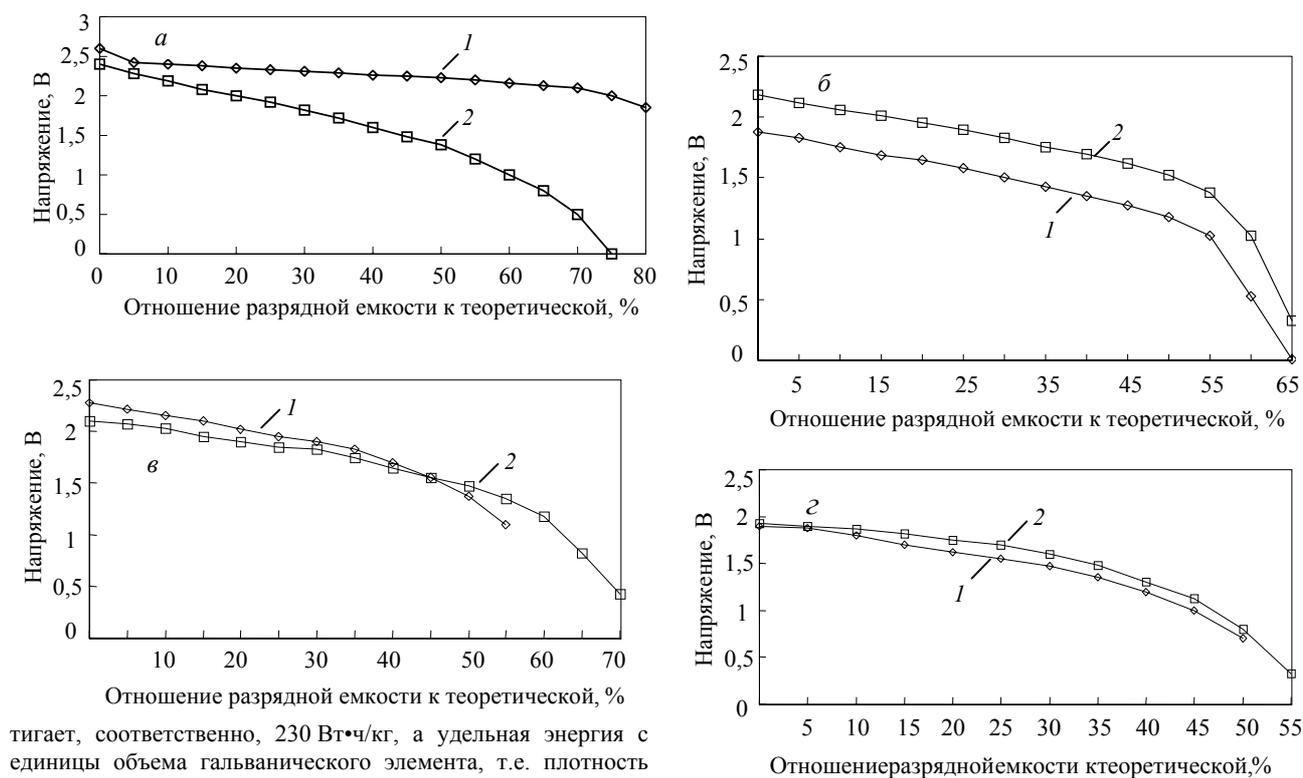


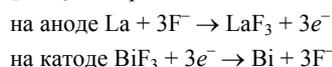
Рис. 2. Разрядные кривые твердотельного фтор-ионного химического источника тока:

a — La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF; *б* — La/LaF₃-BaF₂/PbF₂-KF; *в* — Ce/CeF₃-SrF₂/BiF₃-KF; *г* — Ce/CeF₃-SrF₂/PbF₂-KF.
 1 — *i* = 40 мА/см², 485 °С; 2 — *i* = 100 мА/см², 500 °С

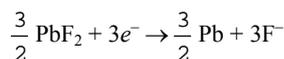
электрической энергии — 1330 Вт·ч/дм³.

Закономерности разрядных характеристик для фтор-ионных твердотельных источников тока с лантановым или цериевым анодом и твердым электролитом на основе LaF₃ или CeF₃ очень близки. Ниже на примере лантанового источника тока дается типичная для источников этого типа обобщенная интерпретация основных химических превращений, осуществляемых при разряде.

При разряде химического источника тока типа La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF протекают достаточно простые реакции:



В случае использования в катоде PbF₂-KF имеет место следующая основная катодная реакция:



Реализация таких химических превращений подтверждается соответствием термодинамических расчетных значений эдс и экспериментальных значений напряжения разомкнутой цепи источника тока.

Устойчивость протекания электрохимической реакции на катоде из твердого раствора PbF₂-KF или BiF₃-KF с высокой фтор-ионной и низкой электронной проводимостями свидетельствует о том, что в процессе разряда твердотельного фтор-ионного источника тока осуществляется преимущественно послойное превращение катода, которое начинается у

поверхности раздела катод/электронный токосъем и распространяется к поверхности твердофазного раздела катод/электролит. Вероятно, что анодное превращение также послойно распространяется от границы раздела электролит/анод к границе раздела анод/электронный токосъем. Из анализа разрядных кривых, проведенного нами совместно с проф. J. Schoonman (Технологический университет, г. Дельфт, Нидерланды), можно полагать, что именно увеличение слоя LaF₃ в анодном слое источника тока с лантановым анодом (а не твердого раствора LaF₃-BaF₂) может быть одной из причин наблюдаемого незначительного возрастания внутреннего сопротивления источника тока в процессе разряда.

Исследование процессов, протекающих при разряде твердотельной фтор-ионной батареи, позволило найти принципиально новое решение для увеличения разрядной мощности твердотельного фтор-ионного источника тока, а именно, доказана эффективность введения в катод на основе твердых растворов BiF₃ или на основе PbF₂ ряда оксидов металлов: CuO, V₂O₅, MnO₂, Ag₂O, PbO₂ [12, 13]. В этом случае при разряде источника тока в катодном слое реализуется дополнительная экзотермическая окислительно-восстановительная реакция с образованием твердофазных продуктов.

Этот эффект ниже продемонстрирован на примере источника тока с катодом на основе BiF₃. Показано, что висмут, образующийся при разряде источника тока La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF, может взаимодействовать с указанными выше оксидами металлов, введенными в катод, либо с обра-

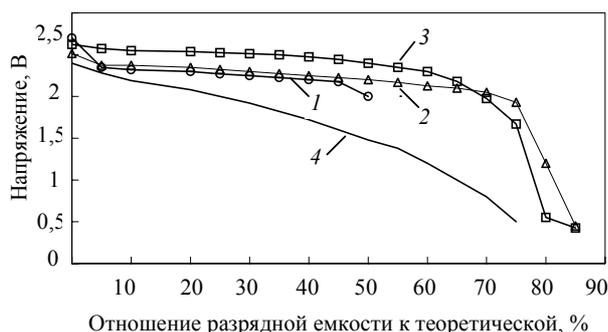
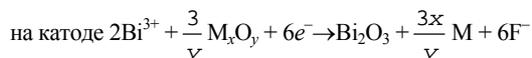
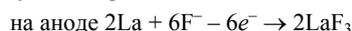


Рис. 3. Разрядные кривые твердотельного фтор-ионного химического источника тока La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF с введенным в катод оксидом металла:

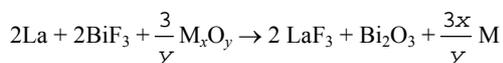
1 — Ag₂O; 2 — PbO₂; 3 — CuO; 4 — без оксидной добавки

зованием оксида висмута(III) и восстановлением исходного оксида M_xO_y до металла, либо с образованием оксида висмута(III) и восстановлением исходного оксида металла до оксида с меньшей степенью окисления.

Из сопоставления расчетной температурной зависимости эдс источника тока, равной $-\Delta G_r^\circ(T) / nF$ (где n — общее число электронов, участвующих в потенциалообразующей реакции; F — постоянная Фарадея), с экспериментальной температурной зависимостью напряжения разомкнутой цепи следует, что в этих источниках тока наиболее вероятны следующие процессы:



Суммарная реакция, определяющая эдс источника тока, имеет вид:



Описанная катодная модификация повышает температуру твердофазной устойчивости батареи, так как при электрохимическом восстановлении катодного материала в процессе разряда образуются оксиды висмута или свинца, температура плавления которых значительно выше температуры плавления соответствующих металлов. Но наиболее важным результатом катодной модификации является повышение мощности и стабильности разряда твердотельных фтор-ионных источников тока. Прежде всего, в этом случае значи-

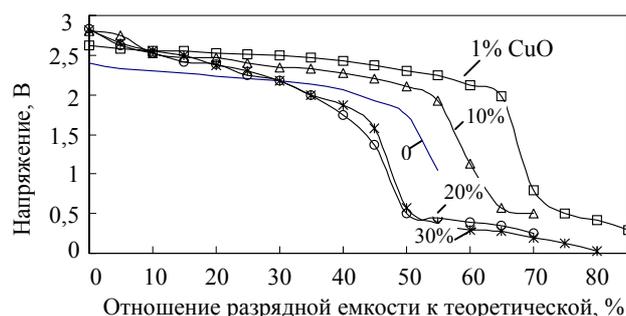


Рис. 4. Разрядные кривые твердотельного фтор-ионного химического источника тока La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF с различным содержанием CuO в катоде

тельно увеличивается напряжение разомкнутой цепи источника тока. Например, напряжение разомкнутой цепи источника тока La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF имеет значение 2,6—2,7 В в интервале температур 20—500 °С, а при введении в катод CuO или V₂O₅ оно возрастает до 3,1 В, при введении MnO₂ или Ag₂O, или PbO₂ — до 3,4—3,6 В. Из гальваностатических исследований процесса разряда этих источников тока следует, что при введении в катод оксида металла из указанной группы наблюдается повышение рабочего напряжения разряда и соответственно мощности разряда.

На рис. 3 приведены разрядные кривые источников тока с модифицированным катодом и без катодной модификации (только фтор-ионный проводник BiF₃-KF); плотность тока разряда 100 мА/см², температура разряда 500—550 °С.

Интересным оказался тот результат, что для получения наиболее высоких разрядных и энергетических характеристик содержание оксида в катоде не обязательно должно соответствовать стехиометрическому содержанию, отвечающему полному окислению висмута или свинца после его электрохимического восстановления на катоде при разряде источника тока. Так, в источнике тока с катодом BiF₃-KF с добавкой CuO стехиометрическое содержание оксида составляет 31%(масс.). В то же время, как показывают исследования разрядных процессов, наиболее высокая мощность и стабильность рабочего напряжения разряда твердотельных фтор-ионных источников тока достигаются в области более низкого содержания оксида меди в катоде (рис. 4, плотность тока разряда 100 мА/см², температура разряда 500—550 °С).

Таблица 2

Энергетические характеристики химического источника тока La/LaF₃-BaF₂/BiF₃-KF с введенным в катод CuO

Температура разряда 550 °С, $i = 100$ мА/см², рабочее напряжение до 2 В

Содержание в катоде CuO, %(масс.)	Удельная емкость химического источника тока		Удельная энергия химического источника тока	
	А•ч/кг	А•ч/дм ³	Вт•ч/кг	Вт•ч/дм ³
0	57	323	125	710
1	85	464	197	1120
10	65	366	155	878
20	38	210	91	569
30	33	185	80	449

При этом максимальные значения основных энергетических характеристик источника тока также достигаются в области более низкого содержания оксида в катоде (табл. 2).

Заклучение

Твердотельные фтор-ионные источники тока с твердым электролитом тисонитной структуры на основе ионного проводника типа LaF_3 характеризуются устойчивым электрическим разрядом и высоким значением удельной энергии с единицы объема, т.е. с высокой плотностью электрической энергии. В отличие, например, от литий-тионилхлоридных источников тока, в твердотельных фтор-ионных батареях удачно реализуются два трудносочетаемых свойства — высокая плотность электрической энергии и взрыво- и пожаробезопасность батарей. Это очень важное сочетание свойств и оно тем более ценно, что в токообразующей реакции участвует F^- , т.е. теоретически самый активный для химических источников тока анион. Безопасности источников тока нового типа способствует то обстоятельство, что на стадии изготовления батареи и при хранении (перевозках) фтор находится только в связанном состоянии в составе термостойких твердых фторидов. Твердофазная устойчивость элемента сохраняется также при разряде, в том числе и при высоких температурах, что отличает их от литий-иодных и литий-полимерных твердотельных батарей. Вообще, проблема безопасности источников тока с высокой удельной энергией является одной из первоочередных. Дело в том, что уровень удельной энергии перспективных химических источников тока очень высок ($500\text{—}1000 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$ или $1,8 \text{ кДж}/\text{см}^3$) и уже сравним, например, с уровнем энергии взрывчатого превращения 1 см^3 тротила ($6,7 \text{ кДж}/\text{см}^3$).

Другой важной эксплуатационной характеристикой фтор-ионных твердотельных источников тока является их работоспособность в широком температурном интервале до $400\text{—}500 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом имеет место экспоненциальная зависимость мощности источника тока от температуры, характер которой, скорее всего, определяется экспоненциальной температурной зависимостью ионной проводимости твердых ионных проводников. Эта зависимость определяет величину внутреннего сопротивления твердотельных фтор-ионных батарей при различных температурах. Например, внутреннее сопротивление одного из типов фтор-ионных батарей, изготовленных в РФЯЦ—ВНИИЭФ в рамках сотрудничества с фирмой «General Atomics» (США), составляет при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ около 2000 Ом , а при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ — около 7 Ом [14].

Еще одним из достоинств фтор-ионных твердотельных батарей является возможность реализации в них высокой сохраняемости электрической энергии, что обусловлено низкой электронной составляющей проводимости твердого электролита и соответственно низкого саморазряда источника тока.

* * *

Результаты выполнения проекта МНТЦ № 257-95 получили высокую международную и российскую оценку. Они удостоены Золотой и Серебряной медалей на Всемирных салонах изобретений, инноваций и ноу-хау в Брюсселе (1997 г., 1998 г.) и Гран-При Салона в Париже (1998 г.), были представлены на ежегодных конференциях по проблемам

технологии источников тока во Флориде [15, 16] и вызвали большой интерес представителей промышленности.

Дальнейшее развитие твердотельных химических источников тока направлено на совершенствование передовых технологий их изготовления, в частности, на решение вопросов взрывного компактирования фтор-ионных проводников и твердотельных источников тока на их основе. Предусматривается разработка батарей конкретного назначения. В частности, в настоящее время разрабатывается высокотемпературная батарея на основе твердых фтор-ионных проводников для эксплуатации при температурах $20\text{—}250 \text{ }^\circ\text{C}$ в глубоких скважинах нефтяной и газовой промышленности. Уже проведены первые испытания таких батарей, которые показали возможность их эксплуатации при температурах $150\text{—}250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $10\text{—}15$ суток непрерывного разряда [14].

Используя представленную мне возможность выражаю благодарность всем участникам проекта № 257-95, внесшим большой творческий вклад А.В. Стеньгачу, Н.А. Прудову, С.В. Маврину — в области теоретических исследований, Н.И. Веденееву, И.В. Дудорову, О.А. Измайлову, В.Н. Лашкову, В.Н. Лобанову — в области экспериментальных научно-исследовательских работ, А.Ф. Михайлову и А.М. Шаповалову — в области конструирования батарей, а также коллегам из Института прикладной химической физики РНЦ «Курчатовский Институт» В.Н. Безмельничину и Р.Я. Закирову.

Благодарю иностранных соисполнителей проекта профессора д-ра J. Schoonman (Нидерланды), профессора д-ра J.T.S. Irvine (Шотландия) за активное научное сотрудничество и очень полезное обсуждение результатов проекта, д-ра N. Marincic (США) за сотрудничество на этапе оценки эффективного использования твердотельных фтор-ионных батарей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tax J.* In: Proc. of the 14th Int. Seminar on Primary and Secondary Battery Technology. Ft. Lauderdale, Florida, 1997, p. 23—30.
2. *Атовмян Л.О., Укше Е.А.* В сб.: Физическая химия. Современные проблемы М.: Химия, 1983, с. 92—115.
3. *Holmes C.F.* Handbook of Solid State Ionics, 1995, p. 157—170.
4. *Schroepfel E.A., Lin J.H.* Ibid., 1995, p. 171—187.
5. *Исукава Н.* Новое в технологии соединений фтора. М.: Мир, 1984, с. 132—158.
6. Патент Великобрит. № 1524126, 1978.
7. Патент США № 4216279, 1980.
8. Евр. патент № 0055135, 1985.
9. Патент США № 4352869, 1982.
10. Патент РФ № 1804252, 1991, опубл. Бюл. изобр., № 6, 1995.
11. *Shoonman J., Roos A., Keim R.* Solid State Ionics, 1984, v. 13, p. 191.
12. Патент РФ № 2136083, 1997, опубл. Бюл. Изобр., № 24, 1999.
13. Заявка на патент США № 09/487, 630, 2000.
14. *Potatin A.A., Begg L.L.* Proc. of the 3d Seminar held by the ISTC, 19—23 June 2000, Moscow, p. 88—94.
15. *Potatin A.A.* In: Proc. of the 14th Int. Conf. on Primary and Secondary Battery Technology, Florida, Ft. Lauderdale, 1997, p. 105.
16. *Potatin A.A.* In: Proc. of the 15th Int. Seminar on Primary and Secondary Battery Technology, Ft. Lauderdale, Florida, 1998, p.4.