

УДК 541.135

НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ

Е.А.Нижниковский

Межведомственный научный совет по комплексным проблемам физики, химии и биологии при Президиуме РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 25.03.03 г.

Исследованы возможности метода микрокалориметрии для неразрушающего контроля качества химических источников тока. Разработана методика микрокалориметрических измерений. Исследовано тепловыделение литий-тионила хлоридных источников тока, предложена методика ускоренной проверки сохраняемости ХИТ.

The possibility of microcalorimetry as non-destructive test method for evaluation of quality of batteries are studied. The technique of microcalorimetric measurements is developed. Heat emission of lithium-thionyl chloride cells is investigated. Express method for test of shelf-life of various batteries is developed.

В последние годы большой интерес, как теоретический, так и прикладной, вызывает проблема создания методов неразрушающего контроля качества химических источников тока (ХИТ). Их состояние (в частности качество изготовления и степень разряженности) весьма сложно определить, не прибегая к полному разряду до полного израсходования активных масс. Особый интерес представляет оценка состояния литиевых ХИТ с длительным сроком службы. Основой проведенных в этом направлении работ был анализ годографов импеданса и определение на этой основе степени разряженности ХИТ. В отношении литиевых ХИТ импедансометрия оказалась достаточно информативным методом, позволяющим оценить степень их разряженности [1–6].

Вместе с тем импедансометрия является не единственным методом проверки качества ХИТ. Так, процессы саморазряда, характерные практически для всех ХИТ, приводят к потере емкости и превращению химической энергии в тепловую. Кинетику процессов тепловыделения, способную пролить свет на внутреннее состояние источника тока, можно исследовать с помощью прецизионных микрокалориметров.

Известно, что сохраняемость ХИТ в значительной мере определяется скоростью побочных химических процессов, приводящих к расходованию активных веществ. В результате протекания этих процессов часть энергии, заключенная в активных массах ХИТ, преобразуется не в электрическую, а в тепловую энергию, т.е. происходит саморазряд ХИТ. Таким образом, интенсивность теплового излучения ХИТ пропорциональна интенсивности побочных процессов.

Впервые систематические исследования теплоты химических реакций были предприняты А.Лавуазье более двух столетий назад. Однако несовершен-

ство калориметрических приборов не позволяло до начала XX в. исследовать медленно протекающие процессы с малым тепловыделением. Такие исследования были выполнены Тианом на сконструированном им калориметре, имеющем значительно большую чувствительность. Дальнейшее совершенствование приборов провел Кальве, и они получили название калориметров Тиана–Кальве. Современные теплопроводящие калориметры Тиана–Кальве способны надежно регистрировать тепловые потоки на уровне 0.2 мкВт. Устройство и принципы работы микрокалориметра Тиана–Кальве описаны ниже. Известны также адиабатический и изотермический калориметры, но они имеют более низкую чувствительность и не пригодны для исследования ХИТ.

Из практики известно, что скорость саморазряда элементов системы литий-тионила хлорид составляет 1.5–3% C_n (номинальной емкости) в год. Исходя из этого средняя мощность тепловыделения элемента емкостью, например, 1 А·ч составит:

$$3.7 \text{ В} \times 1 \text{ А} \cdot \text{ч} \times 0.015 (0.03) / 365 \times 24 \text{ ч} = 6 (12) \text{ мкВт.}$$

Современные микрокалориметры способны регистрировать тепловые потоки мощностью 0.2–0.5 мкВт и могут использоваться для изучения процессов, происходящих в ХИТ [7–21].

Впервые микрокалориметрия была применена для изучения источников тока Прозеном и Бергером [18], где изучались в основном элементы водных систем. Однако более актуально использование этих измерений при исследовании ХИТ с литиевым анодом.

В [8] сравниваются литиевые элементы с катодами на основе тионила хлорида и диоксида серы путем проведения измерений для определения теплоты, выделяющейся как вследствие электрохимиче-

ской реакции, так и химической коррозии. На кривой зависимости тепловыделения от времени для элементов системы литий-тионилхлорид имеются два ярко выраженных участка: первоначальное увеличение, а затем медленный экспоненциальный спад.

С целью ускоренной оценки изменений, происходящих в течение длительного хранения при комнатной температуре, авторы [12] проводили изучение тепловыделения и разрядной емкости свежесготовленных элементов системы литий-тионилхлорид, хранившихся при повышенных температурах. В этой работе использован метод экстраполяции данных, полученных при повышенных температурах, на комнатную температуру. Показано, что интенсивность тепловыделения определяется, в основном, температурой и временем, прошедшим после активации элементов.

Оценка саморазряда литий-тионилхлоридных элементов в процессе разряда выполнена в [13]. Объектом исследования выбран элемент габарита АА. В качестве модельных образцов для определения процессов, вызывающих тепловыделение, были использованы макеты трех типов:

- 1) литий + электролит + корпус,
- 2) углерод + электролит + корпус,
- 3) электролит + корпус.

Образцы 2) и 3) не выделяют значительного количества тепла, тогда как в образце 1) происходит сильное тепловыделение, близкое по величине к тепловыделению реальных элементов. Очевидно, что тепловыделение обусловлено процессом взаимодействия лития с электролитом.

В работе [12] изучена кинетика тепловых процессов в неразряженных и частично разряженных элементах системы литий-тионилхлорид, а также определена зависимость скорости тепловыделения от времени, температуры и стадии разряда. Установлено, что тепловыделение на катоде составляет лишь несколько процентов от общего теплового эффекта.

Проводились также исследования по определению процессов, протекающих в литиевых ХИТ при пониженных температурах [15]. Исследовано, насколько пониженная температура хранения замедляет реакции, разрушающие элемент. Изучались элементы призматической и цилиндрической конструкции систем литий-тионилхлорид и литий-полифторуглерод. Показано, что снижение температуры наиболее благоприятно сказывается на сохранности элементов системы литий-полифторуглерод.

В [19] установлено, что тепловыделение ХИТ системы литий-тионилхлорид определяется не только коррозией лития, но и химическими реакциями, связанными с образованием и распадом различных промежуточных соединений.

Унтерекер [20] использовал микрокалориметрию для исследования ряда коммерческих батарей, в том числе системы литий-йод. Показано, что заметным вкладом в тепловыделение ХИТ этой системы являются процессы полимеризации эпоксидной смолы. Таким образом, наличие технологических дефектов в элементах может привести к существенным ошибкам в определении скорости саморазряда на основе микрокалориметрических измерений.

Тепловыделение батарей в зависимости от величины нагрузки изучалось в [21]. Результаты работы находятся в соответствии с ожидаемым тепловыделением системы, состоящей из комплекса йодполи-2-винил-5-пиридина, полиэфирной и эпоксидной смол и цианакрилатного связующего. При этом показано, что можно выявить внутреннее короткое замыкание элемента. С практической точки зрения эти измерения позволяют определить дефектные элементы сразу после их изготовления.

Таким образом, микрокалориметрия является высокочувствительным и эффективным методом исследования ХИТ. Наряду с получением результатов, представляющих глубокий теоретический интерес, микрокалориметрия является основой одного из немногочисленных неразрушающих методов контроля ХИТ. В последнее время исследователями предпринимались неоднократные попытки микрокалориметрических измерений источников тока, однако они неизбежно сталкивались со значительными методическими трудностями. Рассмотрим методические особенности микрокалориметрических измерений.

Метод измерения тепловыделения литиевых ХИТ

Для микрокалориметрических исследований литиевых ХИТ использовался микрокалориметрический комплекс типа Тиана-Кальве модели mS-80 фирмы «Setaram» (Франция). Комплекс состоит из следующих основных частей:

- 1) две (или четыре) полностью идентичные измерительные ячейки, заключенные в термостат;
- 2) система поддержания рабочей температуры, состоящая из нагревательного элемента, платинового термометра, регулятора и программатора температуры, блока безопасности (устройства, отключающего систему в случае несанкционированного повышения температуры выше заданного уровня);
- 3) регистрирующее устройство.

Измерительная ячейка микрокалориметра представляет собой цилиндрический сосуд, окруженный батареей из термопар, один спай которых закреплен на внутренней оболочке, а другой – на внешней оболочке калориметра. Количество спаев в батарее превышает тысячу. Принцип действия ячейки заключается в следующем. При помещении в из-

мерительный сосуд какого-либо источника тепла температура внутренней оболочки несколько повышается и по проводам термопар между внутренней и внешней оболочками идет тепловой поток, пропорциональный разности температур спаев термопар. На концах термопар возникает термоЭДС, также пропорциональная разности температур. Таким образом, тепловой поток между внутренней и внешней оболочками оказывается пропорционален величине термоЭДС, которую можно измерить. При этом не имеет существенного значения распределение температуры по внутренней оболочке, так как калориметр сконструирован таким образом, чтобы тепловой поток распространялся только по проводам термопары, и тогда суммарный тепловой поток пропорционален суммарной термоЭДС батареи.

Тепловой баланс калориметра описывается основным уравнением Тиана:

$$W = \Phi_1 + \Phi_2, \quad (1)$$

где W – тепловая мощность, выделяющаяся в измерительной ячейке; Φ_1 – часть тепловой мощности, удаляющаяся во внешнюю среду; Φ_2 – часть тепловой мощности, расходуемая на повышение температуры ячейки;

$$\Phi_1 = \lambda (\theta - \theta_{\text{вн}}) = \lambda \Delta, \quad (2)$$

$$\Phi_2 = \mu d\theta/dt. \quad (3)$$

Таким образом,

$$W = \lambda \Delta + \mu d\theta/dt = \lambda \Delta + \mu d\Delta/dt, \quad (4)$$

где λ – теплопроводность калориметра; $\Delta = \theta - \theta_{\text{вн}}$ – разница температур внутренней и внешней оболочек; μ – кажущаяся теплоемкость содержимого внутренней оболочки, t – время.

Из уравнения (4) видно, что при установившемся температурном режиме ($d\theta/dt = 0$) тепловая мощность пропорциональна разности температур внутренней и внешней оболочек.

Величина $\tau = \mu/\lambda$ называется константой времени ячейки и характеризует время установления стабильного теплового режима (время релаксации). Несмотря на кажущуюся простоту, микрокалориметр представляет собой сложный и капризный прибор. Малейшие изменения температуры и влажности окружающей среды, наличие сквозняков, вибраций, электромагнитных излучений приводят к неустойчивой работе прибора и искажению результатов. Это связано с тем, что термобатареи прибора реагируют на изменение температуры порядка 10^{-5} °С, а сигнал, поступающий от термобатарей, усиливается в 10 млн раз.

Целесообразность использования двух одинаковых измерительных ячеек в одном опыте, одна из которых служит только для сравнения, заключается в уменьшении влияния температуры внешней

среды на температуру внешней оболочки калориметра, так как стабильность поддержания температуры в современных термостатах не превышает 10^{-2} °С, что на три порядка превышает чувствительность термобатарей. При дифференциальном включении термобатарей ячеек температура на внешней оболочке практически не влияет на измеряемую суммарную термоЭДС.

Действительно, термоЭДС каждой батареи определяется следующим уравнением:

$$E = \varepsilon(\theta - \theta_{\text{вн}}), \quad (5)$$

где E – ЭДС; ε – коэффициент термоЭДС.

При дифференциальном включении суммарная ЭДС равна разности ЭДС батарей, т.е.

$$E = E_1 - E_2 = \varepsilon(\theta_1 - \theta_2), \quad (6)$$

где E_1 и E_2 – термоЭДС 1-й и 2-й батарей; θ_1 и θ_2 – температуры внутренних оболочек 1-й и 2-й ячеек.

Отсюда следует, что температура внешней оболочки влияет на измеряемую термоЭДС только в том случае, если она неодинаково влияет на температуру внутренних оболочек ячеек. Для устранения неоднородности температурного поля термостата в нем предусмотрены термические экраны и линзы. Таким образом, при дифференциальном включении батарей не обязательно добиваться полной изотермичности внешней оболочки. Достаточно, чтобы в каждый момент времени на обеих оболочках ячеек было одинаковое температурное распределение. Это значительно упрощает проблему стабилизации «экспериментального нуля» микрокалориметра. Но для работы на уровне чувствительности 0.2 мкВт к помещению, где установлен калориметр, предъявляются особые требования: изменения температуры не должны превышать 0.5°С, а влажность должна поддерживаться на уровне 50%. Согласно имеющемуся опыту, для этого в большей степени подходят подвальные и цокольные помещения, гермозоны и т.д. Следует отметить, что процесс стабилизации «экспериментального нуля» и измерения тепловыделения ХИТ длится несколько часов.

Для проведения надежных и точных измерений тепловыделения необходимо обеспечить выполнение указанных выше требований к помещению, где будет находиться микрокалориметрическая установка.

Измерения тепловыделения ХИТ следует проводить с использованием установки типа mS-80 или аналогичной, обеспечивающей необходимую точность. Есть сведения о разработке и испытаниях микрокалориметров производства СНГ, в частности производства Черновицкого госуниверситета.

При проведении измерений тепловыделения необходимо выполнить следующие операции:

1) определить уровень «экспериментального нуля», т.е. стационарный уровень установки (стационарным уровнем считается такое состояние, когда наблюдаемый дифференциальный сигнал изменяется со скоростью не более 0.2 мкВт/ч);

2) загрузить в шахту микрокалориметра исследуемый элемент и выдержать до установления стационарного уровня, произвести замер тепловыделения;

3) извлечь из микрокалориметра исследуемый элемент, выдержать до установления стационарного уровня и проверить дрейф «нуля»;

4) при необходимости проверить калибровку микрокалориметра с помощью калибровочного нагревательного элемента.

Величину тепловыделения элемента определяют как разность между значением стационарного уровня микрокалориметра с исследуемым элементом и значением экспериментального «нуля».

Экспериментальное исследование тепловыделения литиевых ХИТ

В качестве объектов исследования взяты элементы TL-2200 фирмы Tadiran (Израиль) электрохимической системы литий-тионилхлорид. Результаты измерения тепловыделения и рассчитанные по ним значения среднего тока саморазряда приведены в табл.1.

Таблица 1

Данные о тепловыделении и значения среднего тока саморазряда элементов TL-2200 фирмы Tadiran (Израиль)

№ элемента	Тепловая мощность, мкВт	Ток саморазряда, мкА
1	20.4	5.6
2	13.0	3.5
3	26.4	7.1
4	41.6	11.2
5	47.2	12.7
6	45.4	12.2
7	21.6	5.8
8	30.5	8.2
9	18.6	5.0
10	26.4	7.1

Саморазряд связан с многими побочными химическими и физическими процессами, приводящими к потере активных веществ электродов и снижению емкости ХИТ. Это прежде всего процессы коррозии анода, токоотводов, корпуса, взаимодействие электролита с сепаратором, деструкция пор катода и их забивание, наличие микротоков утечки. В первом приближении поток энергии, теряемой элементом,

можно представить в виде электрического тока саморазряда. Скорость саморазряда на момент измерения тепловыделения может быть рассчитана из соотношения

$$S = I(W/E),$$

где S – скорость саморазряда за единицу времени, А·ч; E – напряжение разомкнутой цепи ХИТ, В.

Таким образом, если принять измеренное значение мощности тепловыделения за среднюю величину, то можно рассчитать среднее значение скорости саморазряда ХИТ. Она определяется путем деления величины тепловыделения на величину НРЦ элемента (3.71 В). Элементы 4, 5, 6 до измерения тепловыделения кратковременно включались на нагрузку для измерения начального напряжения. Емкость элемента TL-2200 при разряде малыми токами составляет 5.2 А·ч. При средней скорости саморазряда 2% в год средний ток саморазряда должен составлять 10.4 мкА. Как следует из табл.1, ток саморазряда элементов 4, 5 и 6 превышает норму, таким образом, кратковременное включение элементов на разряд привело к возрастанию их тепловыделения и саморазряда. Вместе с тем исследования показали, что у качественных элементов тепловыделение быстро снижается до нормального уровня.

Исследованы литий-тионилхлоридные элементы TL-1.6 отечественного производства. На рис.1 приведена зависимость их тепловыделения от вре-

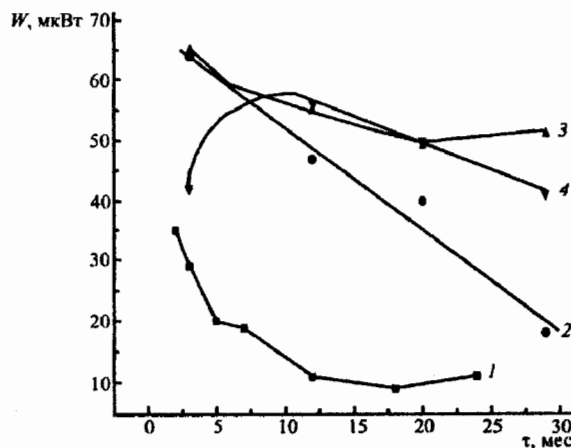


Рис.1. Тепловыделение элементов TL-1,6 в зависимости от времени хранения: 1 – полностью заряженные; 2, 3, 4 – разряженные на 50%

мени хранения. Тепловыделение частично разряженных элементов увеличилось в 3 раза и составило около 40 мкВт, что соответствует току саморазряда 10 мкА. Потери за год при этом составят примерно 3% от первоначально заложенной в элемент емкости (1.6 А·ч). Исследования показали, что в свежизготовленных элементах протекают гораздо более интенсивные процессы окисления лития, приводящие

к более интенсивному тепловыделению. В дальнейшем скорость этого процесса уменьшается по мере увеличения толщины поверхностной пассивирующей пленки.

Изучена динамика изменения тепловыделения элементов ТЛ-1.6, разряженных на 50%. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Тепловыделение элементов, разряженных на 50%, мкВт

№ элемента	Срок хранения, мес.			
	3.5	13	20	29
508	64.0	39.2	38.0	14.3
509	64.9	48.8	42.6	46.1
510	40.0	50.0	44.5	34.9
Среднее	56.3	46.0	41.7	31.8

Можно заключить, что однократное измерение тепловыделения не всегда дает полное представление о состоянии элементов, так как не позволяет оценить динамику процесса тепловыделения. Двух- или трехкратные измерения, проведенные через определенный промежуток времени (несколько суток), дают возможность оценить процесс тепловыделения в динамике и оценить скорость саморазряда. Исследования скорости саморазряда позволяют спрогнозировать сохраняемость литиевых ХИТ. Знание саморазряда позволяет оценить потерю емкости за определенный срок хранения. При этом, естественно, требуется поправка на существенное повышение саморазряда после кратковременного включения ХИТ на разряд.

Исследование тепловыделения позволило оценить увеличение деградации литиевых ХИТ при повышении температуры и создать методы ускоренной проверки их сохраняемости.

Методы ускоренной проверки сохраняемости

Создание методики ускоренной проверки сохраняемости включает разработку метода определения коэффициента ускорения деградации источников тока с повышением температуры. При этом отбирается партия элементов в количестве не менее 5 штук, имеющих время хранения при комнатной температуре не менее 200 суток, или не менее 50 суток при 50°C для стабилизации тепловыделения. Тепловыделение этих элементов измеряют последовательно при температурах 25, 35, 50, 60, 70°C.

Результаты тепловыделения элементов аппроксимируют методом наименьших квадратов к линейной зависимости в координатах $\ln W - 1/T$, где W – тепловыделение, T – абсолютная температура. Из угла наклона этой зависимости находят энергию активации процесса:

$$E_A = R \frac{\ln W_2 - \ln W_1}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (7)$$

где W_1, W_2 – тепловыделение при температурах T_1 и T_2 соответственно, R – универсальная газовая постоянная.

Рассчитана энергия активации взаимодействия лития с тионилхлоридом, которая оказалась равной 10.1 кКал/моль. Проведены исследования с целью определения энергии активации процесса для реальных элементов ТЛ-1.6. На рис.2 приведена зависимость логарифма тепловыделения от обратной температуры при разных температурах, причем для уменьшения влияния предыстории элементов измерения тепловыделения проводили как с повышением температуры, так и с ее понижением. Как видно из рис.2, наклон этих зависимостей практически одинаков. Рассчитанная из этих зависимостей энергия активации составила 11.2 кКал/моль, что в пределах ошибок эксперимента совпадает с энергией активации взаимодействия лития с тионилхлоридом.

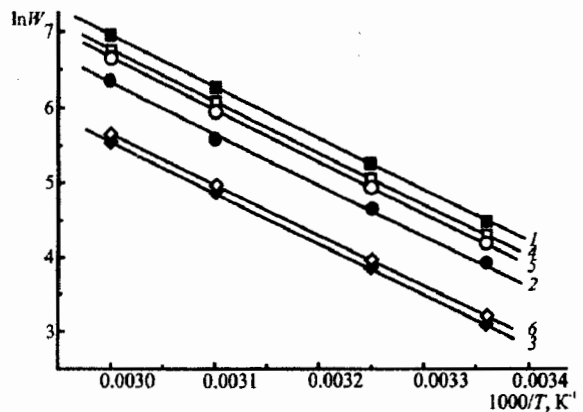


Рис.2. Зависимость логарифма тепловыделения от обратной температуры для элементов ТЛ-1.6: 1, 4 – после хранения при комнатной температуре 44 месяца; 2, 5 – после хранения при 50°C 42 мес.; 3, 6 – после хранения при 70°C 43 мес.; 1, 2, 3 – определение тепловыделения с подъемом температуры; 4, 5, 6 – определение тепловыделения со снижением температуры от опыта к опыту

Далее рассчитывают коэффициент ускорения деградации источников тока при повышении температуры от T_k до T :

$$K_{T_k}^T = \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (8)$$

где T_k – температура хранения элементов в обычных условиях, T – температура хранения для ускоренного определения сохраняемости.

В табл.3 приведены коэффициенты ускорения деградации элементов ТЛ-1.6 с повышением температуры, рассчитанные исходя из значения энергии активации, равной 10.0 кКал/моль.

**Неразрушающий контроль качества химических источников тока
с использованием метода микрокалориметрии**

Таблица 3

Коэффициенты ускорения деградации элементов ТЛ-1,6
с повышением температуры

Температура, °С	Коэффициент
70	11
50	4,5
35	1,6

Найденные значения энергии активации для расчета коэффициентов ускорения деградации можно распространить на все элементы, изготовленные по данной технологии из данных материалов. Изменение технологии (замена материалов, комплектующих изделий или изменение условий сборки) требует нового определения энергии активации.

Ускоренную проверку сохраняемости элементов рекомендуется проводить при температуре $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Время выдержки при повышенной температуре определяется по формуле

$$\tau_{70} = \frac{\tau_{xp}}{K_{T_70}^{70}}, \quad (9)$$

где τ_{70} – время выдержки при температуре 70°C , τ_{xp} – сохраняемость элементов при комнатной температуре согласно ТУ, ТЗ или программе испытаний (проверяемая величина).

Для проверки сохраняемости по предлагаемой методике отбирается партия элементов, проверяется их внешний вид и НРЦ. Затем элементы помещают в камеру тепла и выдерживают при температуре 70°C в течение τ_{70} . По истечении срока выдержки при повышенной температуре элементы вынимают из камеры тепла, выдерживают при комнатной температуре не менее 2-х часов, проверяют внешний вид и НРЦ, а затем разряжают номинальным током до конечного напряжения. Элементы считаются выдержавшими испытания, если время их разряда и другие характеристики соответствуют требованиям ТУ или ТЗ для элементов в конце гарантийного срока сохраняемости. Возможна проверка и других эксплуатационных параметров искусственно состаренных элементов.

Таким образом, микрокалориметрия является мощным инструментом исследований ХИТ и про-

верки их качества. Однако эти измерения требуют довольно значительного времени, наличия надежного и чувствительного оборудования и хорошего владения методикой измерений. Метод может применяться для выборочного контроля источников тока или с научными целями на этапе создания, исследования или модернизации ХИТ.

Автор благодарит начальника отдела НПП «Квант» Е.А.Скворцова и его сотрудников за участие в экспериментальных исследованиях тепловыделения литиевых ХИТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поваров Ю.М. // VI Всесоюз. конф. по электрохимии: Тез. докл. М., 1974. Т.2. С.477.
2. Нижниковский Е.А., Каневский Л.С., Фрольченков В.В. // Электрохимия. 1998. Т.37, №7. С.716.
3. Нижниковский Е.А., Каневский Л.С., Скундин А.М. // Вопр. химии и хим. технологии. 1999. №1. С. 245.
4. Авдалян М.Б., Каневский Л.С., Нижниковский Е.А., Багоцкий В.С. // Исследования в области электрохимической энергетики: Сб. тр. ВНИИАИ. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1989. С.106.
5. Каневский Л.С., Нижниковский Е.А., Багоцкий В.С. // Электрохимия. 1995. Т.31, №4. С.376.
6. Subbarao S. et al. // J. Power Sources. 1989. V.26, №1–2. P.211.
7. Dopepudi V.S. // J. Electrochim. 1989. V.138, №3. P.109.
8. Kim K.Y. // Progr. Batt. Solar Cells. 1987. V.6. P.89.
9. Hall J.C. // 16th Electrochem. Soc. Meet. 1983. V.88. Ext. Abstr. P.7.
10. Kim K.Y., Fritts D.H. // Pros. Electrochem. Soc. Meet.: Ext. Abstr. Las Vegas, 1985. P.88.
11. Mc Donald R.C., Wong P., Goel E. // Power Sources 9 / Ed. J.Thompson. N.Y., 1983. P.428.
12. Hansen Lee D., Frank H. // J. Electrochem. Soc. 1987, Jan. P.1.
13. Jwataru T., Kajii O., Uctani Y. // Lithium Batteries: Ext. Abstr. 3rd Int. Meet. Kyoto, 1986. P.52.
14. Frank H., Canter B., Hangen L. // The Electrochem. Soc. Ext. Abstr. 1982. V.82–92.
15. Johnson C.J. // Fall Meet. Electrochem. Soc. Ext. Abstr. 1983. V.83-2.
16. Iwamaru T., Uetani Y. // J. Power Sources. 1987. V.20, №1–2. P.47.
17. Levy S.C., Jaeger C.D., Cutchen J.T. // Lithium Batteries: Ext. Abstr. 3rd Int. Meet. Kyoto, 1986. P.327.
18. Prosen E., Colbert J. NBS Cardiac pacemaker Workshop. Washington: DC, 1976.
19. Dey A.N. // Thin Solid Films. 1977. V.43. P.131.
20. Untereker D.E. // J. Electrochem. Soc. 1978. V.125. P.1907.
21. Holms W. Workshop on Reliability Technology for Cardiac toolmakers. NBS, Gaithsburg, M.D. 19–20 Oct., 1977.