

УДК 621.351

## Твердотельная фтор-ионная батарея для автономного длительного питания микроэлектроники

А. А. Потанин, К. В. Коршунов,  
В. В. Горелов, А. М. Шаповалов

*Приведены результаты отработки первичной фтор-ионной батареи для постоянного питания электроники микроваттной мощностью в течение длительного времени эксплуатации в диапазоне температур от  $-50$  до  $+170$  °С. Приведены результаты исследований температурной зависимости разрядных и энергетических параметров батареи. Полученные результаты открывают новые возможности использования первичных твердотельных фтор-ионных батарей с микроваттной мощностью для длительного автономного питания электроники без регламентного обслуживания.*

### Введение

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в области энергетики, связанной с созданием химических источников тока. Такая тенденция обусловлена возрастающей потребностью как в портативных источниках электрической энергии различного назначения, так и в различных системах сохранения и распределения электрической энергии. 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/дм<sup>3</sup>) и большой срок сохранности электрической энергии. В этой связи представляют интерес твердотельные химические источники тока на основе твердых ионных проводников. Отличительным свойством этих материалов является высокий уровень ионной проводимости в твердой фазе ( $1 \cdot 10^{-5} - 1$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Этот уровень, конечно, существенно ниже электронной проводимости металлов ( $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^6$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), но значительно выше ионной проводимости в обычных ионных кристаллах ( $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-12}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). Так как порядок ионной проводимости суперионных проводников ближе всего к проводимости расплавов ионных соединений или концентрированных жидких растворов, эти вещества называют также твердыми электролитами.

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 первичных твердотельных источников тока на их основе. Токообразующая реакция с участием анионов F<sup>-</sup> теоретически является наиболее эффективной для получения высокой удельной электрической энергии.

Концептуальный подход к разработке первичного твердотельного фтор-ионного источника тока базируется на следующих основных положениях [1]:

1) твердотельный фтор-ионный источник тока представляет собой керамическую многослойную структуру и состоит из твердого анода, электролита и катода;

2) твердый анод – на основе металла или сплава, фторирование которого приводит к образованию фторида 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;

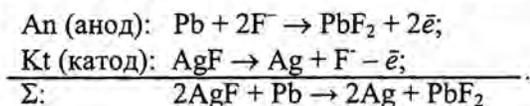
4) твердый электролит – термостойкий фторид металла или твердый раствор фторидов с высокой фтор-ионной проводимостью и низкой электронной проводимостью.

Такое устройство твердотельного источника тока позволяет реализовать при разряде высокоэнергетическую твердофазную токообразующую реакцию с участием ионов фтора. При замыкании внешней цепи ионы  $F^-$  диффундируют по твердой фазе ионного проводника, составляющего основу катода, затем по твердому электролиту. Последующее твердофазное взаимодействие материала анода с ионом фтора 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.

Подобные твердотельные первичные источники тока имеют ряд значительных преимуществ:

- высокие удельные энергетические характеристики;
- безопасность при эксплуатации или хранении; в батарее не наблюдается газовыделения и соответственно повышения внутреннего давления;
- широкий температурный диапазон эксплуатации батареи;
- невосприимчивость к инерционным нагрузкам, батарея содержит только твердофазные компоненты в условиях эксплуатации;
- низкий саморазряд и высокая сохранность электрической энергии в течение длительного времени эксплуатации или хранения.

В настоящей работе приведены результаты отработки первичной батареи микроваттной мощности для постоянного питания микроэлектроники в течение 15 лет. В этом первичном твердотельном источнике тока на основе электрохимической системы  $Pb/La_{0,94}Ba_{0,06}F_{2,94}/AgF$  [2] при разряде реализуются следующие твердофазные электродные реакции:



Теоретическая емкость анода составляет 0,258 А·ч/г, катода – 0,211 А·ч/г.

Для твердотельных гальванических элементов данного типа исследованы электрохимические свойства в интервале температур от  $-50$  до  $+250$  °С. В частности, эти исследования показали, что при разряде этих источников тока реализуется устойчивая электрохимическая реакция с напряжением разомкнутой цепи (НРЦ) 1,28–1,3 В и удельной разрядной емкостью 0,1 А·ч/см<sup>3</sup>.

### *Параметры твердотельной фтор-ионной батареи*

Батарея представляет собой конструкцию цилиндрической формы, которая представлена на рис. 1. Источник тока выполнен по одноэлектродной схеме, при этом корпус батареи является отрицательным электродом. Батарея имеет следующие габаритные размеры: диаметр – 33 мм, высота – 52 мм. Для предотвращения взаимодействия активных компонентов батареи с окружающей средой и для поддержания стабильных условий работы в течение длительного времени батарея имеет герметичный корпус, заполненный в процессе изготовления аргоном.



Рис. 1. Твердотельная фтор-ионная батарея

В этой первичной батарее, рассчитанной на микроваттную мощность постоянного разряда в течение как минимум 15 лет, реализуется следующая схема коммутации гальванических элементов (рис. 2). Разрядные характеристики первичной фтор-ионной батареи, определенные в режимах гальваностатического разряда при температурах 170, 70, 25 и  $-50^{\circ}\text{C}$ , приведены на рис. 3–6 соответственно. Полученные из результатов этих испытаний вольт-амперные характеристики приведены на рис. 7–10.

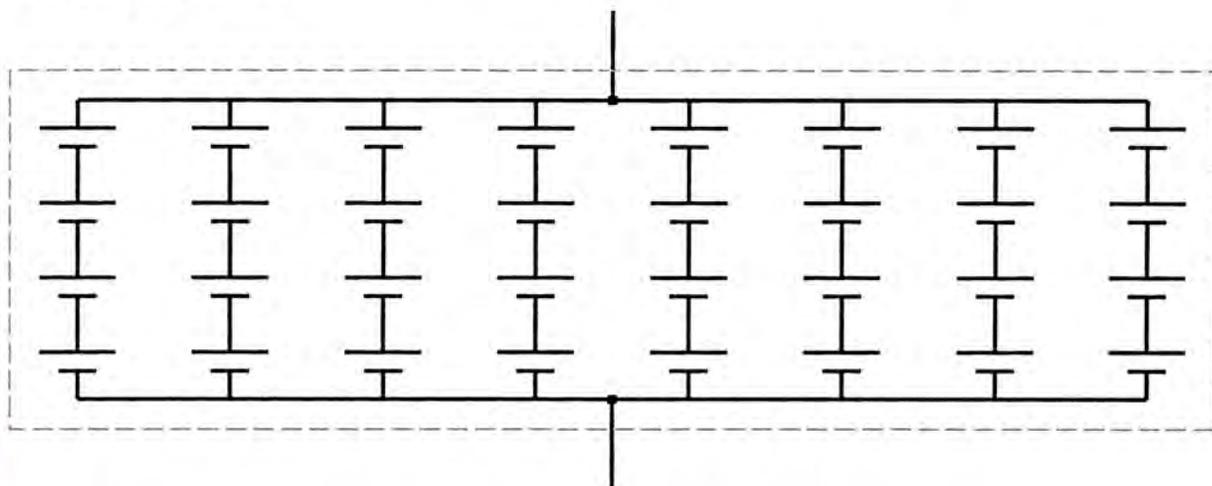


Рис. 2. Схема коммутации гальванических блоков в батарее (параллельная коммутация 8-вольтовых столбов, в каждом из которых четыре последовательно соединенных гальванических элемента)

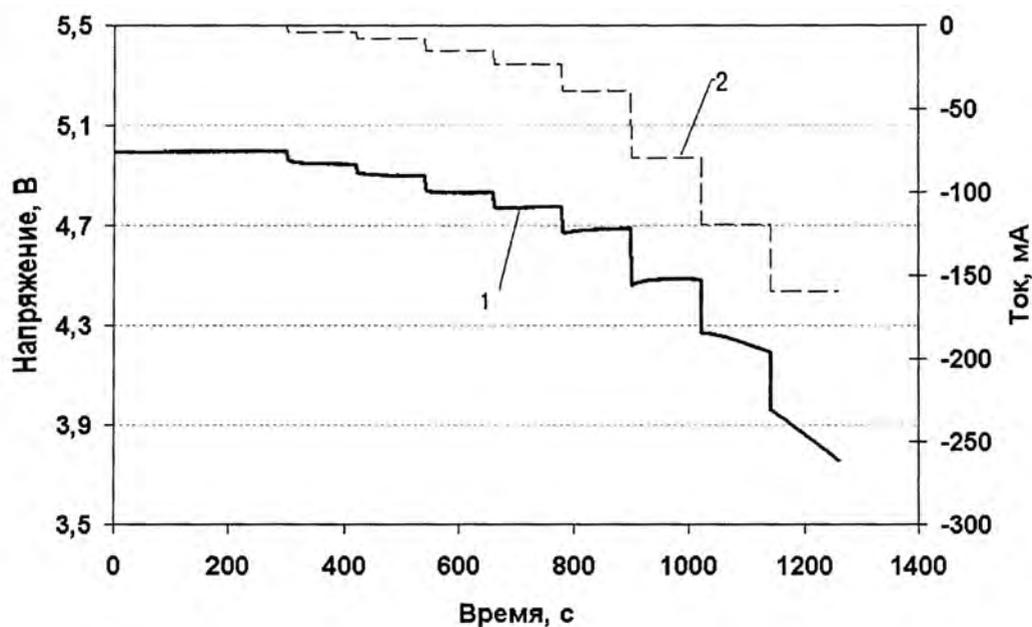


Рис. 3. Гальваностатический разрядный тест фтор-ионной батареи при температуре 170 °С:  
1 – напряжение; 2 – ток

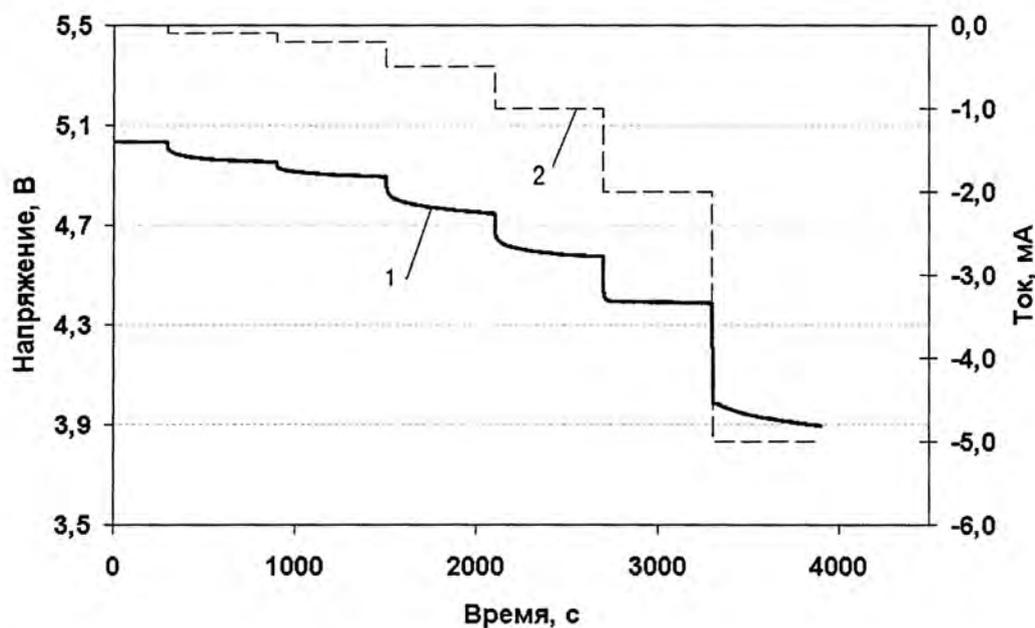


Рис. 4. Гальваностатический разрядный тест фтор-ионной батареи при температуре 70 °С:  
1 – напряжение; 2 – ток

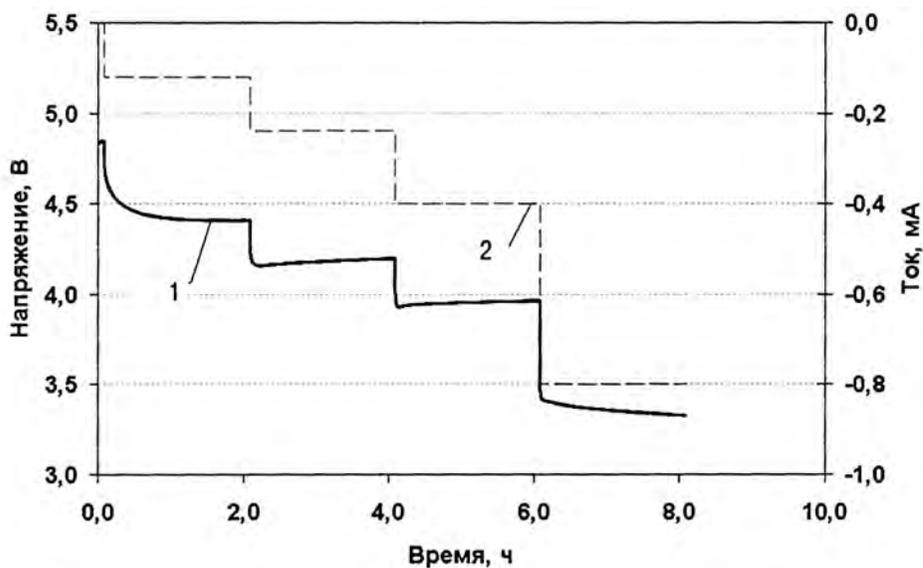


Рис. 5. Гальваностатический разрядный тест фтор-ионной батареи при температуре 25 °С:  
1 – напряжение; 2 – ток

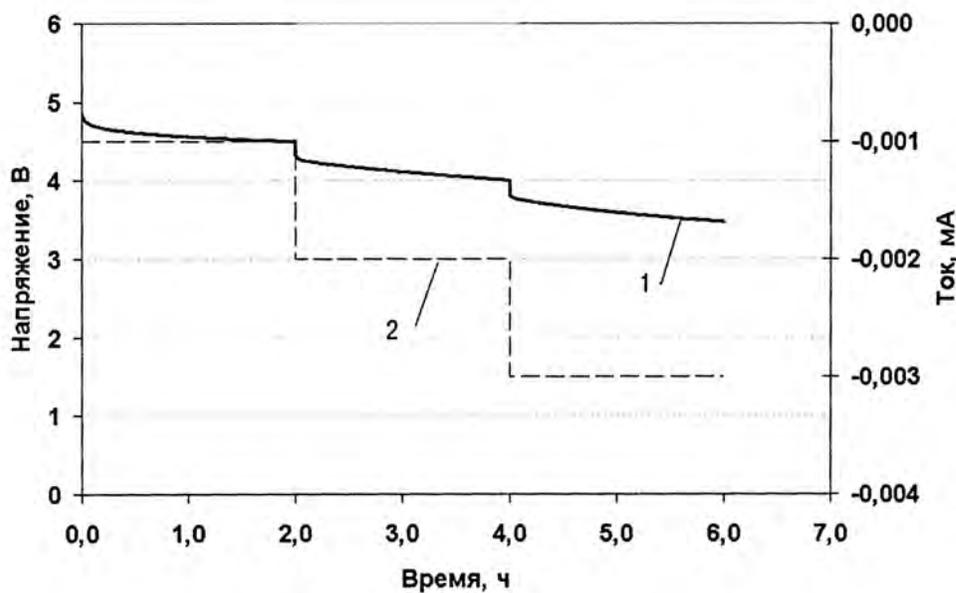


Рис. 6. Гальваностатический разрядный тест фтор-ионной батареи при температуре -50 °С:  
1 – напряжение; 2 – ток

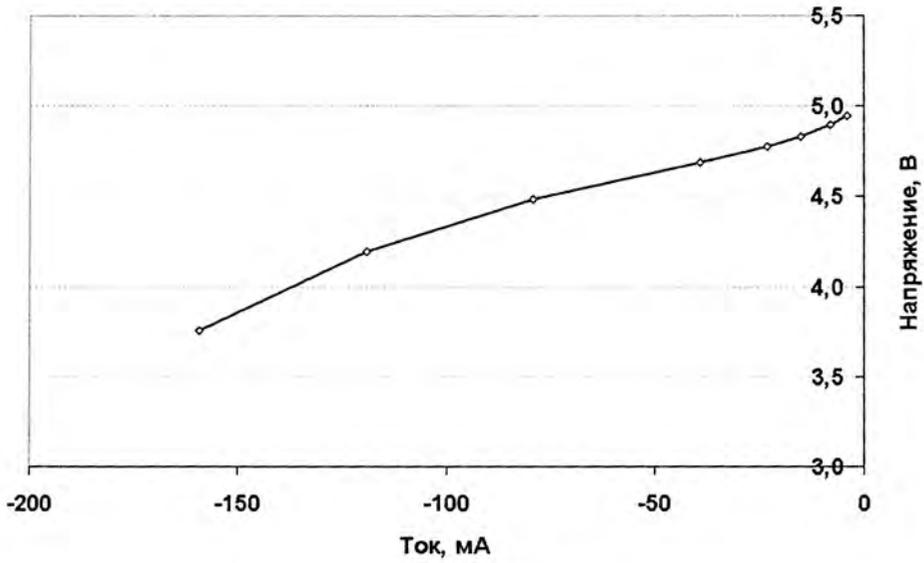


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика фтор-ионной батареи при температуре 170 °С, полученная из гальваностатических разрядных кривых

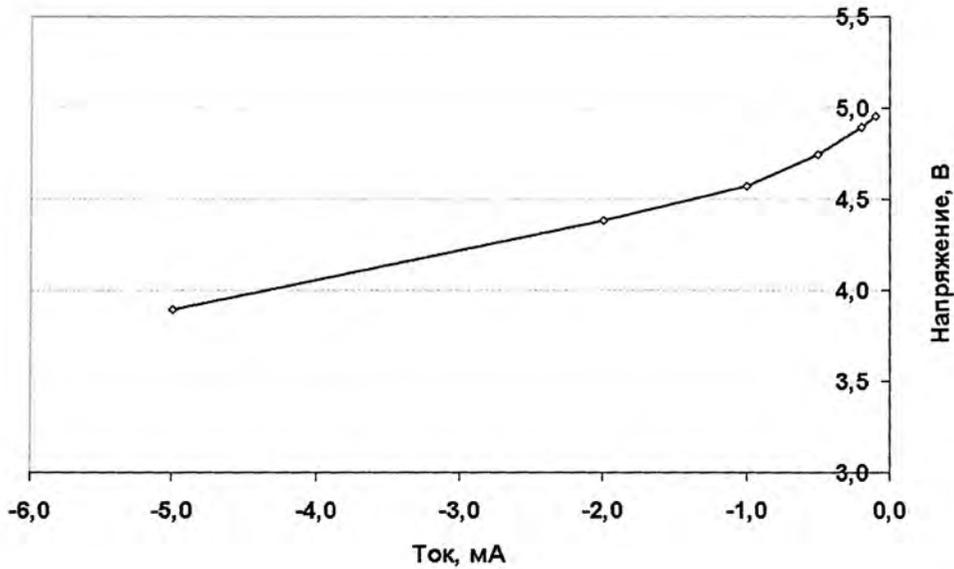


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика фтор-ионной батареи при температуре 70 °С, полученная из гальваностатических разрядных кривых

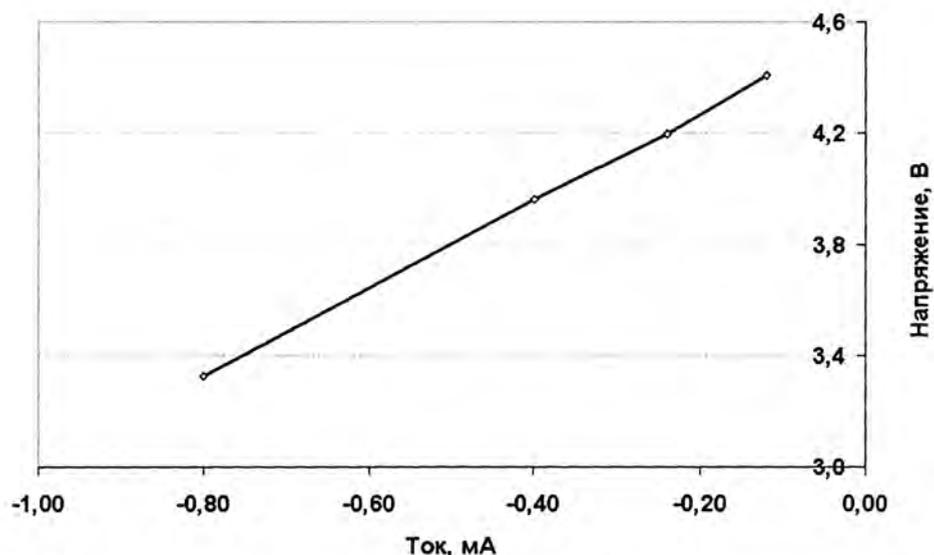


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика фтор-ионной батареи при температуре 25 °С, полученная из гальваностатических разрядных кривых

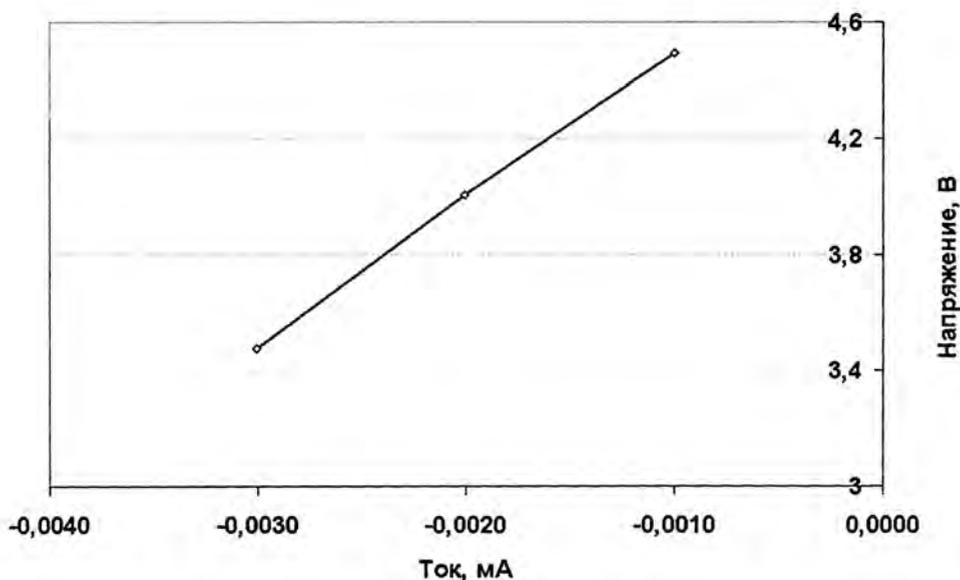


Рис. 10. Вольт-амперная характеристика фтор-ионной батареи при температуре – 50 °С, полученная из гальваностатических разрядных кривых

Методом импедансной спектроскопии при сканировании частоты измерительного сигнала от  $1 \cdot 10^6$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  Гц были проведены исследования ионной проводимости батареи при различных температурах. Было обнаружено, что в результате как гальваностатических разрядных исследований, так и исследований ионной проводимости батареи методом импедансной спектроскопии зависимость внутреннего сопротивления фтор-ионной батареи от температуры носит экспоненциальный характер.

На рис. 11 приведены зависимости внутреннего сопротивления фтор-ионной батареи ( $R_{вн}$ ) от обратной температуры. При этом для получения данных зависимостей были использованы гальваностатический метод 1 и метод импедансной спектроскопии 2.

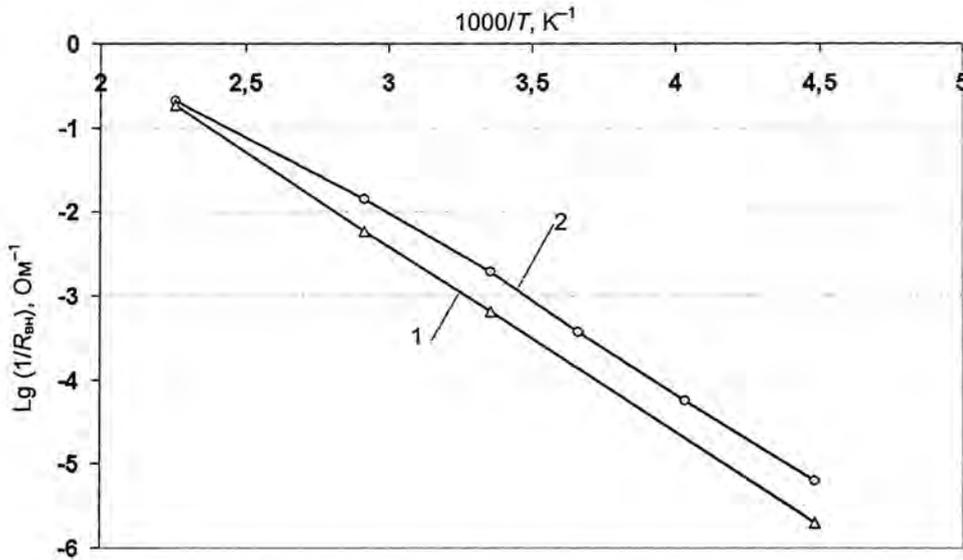


Рис. 11. Температурная зависимость внутреннего сопротивления фтор-ионной батареи

Экспоненциальный вид функций позволяет определить формализованное значение энергии в показателе экспоненты, которую в случае твердых ионных проводников называют энергией активации ионного переноса в уравнении Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (1)$$

Если такой подход распространить на твердые фтор-ионные батареи, то это формализованное значение энергии активации, полученное из результатов исследований температурной зависимости внутреннего сопротивления батареи методом импедансной спектроскопии, составляет 0,433 эВ, а методом гальваностатических разрядов – 0,468 эВ. При этом температурная зависимость внутреннего сопротивления батареи может быть достаточно точно аппроксимирована в характерном для твердых ионных проводников виде:

$$\frac{1}{R_{вн}} T = 9,664 \cdot 10^6 \exp(-0,433/kT). \quad (2)$$

Более высокое значение энергии активации, полученное из результатов гальваностатических разрядов, может быть связано с влиянием дополнительного поляризационного сопротивления при протекании постоянного тока через источник тока. При этом температурная зависимость внутреннего сопротивления твердотельной фтор-ионной батареи в основном определяется свойствами твердого электролита, который имеет аналогичную экспоненциальную зависимость удельной проводимости от температуры с энергией активации межзеренной проводимости поликристаллической структуры 0,466 эВ [3].

Используя особенности твердотельной фтор-ионной батареи, были исследованы разрядные характеристики при глубоком разряде батарей. Эти разрядные испытания были проведены при повышенных температурах, когда внутреннее сопротивление батареи значительно снижается. Результаты испытаний первичной фтор-ионной батареи показали, что процесс разряда характеризуется устойчивым значением разрядного напряжения. На рис. 12 приведена гальваностатическая разрядная зависимость фтор-ионной батареи (температура 170 °С). При токе разряда 8 мА, в диапазоне напряжений 3,5–5,0 В разрядная емкость составила 0,624 А·ч, что соответствует отдаче по току 65 %.

В процессе разряда напряжение в течение ~ 90 % времени находилось на уровне 4,5–4,8 В. В таблице приведены основные параметры твердотельной фтор-ионной батареи.

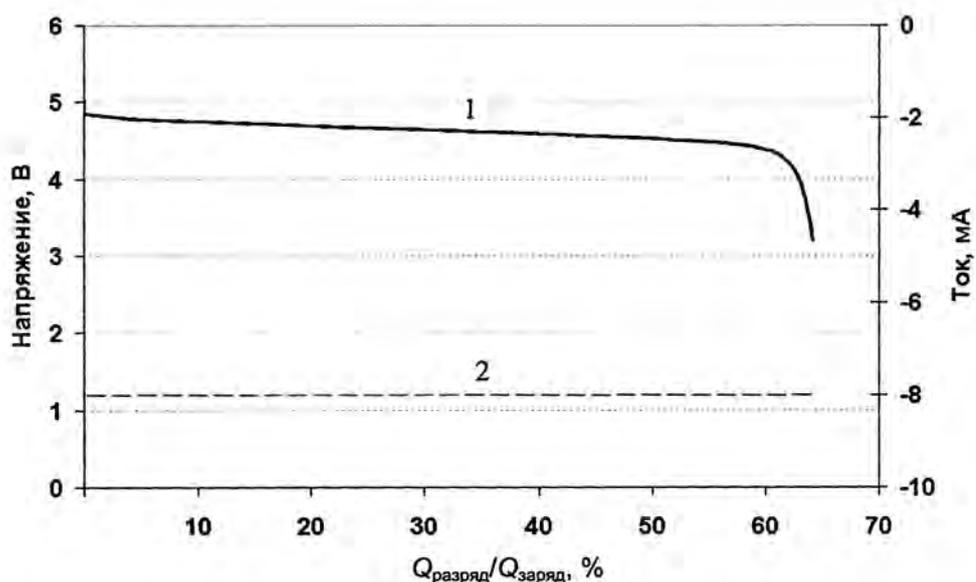


Рис. 12. Разряд фтор-ионной батареи при температуре 170 °С: 1 – напряжение; 2 – ток

Основные экспериментальные характеристики фтор-ионной батареи

| Параметр  | Значение                  |
|---|---------------------------|
| Электрическая емкость, А·ч  | 0,96                      |
| Отдача по току, %   | 65                        |
| Номинальная емкость, А·ч  | 0,6                       |
| Напряжение разомкнутой цепи при температуре 25 °С, В  | 5,0–5,2                   |
|   | 6 (– 50)                  |
|   | 25,6 (– 30)               |
|   | 96 (– 10)                 |
|   | 192 (0)                   |
|   | 800 (25)                  |
|   | 9,6·10 <sup>3</sup> (70)  |
| Значение тока разряда при уровне рабочего напряжения 3,5 В, мкА:<br>(цифрами в скобках обозначена температура в °С) | 180·10 <sup>3</sup> (170) |
|   | до 15 лет                 |
| Экспериментально-расчетный срок эксплуатации  | до 15 лет                 |

## Заключение

В настоящей статье приведены результаты этапа отработки первичной твердотельной фтор-ионной батареи для постоянного питания микроэлектроники в течение 15 лет. При этом для эксплуатации батареи не требуется регламентного обслуживания, и она является безопасной как при эксплуатации, так и при аварийных ситуациях.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности создания нового типа твердотельных первичных батарей с протеканием твердофазной токообразующей фтор-ионной реакции. При этом важно отметить следующие особенности. Во-первых, это реализация высокоэнергетической токообразующей реакции при одновременном обеспечении высокой безопасности эксплуатации батарей, что является значительным продвижением вперед по направлению развития высокоэнергоемких безопасных батарей. И, во-вторых, впервые показано, что твердотельные батареи работоспособны не только при высоких или повышенных температурах, но и при нормальных температурах и даже при  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Эти результаты открывают новые возможности использования первичных твердотельных фтор-ионных батарей.

## Список литературы

1. Потанин А. А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа фторида лантана // Российский химический журнал (Ж. Росс. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2001. Т. 45, № 5–6. С. 58–63.
2. Пат. РФ, 2187178 Н01М 6/18, 10/36, опубл. 10.08.02. Потанин А. А., Веденеев Н. И. Твердотельный химический источник тока. БИ № 22 от 10.08.02.
3. Потанин А. А., Горелов В. В. Фтор-ионная проводимость поликристаллических структур на основе суперионного проводника  $\text{LaF}_3\text{-BaF}_2$  // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. 2003. Вып. 5. С. 368–374.

## Solid State Fluoride Ion Battery for Long-Run Self-Contained Power Supply of Microelectronics

A. A. Potanin, K. V. Korshunov, V. V. Gorelov, A. M. Shapovalov

*The paper summarizes development testing of a primary solid state fluoride ion battery for steady microwatt power supply of electronics in the temperature range from  $-50$  to  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Test data on the battery discharge and energy performance versus temperature are presented. The results are found to open up new application opportunities for the primary solid state fluoride ion batteries of microwatt power as a long-term self-contained power supply for electronics without need for routine maintenance.*