

УДК 541.136

**К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССОВ
ПРИ СИНТЕЗЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА LiFePO_4** **А. В. Чуриков, В. В. Волынский¹, И. М. Гамаюнова, А. Л. Львов, В. А. Решетов***Саратовский государственный университет, Россия**¹ОАО «Завод АИТ», Россия*

E-mail: Churikovav@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 16.01.12 г.

Разработаны методики синтеза фосфата лития железа LiFePO_4 со структурой оливина. Синтезированы новые материалы на основе фосфата лития железа, в том числе допированные металлами композиты LiFePO_4 с углеродом, получаемым путём пиролиза органических соединений. Проведена кристаллографическая характеристика синтезированных материалов, определены их электрохимические характеристики при экстракции и обратном внедрении лития. Найдены корреляции между кристаллографическими и электрохимическими характеристиками материалов. Подтверждено, что эффективным способом повышения электропроводности LiFePO_4 является создание на поверхности его частиц углеродной оболочки из продуктов пиролиза органических соединений. Определена связь электропроводности и температуры синтеза материала. Определена последовательность химического взаимодействия исходных веществ при синтезе LiFePO_4 , описан механизм твёрдофазного взаимодействия.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодные материалы, фосфат лития железа, оливин, твёрдофазный синтез, кристаллическая структура, электропроводность.

The methods for the synthesis of lithium iron phosphate LiFePO_4 with olivine structure have been developed. New materials based on lithium iron phosphate, including doped with metals, the « LiFePO_4 + carbon» composites obtained by pyrolysis of organic compounds have been synthesized. Crystallographic characterization of the synthesized materials was carried out; their electrochemical characteristics of the extraction and intercalation of lithium have been identified. A correlation between the crystallographic and electrochemical characteristics of the materials was found. It was confirmed that an effective way to improve the electrical conductivity of LiFePO_4 is to create a carbon shell of the products of pyrolysis of organic compounds on the material's particles surface. A correlation of electrical conductivity and temperature of synthesis of the material was determined. The sequence of chemical interaction between precursors for the synthesis of LiFePO_4 is defined; the mechanism of solid-phase interaction is described.

Key words: lithium-ion battery, cathode materials, lithium iron phosphate, solid-state reactions, structure, conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Инновационные разработки в области литий-аккумулирующих материалов для литий-ионного аккумулятора (ЛИА) нацелены на повышение удельного количества запасаемой энергии с одновременным расширением диапазона допустимых скоростей заряда и разряда. Одним из путей достижения этого является поиск новых и модификация известных анодных и катодных материалов. Среди катодных материалов для обратимых литиевых электрохимических систем лидером последних лет стал фосфат лития железа (литированный фосфат железа, феррофосфат лития) LiFePO_4 со структурой оливина [1]. К числу его преимуществ обычно относят возможность достижения теоретической ёмкости 170 мА·ч/г, высокую морфологическую стабильность, возможность работы при высоких температурах. Хотя LiFePO_4 считается многообещающим катодным материалом для ЛИА, его высокие теоретические характеристики не реализуются в достаточной мере из-за низкой электронной проводимости и низкого коэффици-

ента диффузии лития, что приводит к неполному вовлечению активного вещества в электрохимический процесс, ограничивает мощностные характеристики ЛИА и степень использования материала. Существенной теоретической и экспериментальной проблемой является корректное определение электропроводности и коэффициента диффузии лития в частицах электродного материала в составе электрода, что требует создания адекватных математических моделей [2, 3].

Общепринятым способом улучшения транспортных свойств феррофосфата лития для ЛИА является создание на поверхности частиц LiFePO_4 электропроводного углеродного покрытия [1]. Такой электродный материал иногда обозначают $[\text{LiFePO}_4]\text{C}$ или LiFePO_4/C [4–7]. Цель настоящей работы – определение последовательности и механизма твёрдофазного химического взаимодействия исходных веществ при синтезе электродного материала LiFePO_4/C , оптимизация способа его получения на основе корреляций между кристаллографическими, кондуктометрическими и электрохимическими характеристиками материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез электродного материала LiFePO_4/C включал стадии смешения исходных веществ – прекурсоров Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Fe_2O_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ с последующей механохимической активацией в шаровой мельнице-активаторе АГО-2 в среде ацетона и термообработкой в аргоновой атмосфере при температуре от 350 до 700°C. Нижняя температурная граница соответствует полному разложению прекурсоров; верхняя температурная граница обусловлена укрупнением частиц продукта, что приводит к его недостаточной электрохимической активности. Для структурной характеристики материала и определения его электрохимических свойств использовался комплекс методов: рентгенофазовый анализ (РФА), дифференциальный термogravиметрический анализ, метод дифракции монохроматического лазерного излучения, кондуктометрия, гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия.

Рентгенограммы регистрировались на рентгеновских дифрактометрах ARLX'TRA, Thermo ARL (Швейцария) и ДРОН-4 (Россия) в монохроматическом CuK_α -излучении. Для РФА использовалась база данных ICDD PDF-2 (2007 г.). Подготовку гигроскопичных образцов проводили в сухой камере, на время съёмки для защиты от воздействия влаги их покрывали рентгеноаморфным скотчем. Обработку рентгенограмм и уточнение параметров кристаллических ячеек осуществляли с использованием программ WinPlotr и CellRef. Расчёт области когерентного рассеяния (ОКР) – среднего размера кристаллита в синтезированных материалах LiFePO_4 – проводился способом Дебая–Шерера с использованием корундового стандарта с ОКР $\gg 100$ нм, моделируя форму дифракционного пика программными средствами WinPlotr и FullProf, после исключения инструментального уширения пиков. Линейные размеры агломератов частиц определялись на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-2201 (Shimadzu) методом дифракции монохроматического лазерного излучения. Порошки анализировались согласно программе SALD WEAL в водной суспензии.

Тестовые электроды состояли из 85% композита LiFePO_4/C + 10% электропроводной сажи + 5% связующего PTFE. В качестве электролитов применялись 1М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диметилкарбонат–диэтилкарбонат (в объёмном соотношении 1:1:1) и 1М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (объёмное соотношение 7:3). Электрохимические измерения (циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и галь-

ваностатическое циклирование) выполнялись в герметичных ячейках, содержащих исследуемый электрод, литиевые противэлектрод и электрод сравнения, с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT302N (производитель ECO CHEMIE) и модулей заряда-разряда УЗР 0.03-10 (производитель Бустер СПб).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температура термообработки реакционной смеси, при которой органический прекурсор может образовать углеродное покрытие с максимальной электропроводностью, была определена экспериментально путем непрерывного *in situ* измерения электрического сопротивления пиролизуемого пека в ходе нагрева органического соединения от 25 до 950°C. Результаты измерения удельной электропроводности χ продукта пиролиза лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены на рис. 1.

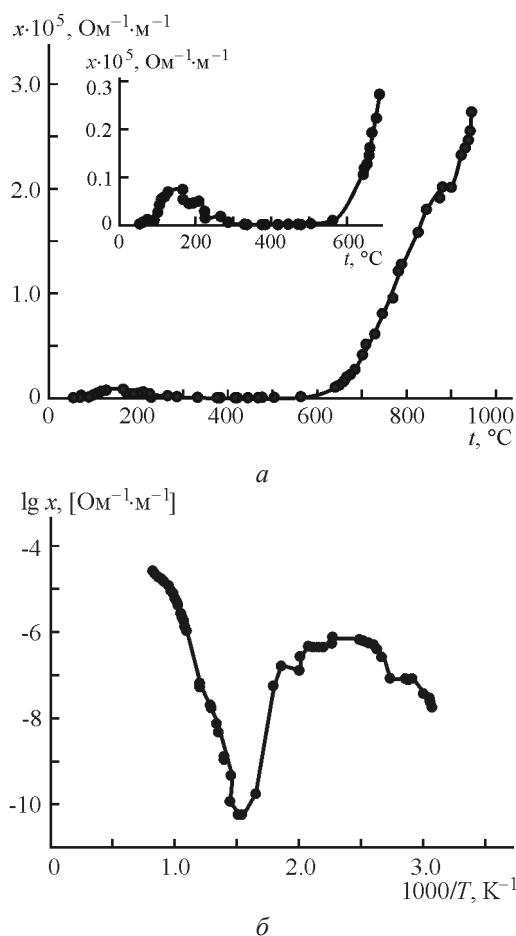


Рис. 1. Удельная электропроводность продукта термического разложения лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температуре пиролиза: а – в обычных координатах; б – в полулогарифмических координатах

Исходный реактив $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является слабым протонным проводником. Около 100°C он плавится в кристаллизационной воде и диссоциирует, что приводит к существенному (на 2 порядка) росту ионной электропроводности. Дальнейший нагрев сопровождается обезвоживанием и резким падением электропроводности – материал становится практически диэлектриком. Заметный рост электропроводности начинается с 565°C – это уже обусловлено обугливанием обезвоженного продукта пиролиза, электропроводность обусловлена sp - и sp^2 -гибридизацией атомов углерода и имеет электронную природу. Электропроводность непрерывно увеличивается, достигает $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при 950°C и продолжает увеличиваться далее. В целом это является обоснованием выбора температуры синтеза электродного материала LiFePO_4 , покрытого углеродной оболочкой, выше 550°C . Однако чрезмерно высокая температура синтеза, увеличивая электропроводность покрытия, приводит к получению не наноматериала, а довольно крупных кристаллитов, не обладающих приемлемыми транспортными свойствами. Высокотемпературная ветвь (см. рис. 1, б) хорошо аппроксимируется экспоненциальным уравнением аррениусовского типа, однако параметры этого уравнения не несут физического смысла, так как точки кривой отвечают разному состоянию материала (в том числе разному химическому составу).

Введение металла-допанта, который катализирует процесс разложения органики, также способствует формированию более упорядоченной структуры углеродного покрытия, состоящего преимущественно из sp^2 -гибридизованного углерода. Примером такого материала может служить $\text{LiNi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4/\text{C}$.

В литературе, посвященной синтезу оливина, можно встретить разные, зачастую противоречивые, предположения, уравнения и схемы, описывающие последовательность и механизм взаимодействия прекурсоров в реакционной смеси. В настоящей работе с целью выяснения последовательности твердофазного взаимодействия был изучен состав полупродуктов синтеза. Для этого были выбраны три варианта смеси прекурсоров, составленные из тех соображений, чтобы они содержали как общие, так и отличные компоненты:

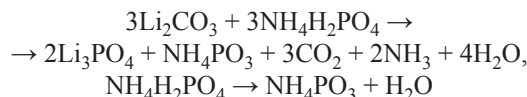
- 1) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Эти смеси были подвергнуты рентгенофазовому анализу после механохимической активации в мельнице-активаторе АГО-2 при комнатной температуре; затем после термообработки при $360, 600, 650^\circ\text{C}$. В результате было установлено,

что взаимодействие в смесях прекурсоров активно протекает уже на стадии механического перетирания, после чего в смесях 1 и 2 не обнаруживаются карбонат лития и лимонная кислота, в смеси 3 не обнаруживаются карбонат лития и дигидрофосфат аммония. Особо следует отметить, что образование орторомбического фосфата лития Li_3PO_4 фиксируется уже в перетёртой при комнатной температуре смеси.

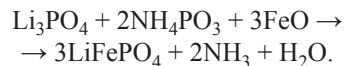
Нагревание до 360°C (при этой температуре в основном заканчивается интенсивное газо-выделение) приводит к полной деструкции всех исходных компонентов реакционной смеси. Согласно РФА, единственным кристаллическим компонентом на этой стадии синтеза является Li_3PO_4 ; кроме того, обнаруживается аморфизированный орторомбический метафосфат аммония NH_4PO_3 , остальные элементы (в том числе все железо) входят в состав аморфной массы. В целом это дает основание записать следующие суммарные уравнения химических реакций:

начальный этап синтеза оливина



(в присутствии лимонной кислоты реакции идут через стадию образования цитратов),

заключительный этап синтеза оливина



Именно ортофосфат лития Li_3PO_4 , структурно относящийся к той же пространственной группе *Pnma*, что и целевой продукт LiFePO_4 , является основой его синтеза.

В табл. 1, 2 собраны значения параметров a , b и c кристаллической решетки Li_3PO_4 и LiFePO_4 , содержащиеся в различных карточках порошковой базы данных PDF-2 (2007 г.). Хорошо видна близость параметров решетки обоих веществ, а также диапазон различий внутри каждой таблицы. Параметры, определённые разными авторами, заметно различаются даже у наиболее качественных (Primary; Star) рекомендованных карточек, что затрудняет выбор стандартного кристалла.

При синтезе образуется ортофосфат лития Li_3PO_4 в активированном состоянии, с несколько увеличенным параметром решетки ($a = 10.518 \text{ \AA}$; $b = 6.119 \text{ \AA}$; $c = 4.922 \text{ \AA}$). Дальнейший нагрев до 600°C , даже кратковременный, достаточен для полного (по меркам РФА) протекания реакций заключительного этапа синтеза. Фазовый состав материала, отобранного при $600, 650^\circ\text{C}$ и при более высоких температурах, не различается – он представляет собой чистый феррофосфат лития LiFePO_4 , посторонние фазы не обнаруживаются.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки орторомбического фосфата лития Li_3PO_4 согласно картотеке PDF-2

№ карты	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Примечание
00-015-0760	10.475	6.1147	4.9228	Primary; Star; Diffractometer
00-025-1030	2×5.234	6.1155	4.8452	Primary; Star; Diffractometer
01-071-5981	10.4900(30)	6.1200(20)	4.9266(7)	Primary; Star; Calculated
01-071-1528	$2 \times 5.2394(11)$	6.1150(10)	4.8554(10)	Primary; Blank; Calculated
01-072-1963	10.4830(40)	6.1290(10)	4.9260(30)	Alternate; Blank; Calculated
01-074-0358	10.53	6.12	4.93	Alternate; Indexed; Calculated
01-083-0339	10.4612(2)	6.1113(1)	4.9208(1)	Alternate; Star; Calculated
01-084-0003	10.4830(40)	6.1290(10)	4.9260(30)	Alternate; Blank; Calculated
01-084-0046	10.475	6.1147	4.9228	Alternate; Indexed; Calculated
01-087-0039	10.4860(30)	6.1170(40)	4.9280(50)	Alternate; Blank; Calculated

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки орторомбического феррофосфата лития LiFePO_4 согласно картотеке PDF-2

№ карты	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Примечание
00-040-1499	10.3470(20)	6.0189(7)	4.7039(3)	Primary; Star; Diffractometer
01-070-6684	10.3290(3)	6.0065(2)	4.6908(2)	Primary; Star; Calculated
01-072-7847	5.5230(3)	6.1583(3)	8.2565(5)	Primary; Star; Calculated
01-081-1173	10.3320(40)	6.0100(50)	4.6920(20)	Alternate; Star; Calculated
01-083-2092	10.3340(20)	6.0100(20)	4.6930(10)	Alternate; Star; Calculated
01-072-7845	10.2270(10)	6.0048(7)	4.6918(7)	Alternate; Star; Calculated
01-073-8411	10.3320(40)	6.0100(50)	4.787	Alternate; Blank; Calculated
01-077-0179	10.086	5.939	4.787	Alternate; Blank; Calculated

Содержащийся в материале аморфный углерод также не детектируется рентгенографически.

Для разных режимов синтеза были получены значения ОКР, лежащие в диапазоне от 15 до 90 нм. Средний размер наночастиц LiFePO_4 близок к 40 нм, макроструктура порошка материала образуется агломератами наночастиц. Согласно кривым гранулометрического состава, полученным методом дифракции монохроматического излучения, агломераты образуют дисперсную макросистему с максимумами распределения при 0.7 и 2.3 мкм (рис. 2).

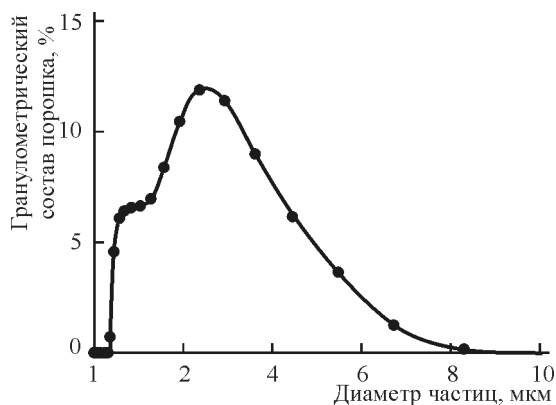


Рис. 2. Дифференциальная кривая гранулометрического состава порошка материала LiFePO_4/C

Количество углерода, образовавшегося при синтезе, является не менее существенным фактором, чем фазовый состав и кристаллографические параметры феррофосфата лития, так как углеродное покрытие обеспечивает электропроводность наноматериала и предотвращает коалесценцию наночастиц. Из-за сложности процессов, протекающих при термообработке реакционной смеси, выход углерода неоднозначен; этот параметр требует инструментального контроля. Предлагается [8] использовать для этих целей термогравиметрию, прокаливая синтезированный материал на воздухе. При этом должно происходить окисление железа (II) и распад оливина



сопровождающиеся приростом массы на 5.07%, вместе с параллельно протекающим выгоранием углерода. Элементарные вычисления позволяют определить содержание углерода. Однако, согласно рис. 3, потеря массы не заканчивается при 650°C , а продолжается вплоть до максимальной использованной температуры, причем содержание углерода оказывается завышенным. Это является обоснованием необходимости разработки более надёжных способов контроля.

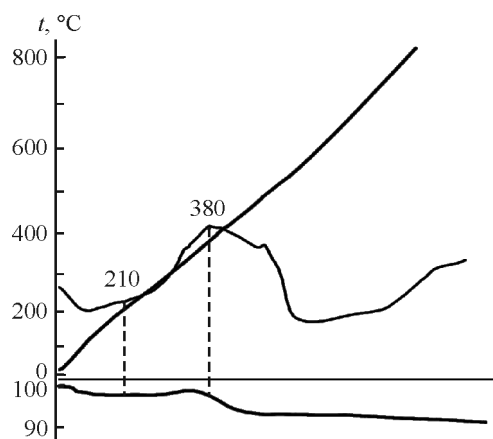


Рис. 3. Кривые дифференциально-термического и термогравиметрического анализа электродного материала LiFePO_4/C

Определение электрохимических характеристик материала LiFePO_4/C проводилось методами ЦВА при скорости развёртки 0.1 мВ/с в области потенциалов $2.5\text{--}4.3 \text{ В}$ (рис. 4) и гальваностатического циклирования в режиме $C/10$ и $1C$ (рис. 5). ЦВА состоит из четких квазиобратимых максимумов тока, соответствующих плато на гальваностатической кривой при потенциале $+3.4 \text{ В}$. Пики ЦВА обусловлены экстракцией Li^+ из LiFePO_4 и обратным внедрением лития, что сопровождается обратимым переходом $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (при электрохимическом делитировании оливина образуется ортофосфат железа FePO_4 , изоструктурный с LiFePO_4). Слабое расщепление анодного пика (см. рис. 4) отражает ступенчатый механизм экстракции лития, первой стадией которого является образование неравновесного твёрдого раствора [2].

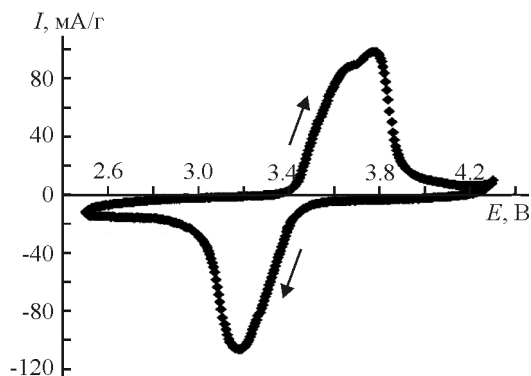


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма LiFePO_4/C электрода при скорости сканирования потенциала 0.1 мВ/с в диапазоне потенциалов $2.5\text{--}4.3 \text{ В}$

Несмотря на одинаковый фазовый состав, электрохимические характеристики образцов, синтезированных в различных режимах, существенно различаются. Нами была установлена корреляция между кристаллографическими параметрами и электрохимическими свойствами материала. Наибольшей электрохимической ёмкостью ($150\text{--}165 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ в расчёте на чистый LiFePO_4 , что приближается к его теоретической ёмкости $\approx 170 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$) обладали образцы оливина с параметром кристаллической решётки $a \approx 10.33 \text{ \AA}$ и ОКР $\approx 30\text{--}40 \text{ нм}$. Наименьшей электрохимической ёмкостью обладали образцы оливина с уменьшенными параметрами кристаллической решетки ($a \approx 10.31 \text{ \AA}$; $b \approx 5.98 \text{ \AA}$; $c \approx 4.66 \text{ \AA}$). Можно предположить, что именно параметр a , задающий расстояние между литиевыми слоями в направлении кристаллографической оси x , во многом определяет и электрохимические свойства материала.

На рис. 5–7 показан типичный результат гальваностатического циклирования LiFePO_4 -электродов. Циклирование при меняющихся температурах демонстрирует небольшое и плавное увеличение интеркаляционной ёмкости при ступенчатом увеличении температуры, и обратный ход – при снижении температуры (рис. 7). Такое поведение вполне объяснимо и связано с аррениусовской температурной зависимостью коэффициента диффузии потенциалопределяющих частиц – ионов Li^+ .

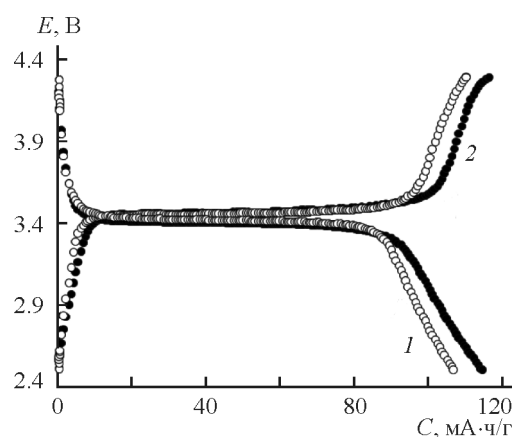


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые для электродов $\text{LiNi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4/\text{C}$ в режиме $0.1C$ в интервале потенциалов $2.5\text{--}4.3 \text{ В}$. Источник углерода: 1 – сахароза, 2 – лимонная кислота

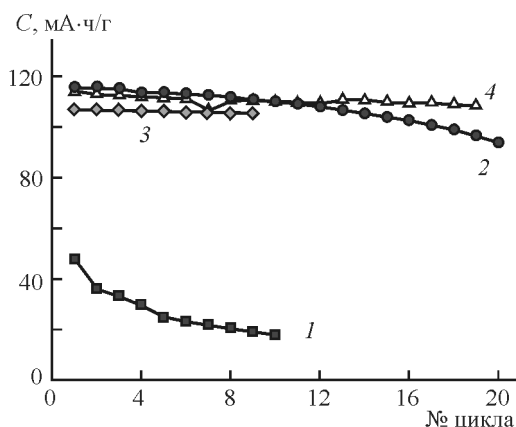


Рис. 6. Динамика разрядной ёмкости электродов на основе $\text{LiNi}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$: 1 – без углеродного покрытия, 2–4 – с углеродным покрытием, 3 – с таблетированием. Источник углерода: сахароза (2, 3) и лимонная кислота (4). Для пересчёта удельной ёмкости на 1 г электродного материала необходимо использовать множитель 1.15

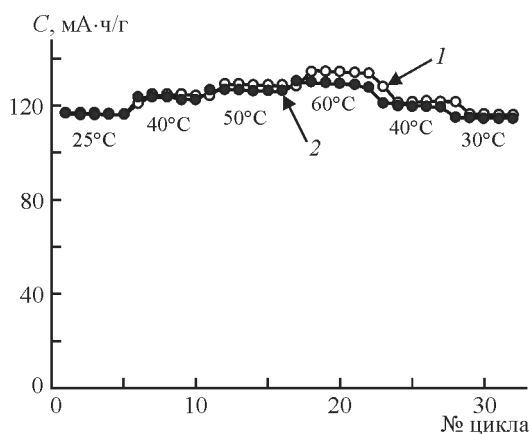


Рис. 7. Изменение зарядной (кривая 1) и разрядной (кривая 2) ёмкости LiFePO_4/C электрода при гальваностатическом циклировании в режиме 0.1С в интервале температур 25–60°C (для пересчёта удельной ёмкости на 1 г электродного материала необходимо использовать множитель 1.15)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы разработана методика синтеза литий-аккумулирующего углеродсодержащего электродного материала LiFePO_4/C . Основа синтеза – стехиометрическое смешение прекурсоров Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Fe_2O_3 ,

$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ с последующей механохимической активацией и термообработкой в инертной атмосфере. Проведена кристаллографическая характеристика и определены электрохимические характеристики материала при экстракции и обратном внедрении лития. Полученный катодный материал характеризуется следующими свойствами: орторомбический трифилит, структурно относящийся к группе оливинов; кристаллическая структура с пространственной группой $Pnma$; размер наночастиц 25–50 нм; высокая фазовая однородность с минимальным количеством примеси Fe^{3+} ; удельная проводимость не менее $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; внешний вид – чёрный порошок с плотностью 3.6 г/см³; содержание углеродного покрытия до 6%; удельная разрядная ёмкость не менее 140 мА·ч/г при скорости циклирования 0.1С; высокая стабильность при длительном циклировании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00301).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурмистрова Н. А., Сычева В. О., Чуриков А. В., Иванничева И. А. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 4. С. 188–198.
2. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Sycheva V. O., Khasanova N. R., Antipov E. V. // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 2939–2950.
3. Чуриков А. В., Гамаюнова И. М., Сычева В. О. // Физические проблемы водородной энергетики : тез. докл. VI Рос. конф. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 188–189.
4. Сычева В. О., Гридина Н. А., Чуриков А. В., Ушаков А. В., Николаев А. В., Бурмистрова Н. А. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы XI Междунар. конф. Новочеркасск : Изд-во Южно-Рос. гос. техн. ун-та, 2010. С. 93–97.
5. Сычева В. О., Чуриков А. В., Гридина Н. А., Ушаков А. В. // Физические проблемы водородной энергетики : тез. докл. VI Рос. конф. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 214.
6. Романова В. О., Гридина Н. А., Чуриков А. В., Ушаков А. В., Розенков А. С. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики : сб. материалов VIII Междунар. конф. / под. ред. И. А. Казаринова. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. С. 373–376.
7. Ушаков А. В., Романова В. О., Чуриков А. В. // Физические проблемы водородной энергетики : тез. докл. VII Рос. конф. СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 158.
8. Belharouak I., Johnson C., Amine K. // Electrochem. Commun. 2005. Vol. 7. P. 983–988.