

УДК 544.65; 621.355.9

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СИСТЕМЫ
КРЕМНИЙ–АЛЮМИНИЙ–КИСЛОРОД ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА****Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, В. Н. Андреев, Д. Ю. Грызлов, А. А. Мироненко¹, А. С. Рудый¹,
В. Н. Гусев¹, В. В. Наумов¹***Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Россия**¹Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова, Россия*

E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.13 г.

Исследована структура и получены разрядные и зарядные характеристики тонкоплёночных электродов, полученных послойным магнетронным напылением кремния и алюминия в атмосфере с небольшими добавками кислорода. Показано, что такие электроды устойчиво циклируются с незначительной необратимой ёмкостью.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, аморфный кремний, система Si–Al–O, деградация, необратимая ёмкость.

Structure of thin-film electrodes manufactured by layer-by-layer magnetron sputtering of Si and Al in the environment with small oxygen additives has been studied. Charge-discharge behavior of these electrodes was studied as well. It is shown that such electrodes are able to stable cycling with marginal irreversible capacity.

Key words: lithium-ion battery, amorphous silicon, Si–Al–O system, degradation, irreversible capacity.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время удельная ёмкость отрицательных графитовых электродов коммерческих литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) достигла своего максимального значения, близкого к теоретической величине 372 мА·ч/г. Единственный путь увеличить время жизни аккумулятора — переход на новые активные материалы, обладающие гораздо большей удельной ёмкостью по внедрению лития, чем углеродные материалы. Наиболее перспективным (с точки зрения удельной ёмкости) можно считать кремний, теоретическая удельная ёмкость которого составляет 4200 мА·ч/г [1]. Известно, что кристаллический кремний не может быть использован в качестве материала отрицательного электрода, так как он разрушается при внедрении лития из-за увеличения объёма кристаллической ячейки [2-5].

Во многих работах (см., например, [6–11]) было убедительно показано, что тонкие плёнки аморфного кремния способны обратимо циклироваться без значительных потерь ёмкости. Толщина плёнок составляла от 50 до 300 нм. Дальнейшее увеличение толщины аморфного кремния приводит к ускорению деградации при циклировании, вызванному разрушением и частичным отслаиванием плёнок. В то же время для обеспечения конкуренции новых электродов с коммерческими необходимо, чтобы ёмкость в расчёте на площадь поверхности электрода была не меньше, чем 2 мА·ч/см². Такая ёмкость при удельной ёмкости материала 4200 мА·ч/г мо-

жет быть обеспечена при толщине его слоя не менее 2,26 мкм. При меньшем фактическом значении удельной ёмкости толщина слоя активного материала должна быть соответственно больше.

Стабильность плёнок при циклировании может быть увеличена за счёт применения композитных материалов, из которых наибольшую популярность приобрели композиты кремния с углеродом. Таким композитам посвящено множество работ, обзор которых можно найти в [1, 12]. Среди композиционных электродов особый интерес представляют электроды, активная часть которых состоит из множества очень тонких слоёв кремния и другого материала. Описаны слоистые электроды из композитов кремния и углерода [13, 14], кремния и серебра [15, 16], кремния и германия [17], кремния и железа [18].

В нашей предыдущей работе [19] исследованы тонкоплёночные электроды, состоящие из чередующихся слоёв кремния и окисленного кремния, состав которого условно был обозначен как SiO_x.

В литературе имеются указания на то, что тонкоплёночные электроды из сплава кремния с алюминием обладают повышенной стабильностью при циклировании, что частично объяснялось повышением проводимости таких плёнок по сравнению с чистым кремнием [20–25].

Настоящая работа посвящена исследованию электрохимических свойств электродов с тонкими плёнками системы Si–Al–O, изготовленных методом магнетронного напыления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды были приготовлены методом магнетронного напыления на установке «Оратория 22». Подложкой служила титановая фольга. Перед процессом напыления фольга обрабатывалась в течение 30 с при комнатной температуре в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:1:20 и промывалась в деионизованной воде. Композитная плёнка Si–O–Al наносилась с использованием одновременно двух мишеней – кремниевой и алюминиевой. Перед процессом нанесения плёнки подложка прогревалась до температуры 140 °С, а температура начала напыления составляла 70 °С, далее принудительный нагрев подложки не производился. Давление остаточных газов составляло $2.5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Рабочими газами являлись аргон и кислород. Во время напыления расход кислорода составлял $8 \text{ см}^3/\text{мин}$ при давлении $4.8 \cdot 10^{-5}$ Торр. Общее давление кислорода и аргона составляло $2 \cdot 10^{-3}$ Торр. Мощности магнетронного разряда поддерживались на уровне 420–480 Вт для кремниевой мишени и 200–210 Вт для алюминиевой мишени. Были приготовлены электроды с кремниевым композитом, условно обозначенные № 1 и № 2, несколько отличающиеся толщиной активного слоя и составом. Электрод № 1 изготавливался в виде 4-слойной структуры, в которой первый и третий слои, считая от подложки, были обогащены алюминием, а второй и четвёртый слои имели меньшее содержание алюминия. Электрод № 2 изготавливался в виде 24-слойной структуры, где слои, обогащённые алюминием, чередовались со слоями, обеднёнными алюминием. Обогащение плёнки алюминием достигалось совместным нанесением с двух мишеней кремниевой и алюминиевой, для обеднения плёнки алюминием алюминиевая мишень отключалась.

В качестве свидетелей для определения состава, толщины и морфологии поверхности и скола кремнийсодержащих плёнок использовались кремниевые пластины. Исследование толщины и морфологии поверхности и скола кремнийсодержащей композитной плёнки проводилось на кремниевых свидетелях на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения SUPRA 40. Состав плёнок определялся с помощью рентгеновской приставки INCA к этому микроскопу. Размер заготовки из титановой фольги составлял 63×90 мм. Напыление кремниевой плёнки производилось с двух сторон через маску с окном 60×60 мм. Центр маски совмещался с центром заготовки. Оставшиеся закрытыми маской края заготовки служат для приварки токоотводов при тестировании электродов. Вид кремний-

содержащего тонкоплёночного композита, напылённого через маску, представлен на рис. 1.

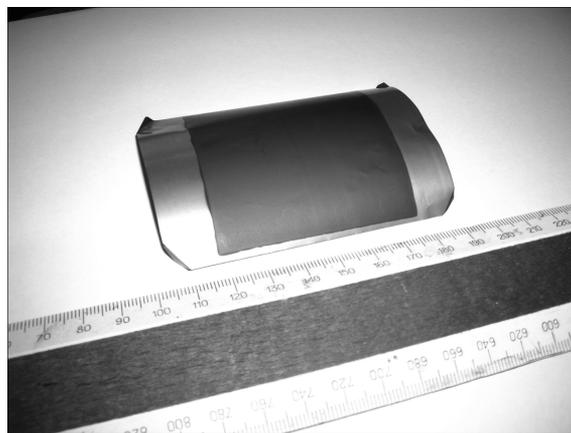


Рис. 1. Вид кремнийсодержащего тонкоплёночного композита, напылённого на обе стороны титановой фольги через маску

Электрохимические ячейки содержали рабочий электрод, два вспомогательных литиевых электрода и литиевый электрод сравнения. В качестве электролита использовали 1M LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–диметилкарбонат (1:1:1). Сборку ячеек проводили в перчаточном боксе с содержанием паров воды около 10 ppm. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен НПО «Уфим» (Москва, Россия). Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm. Циклирование электрохимических ячеек проводили с помощью компьютеризированного стенда для циклирования компании «Бустер» (г. Санкт-Петербург, Россия). Пределы циклирования составляли 0.01–2.0 В относительно литиевого электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным электронной микроскопии толщины кремнийсодержащего композита электрода № 1 составили 1879 нм и 2036 нм для лицевой и обратной стороны соответственно. Толщины кремнийсодержащего композита электрода № 2 составили 1893 нм и 1797 нм для лицевой и обратной стороны соответственно. Расчётные значения средней массы кремнийсодержащего композита на электродах № 1 и № 2 с учётом плотности композита ($2.1 \text{ г}/\text{см}^3$) составили $0.4095 \text{ мг}/\text{см}^2$ и $0.3875 \text{ мг}/\text{см}^2$ соответственно. В табл. 1 представлены составы композитов кремний–кислород–алюминий для электродов № 1 и № 2. Как видно из анализа таблицы, средние значения составов кремнийсодержащих композитов оказались практически одинаковы. Анализ состава композита с помощью рентгеновской приставки INCA проводится нормально к поверхности композитной

Таблица 1

Состав композитов электродов № 1 и № 2

Номер образца	Концентрация, ат. %				
	углерода	кислорода	алюминия	кремния	железа
№ 1 (лицевая сторона)	6.44	11.08	6.86	75.51	0.11
№ 1 (обратная сторона)	5.86	11.83	7.10	75.13	0.08
№ 2 (лицевая сторона)	6.82	12.70	6.57	73.83	0.09
№ 2 (обратная сторона)	5.08	11.11	6.48	77.24	0.08

плёнки на глубину порядка 1 мкм, что даёт среднее значение состава в слое толщиной до 1 мкм. Композиты № 1 и № 2 наносились одинаковое время — 72 минуты, при одной мощности и при одном времени нанесения с алюминиевой мишени — 12 минут, что даёт практически одинаковое среднее значение состава композитов. Наличие в составе композита углерода, возможно, связано с тем, что образцы после напыления до проведения анализа контактировали с атмосферой.

Разрешение композитной плёнки по составу проводилось с помощью картирования. При этом рентгеновской приставкой анализировалась узкая полоса по составу плёнки по сколу от кремниевой подложки до поверхности плёнки. Такой метод даёт возможность качественного распределения элементов по толщине плёнки. Точного количественного значения состава в каждой точке метод дать не

может ввиду достаточно большого диаметра пятна при сканировании, что несколько «смазывает» карту состава и не позволяет разрешать по составу слои менее 100–200 нм. На рис. 2 представлены результаты картирования состава лицевых сторон плёнок электродов № 1 и № 2.

На рис. 3 приведены электронные микрофотографии синтезированных композитов. На рис. 3, а и 3, б изображён поперечный срез композита № 1 при различных увеличениях, в то время как на рис. 3, в — вид сверху композита № 1. На рисунках 3, а и 3, б хорошо видно, что композит имеет слоистую структуру — на срезе хорошо просматриваются светлые полосы, которые представляют собой участки, обогащённые алюминием. Ширина таких участков составляет примерно 280 нм. Кроме того, сам композит имеет столбчатую структуру. Это хорошо видно на рис. 3, б и 3, в.

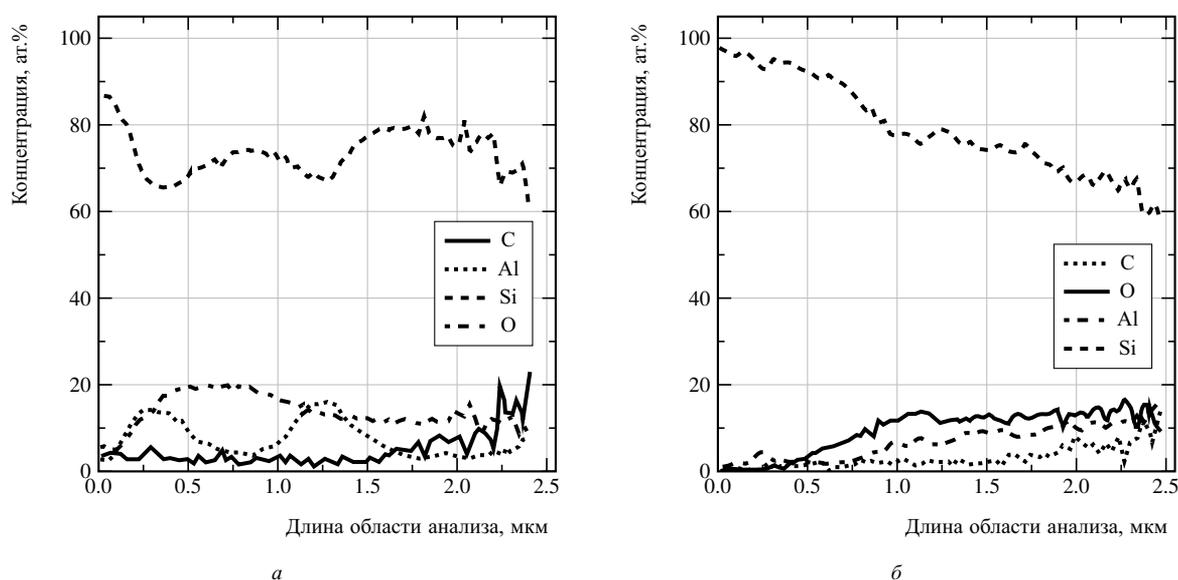


Рис. 2. Распределение кремния, кислорода алюминия и углерода по толщине для композитов № 1(а) и № 2 (б)

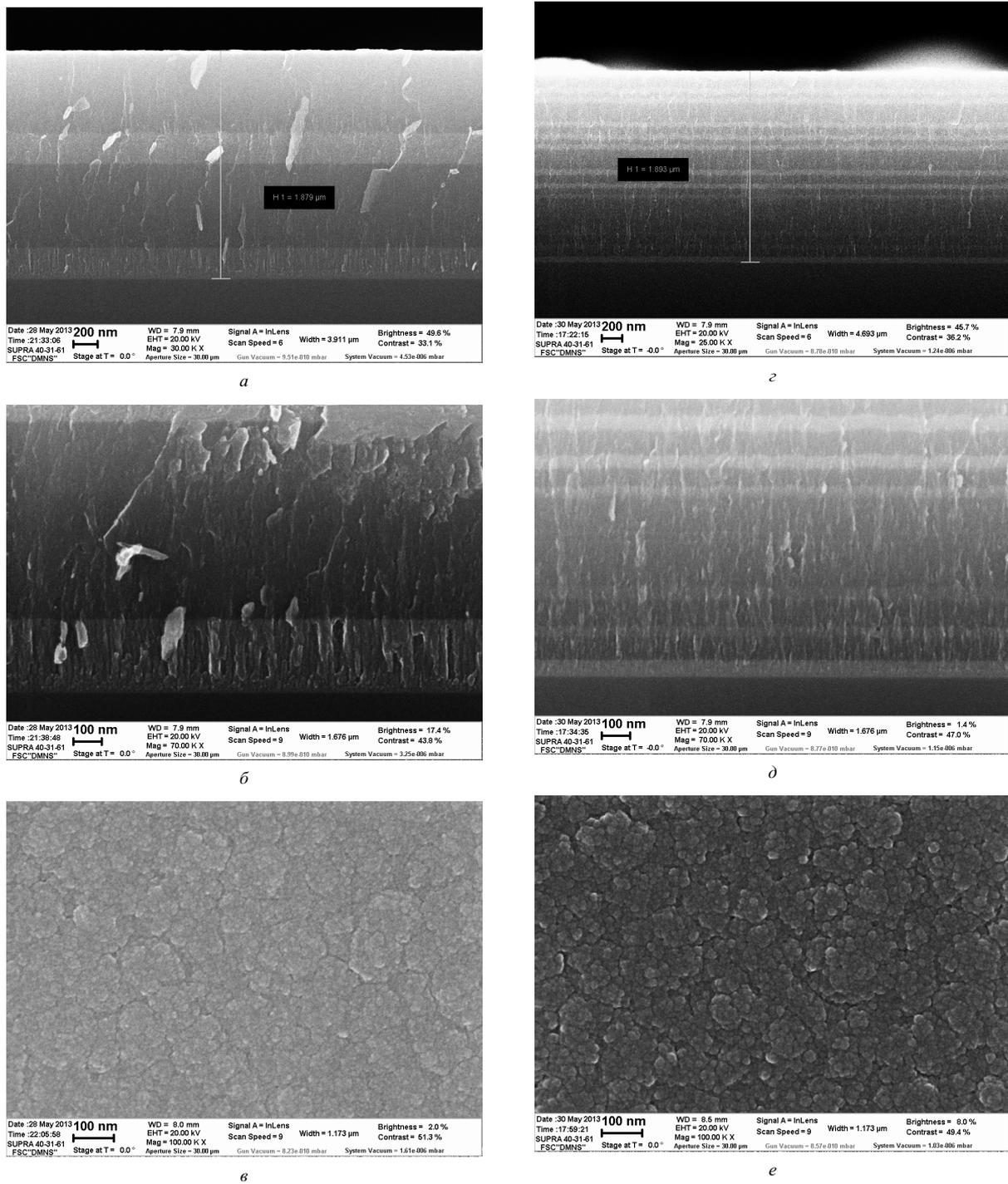


Рис. 3. Электронные изображения композита № 1 (а, б, в) и № 2 (г, д, е)

На рис. 3, г, д и е приведены электронные микрофотографии композита № 2. Основное различие в структуре композитов № 1 и № 2 заключается в том, что слои, обогащённые алюминием, для композита № 2 имеют меньшую толщину (около 50 нм) по сравнению с аналогичными слоями в композите № 1. Количество слоёв, обогащённых алюминием,

для композита № 1 составляло 2, а для композита № 2 — 12.

На рис. 4 приведены зарядно-разрядные кривые электродов № 1 и № 2. Как видно, форма зарядно-разрядных кривых обоих образцов аналогична форме зарядно-разрядных кривых аморфного кремния. При циклировании с плотностью тока

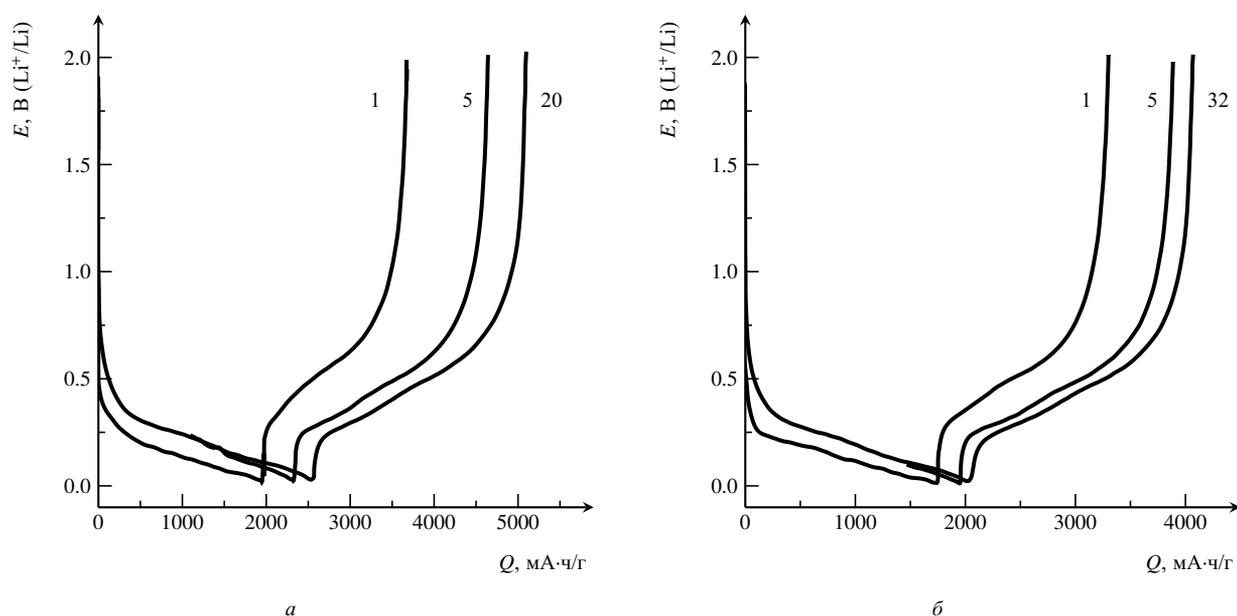


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые композита №1 (а) и №2 (б). Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода — 4.5 см² (двухстороннее напыление). Числа у кривых — номера циклов

120 мкА/см² средний потенциал при внедрении лития составил около 180 мВ, в то время как средний потенциал при экстракции лития составил около 0.5 В, что также характерно для электродов из аморфного кремния.

Необратимая ёмкость, рассчитываемая как разность катодного и анодного количеств электричества, на первом цикле составила 14.6 и 13.2% от обратимой ёмкости для композитов №1 и №2 соответственно. На следующих циклах необратимая ёмкость не превышала 1.5%. Столь малое значение необратимой ёмкости выгодно отличает композиты Si-Al-O от чистого кремния.

На рис. 5 представлено изменение разрядной (экстракция лития) ёмкости для обоих композитов при циклировании. Как видно из рисунка, обратимая ёмкость на первом цикле для композита №1 составила 1720 мА·ч/г. При дальнейшем циклировании обратимая ёмкость постепенно увеличивалась и к 8-му циклу достигла 2520 мА·ч/г. Рост ёмкости на этом начальном участке составил, таким образом, 48%. Дальнейшее циклирование композита №1 происходило без потери ёмкости, по крайней мере, в течение 20 циклов. Характер изменения обратимой ёмкости композита №2 качественно аналогичен характеру изменения обратимой ёмкости для композита №1; обратимая ёмкость на первом цикле составила около 1550 мА·ч/г и к одиннадцатому циклу возросла до 2000 мА·ч/г, т. е. на 29%. Увеличение обратимой ёмкости частично может быть объяснено постепенным восстановлением оксида кремния до

кремния и соответственно увеличением количества элементарного кремния. Если принять, что кислород в исходном композите существует в виде SiO, то рост ёмкости при полном восстановлении кислорода составил бы 19%.

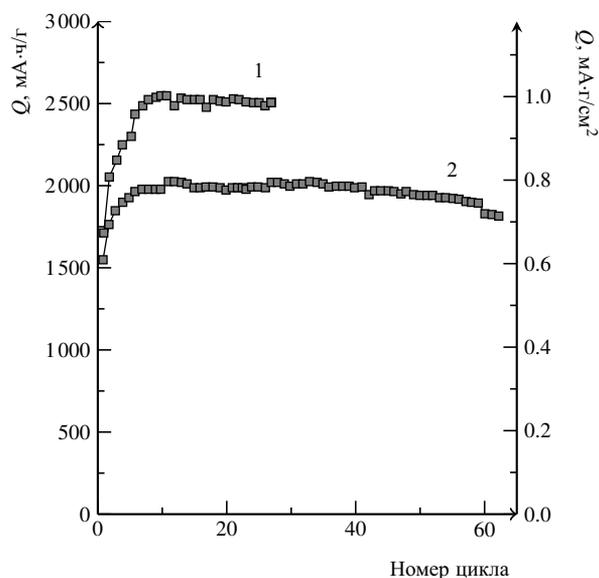


Рис. 5. Изменение разрядной ёмкости композитов №1 и №2. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода 4.5 см² (двухстороннее напыление)

Увеличение ёмкости кислородсодержащих кремниевых композитов на первых нескольких циклах отмечалось в литературе (например, [21, 26, 27]), хотя во многих случаях небольшое увеличение ёмкости регистрируется только на первых двух

циклах или не проявляется вовсе. Причины этого явления, как и вообще механизм функционирования кислородсодержащих кремниевых композитов, требуют отдельного исследования и обсуждения.

Как следует из табл. 1, усреднённое содержание кремния в композите №1 составляло 75.32%, а в композите №2 — 75.53%. Следовательно, теоретическая удельная ёмкость композита №1 и №2 была практически одинакова и составила около 3170 мА·ч/г. (При этом расчёте не учитывается возможное внедрение лития в алюминий и углерод). Таким образом, обратимая ёмкость обоих композитов на первом цикле оказалась существенно ниже теоретического значения. При циклировании обратимая ёмкость композита №1 увеличилась до 2520 мА·ч/г, что составило 79% от расчётного значения теоретической удельной ёмкости композита №1. В то же время обратимая ёмкость композита №2 увеличилась лишь до 1880 мА·ч/г, что составило около 60% от расчётного значения теоретической удельной ёмкости композита №2.

На рис. 6 показаны анодные (экстракция лития) кривые композитов №1 и №2, построенные в относительных координатах. Здесь по оси абсцисс откладывается не абсолютное значение заряда, а отношение заряда при текущем значении потенциала к ёмкости электрода на данном полуцикле [28]. Анализ кривых, приведённых на рис. 6, показывает, что на начальном этапе циклирования происходит уменьшение поляризации электродов. Особенно сильно это выражено на втором цикле. При дальней-

шем циклировании изменение поляризации не столь значительно. Уменьшение поляризации при циклировании может быть связано с уменьшением содержания оксида кремния вследствие его восстановления и увеличением электропроводности композита. Уменьшение поляризации за 5 циклов для композита №1 составило от 90 до 111 мВ в зависимости от степени литирования и для композита №2 — от 62 до 85 мВ (табл. 2).

После достижения (к 10–11-му циклам) максимального значения разрядной ёмкости начинается её снижение — деградация. Как видно из рис. 5, средняя скорость деградации для электрода №2 составляет 1.59 мА·ч/г за цикл, или около 0.08% за цикл, что примерно соответствует большинству литературных данных. Так, в уже цитированной работе [21] средняя скорость деградации за период от 50-го до 350-го циклов составила 0.066% за цикл. В нашей предыдущей работе [19] темп деградации составил примерно 0.67% за цикл на начальном участке (первые 30 циклов), а затем снизился до 0.07%.

Важной характеристикой электрода является его способность работать с разными, в том числе большими, токовыми нагрузками. На рис. 7 представлено изменение разрядной ёмкости электрода с композитом №1 при токовых нагрузках от 500 до 16 000 мкА, что соответствует режимам от C/6 до 5.33C. Видно, что повышение плотности тока на первых 10 циклах практически не приводит к снижению разрядной ёмкости, что является определённым артефактом и связано с компенсирующим влиянием

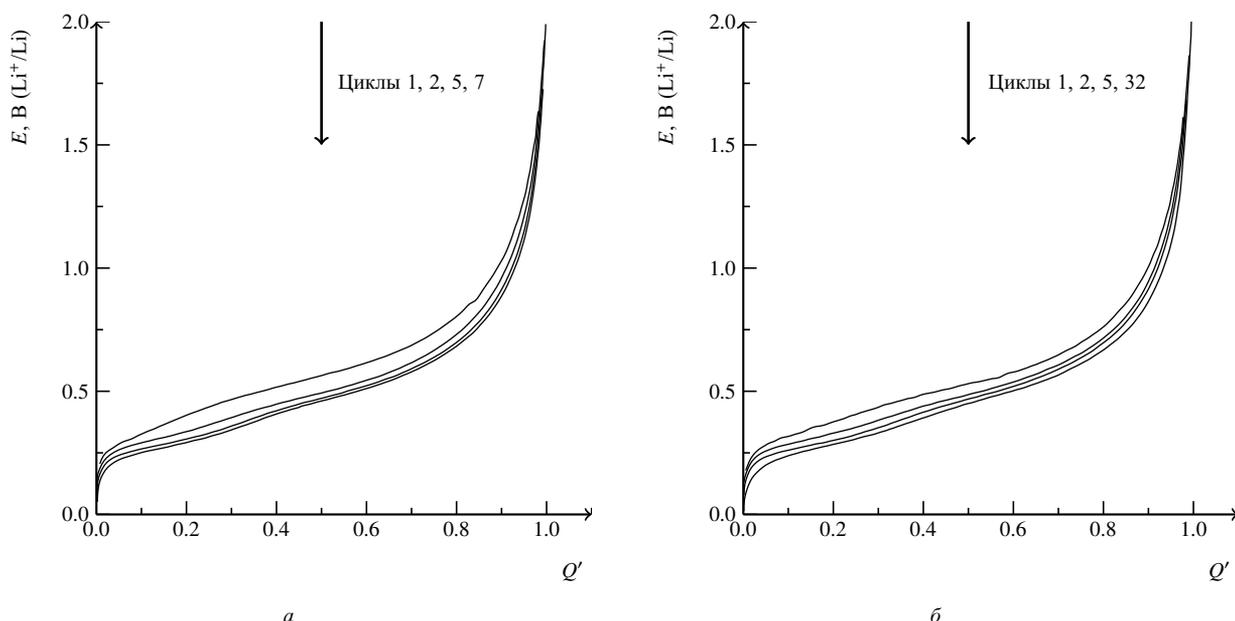


Рис. 6. Разрядные кривые композитов №1 (а) и №2 (б) в относительных координатах. Электролит LP-71. Ток 500 мкА. Площадь электрода 4.5 см² (двухстороннее напыление)

Таблица 2

Изменение поляризации композитов №1 и №2 при циклировании

Номер цикла	Потенциал					
	при $Q^*=0.25$		при $Q^*=0.5$		при $Q^*=0.75$	
	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
1	0.441	0.410	0.566	0.533	0.736	0.691
2	0.368	0.352	0.490	0.487	0.671	0.651
5	0.329	0.325	0.473	0.471	0.645	0.629

увеличения ёмкости при одной и той же плотности тока (см. рис. 5) и снижением ёмкости при увеличении нагрузки.

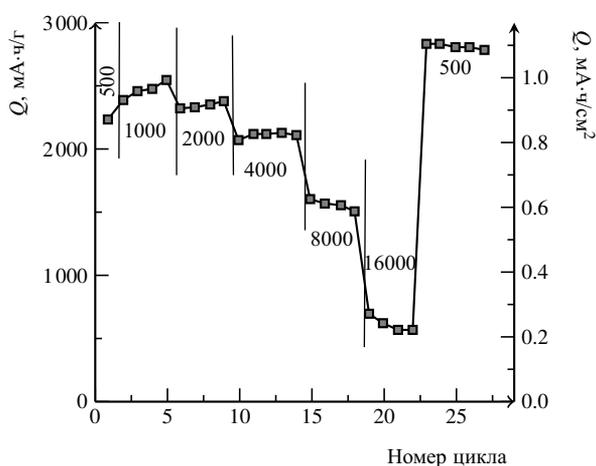


Рис. 7. Изменение разрядной ёмкости композита № 1. Токи в мкА указаны на рисунке. Электролит LP-71. Площадь электрода 4.5 см² (двухстороннее напыление)

Корректная зависимость обратимой ёмкости от плотности тока для таких композитов может быть получена при анализе характеристик после 10 цикла. Именно такая зависимость представлена на рис. 8, а для электрода с тонкоплёночным композитом № 1. Для сравнения на этом же рисунке приведены данные из [21] для электрода с плёнкой системы Si-Al с содержанием алюминия 18% толщиной 300 нм.

Для аккумуляторов с пористыми электродами, представляющими системы с распределёнными параметрами, обычно разрядная ёмкость Q снижается с ростом тока I в соответствии с известным уравнением Пейкертта:

$$Q = Q_0 / I^\alpha, \quad (1)$$

где Q_0 и α — константы, причём константа α часто не слишком отличается от 0.5. Уравнение Пейкертта справедливо при не очень малых токах, когда реальная ёмкость отличается от равновесного значения. Применимость такого уравнения к сплошным тонко-

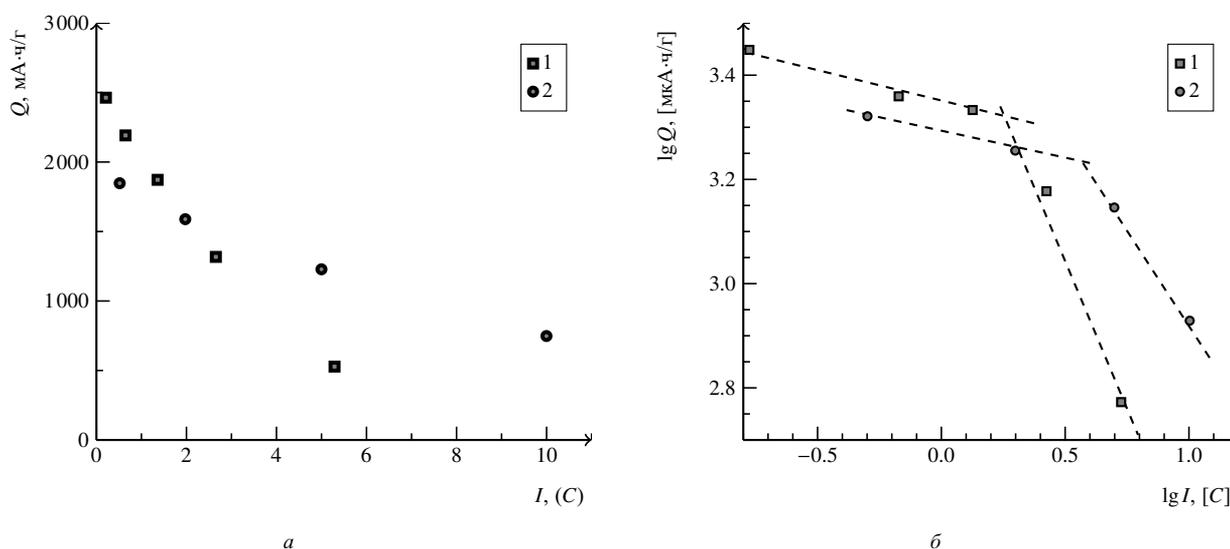


Рис. 8. Зависимость анодной ёмкости электрода с композитом № 1 от тока нагрузки: в единицах C (а), в логарифмических координатах (б) (I). 2 — по данным [21]

слоистым электродам не очевидна. На рис. 8, б зависимость разрядной ёмкости электрода с композитом №1 от тока разряда представлена в логарифмических координатах. Как видно, при токах меньше $2C$, ёмкость слабо уменьшается с ростом тока, что формально соответствует $\alpha = 0.11$. При более интенсивных разрядных нагрузках уравнение (1) соблюдается с завышенным значением $\alpha = 1.11$. Примерно такая же картина наблюдается для электрода, описанного в [21], но в этом случае переход от слабой зависимости ёмкости от тока к резкой зависимости происходит при более высоких токах, около $4C$, что может быть объяснено меньшей толщиной активного слоя электрода в этой работе. Можно было бы предполагать, что переход к крутой зависимости ёмкости тонкоплёночного электрода от плотности тока разряда i соответствует тому току, при котором толщина диффузионного слоя в гальваностатическом режиме становится равной толщине плёнки материала d :

$$i = nFcD/d \quad (2)$$

где n — число электронов, переносимых диффундирующей частицей, F — константа Фарадея, c — концентрация лития в начале разряда, D — коэффициент диффузии лития).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремнийсодержащие тонкоплёночные композиты на основе системы Si–O–Al, изготовленные методом магнетронного напыления, очень перспективны для замены традиционных графитовых анодов в литий-ионных аккумуляторах. Хорошую циклируемость и высокие удельные характеристики по внедрению лития композитных плёнок на основе системы Si–O–Al можно достичь за счёт правильного выбора состава и структуры композитов. Показано, что кремнийсодержащие композитные плёнки, имеющие в своём составе 70–80 ат. % кремния, 8–14 ат. % кислорода и 5–10 ат. % алюминия и изготовленные в виде слоистых структур, показывают устойчивое циклирование при обратимой ёмкости до 80% от её теоретического значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственный контракт № 14.516.11.0098), а также на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика микро- и наноструктур» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т. Л., Скундин А. М. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 362–368.

- Huggins R A // Solid State Ionics. 1998. Vol. 113–115. P. 57–67.
- Li H., Huang X., Chen L., Wu Z., Liang Y. // Electrochem. Solid State Lett. 1999. Vol. 2. P. 547–549.
- Bourderau S., Brousse T., Schleich D. M. // J. Power Sources. 1999. Vol. 81–82. P. 233–236.
- Lee S.-J., Lee J.-K., Chung S.-H., Lee H.-Y., Lee S.-M., Baik H.-K. // J. Power Sources. 2001. Vol. 97–98. P. 191–193.
- Netz A., Huggins R. A., Weppner W. // J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 95–100.
- Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T. // J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 591–596.
- Takamura T., Ohara S., Uehara M., Suzuki J., Sekine K. // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 96–100.
- Lee K.-L., Jung J.-Y., Lee S.-W., Moon H.-S., Park J.-W. // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 27–274.
- Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T. // J. Power Sources. 2004. Vol. 136. P. 303–306.
- Zhang Ye., Fu Z.-W., Qin Q.-Z. // Electrochem. Comm. 2004. Vol. 6. P. 484–491.
- Kasavajula U., Wang C., Appleby A. J. // J. Power Sources. 2007. Vol. 163. P. 1003–1039
- Розинская Ю. Е., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Брук М. А., Ключихина А. В., Козлова Н. В., Кальнов В. А., Логинов Б. А. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1852–1860.
- Розинская Ю. Е., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Брук М. А., Жихарев Е. Н., Кальнов В. А., Логинов Б. А. // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 11. С. 1289–1296.
- Pat. 6 828 063 US, Int. Cl. H01M 4/02 (20060101); H01M 4/66 (20060101); H01M 4/62 (20060101); H01M 4/38 (20060101); H01M 10/36 (20060101); H01M 10/40 (20060101); H01M 4/40 (20060101); H05K 1/16 (20060101); H01M 004/40; H01M 004/38. Anode thin film for lithium secondary battery / Park Y.-S., Baik H.-K., Lee S.-M., Oh J.-Y.; 09/987,939, filed 16.11.2001, date of patent 07.12.2004–4 p. 2 drawings.
- Pat. 7 316 867 US, Int. Cl. H01M 4/58 (20060101); C23C 14/00 (20060101); C23C 14/32 (20060101); H01M 10/32 (20060101); H01M 4/34 (20060101); H01M 4/54 (20060101) Method for manufacturing a multi-layered thin film for use as an anode in a lithium secondary battery / Park Y.-S., Oh J.-Y., Baik H.-K., Lee S.-M.; 10/997,882, filed 29.11.2004, date of patent 08.01.2008–6 p. 8 drawings.
- Hwang C.-M., Park J.-W. // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 6772–6780.
- Kim J.-B., Lim S.-H., Lee S.-M. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A455–A458.
- Бердников А. Е., Геращенко В. Н., Гусев В. Н., Кулова Т. Л., Метлицкая А. В., Мироненко А. А., Рудый А. С., Скундин А. М. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, № 7. С. 73–78.
- Fleischauer M. D., Obrovac M. N., Dahn J. R. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155. P. A851–A854.
- Chen L. B., Xie J. Y., Yu H. C., Wang T. H. // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 8149–8153.
- Fleischauer M. D., Obrovac M. N., Dahn J. R. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A1201–A1205
- Zhou W., Upreti Sh., Whittingham M. S. // Electrochem. Comm. 2011. Vol. 13. P. 158–161.
- Wang Ch., Appleby A. J., Little F. E. // J. Power Sources. 2001. Vol. 93. P. 174–185.
- Pat. 6 255 017 US, Int. Cl. H01M 4/02 (20060101); H01M 10/40 (20060101); H01M 10/36 (20060101); H01M 4/66 (20060101); H01M 4/38 (20060101); H01M 4/40 (20060101); H01M 004/58. Electrode material and compositions including same / Turner R. L. / 09/113,385, filed 10.07.1998, date of patent, 03.07.2001–6 p. 16 drawings.
- Lu Z., Zhang L., Liu X. // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 4304–4307
- Doh C.-H., Shin H.-M., Kim D.-H., Ha Y.-C., Jin B.-S., Kim H.-S., Moon S.-I., Veluchamy A. // Electrochem. Comm. 2008. Vol. 10. P. 233–237.
- Кулова Т. Л., Скундин А. М. // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178.