

УДК 541.135.27

НЕВОДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВМ. Ю. Чайка¹, В. В. Агупов¹, В. В. Беседин¹, В. С. Горшков¹,
А. В. Глотов¹, Д. Е. Силютин¹, Т. А. Кравченко²¹ОАО ВСКБ «Рикон», Воронеж, Россия²Воронежский государственный университет, Россия

E-mail: чайка@ricon.ru

Поступила в редакцию 24.03.11 г.

В работе выполнен синтез ионных жидкостей, содержащих анион тетрафторборной кислоты и четвертичный аммониевый катион, включающий один заместитель с простой эфирной группой. Измерена ионная проводимость 1М растворов синтезированных ионных жидкостей в ацетонитриле, которая составляет от 27 до 36 мСм/см, что позволяет использовать данные растворы в качестве рабочих электролитов в электрохимических конденсаторах. Установлено, что окно электрохимической стабильности исследованных ионных жидкостей составляет 3.6 ÷ 6.1 В и зависит от природы катиона.

Ключевые слова: ионная жидкость, ониевые соединения, неводный электролит, электрохимический конденсатор.

The research covers the synthesis of ionic liquids containing anions fluoroboric acid and quaternary ammonium cations with one ether group. The ionic conductivities of 1M solutions of the synthesized ionic liquids in acetonitrile were measured. They range from 27 to 36 mS/cm, which allows to use solutions as working electrolytes in electrochemical capacitors. It was found that the window of electrochemical stability of the investigated ionic liquids constitutes 3.6÷6.1 V and depends on cation structure.

Key words: ionic liquid, onium compounds, nonaqueous electrolyte, electrochemical capacitor.

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости негорючи, обладают хорошей проводимостью и ничтожно малым давлением насыщенных паров [1]. Нетоксичность обуславливает принадлежность ионных жидкостей к классу соединений, отвечающих современным экологическим требованиям, что позволяет использовать их для «зелёной» химии. В связи с этим представляется актуальным исследование неводных электролитов на основе ионных жидкостей для достижения максимальных значений удельных характеристик электрохимических конденсаторов [2]. Первые исследования в данной области проводились на ионных жидкостях с ароматическим катионом, например, тетрафторборате 1-этил-3-метилимидазолия, обладающим относительно низкой вязкостью и удовлетворительной ионной проводимостью [1]. Однако у ионных жидкостей с ароматическим катионом относительно низкий предел катодной стабильности, поэтому практическое применение весьма ограничено. В работе [3] установлено, что четвертичные аммониевые катионы с короткими группами у атома азота, среди которых хотя бы одна является метоксиэтильной, обладают повышенным интервалом напряжения разложения, по сравнению с ионными жидкостями с ароматическим катионом, в частности тетрафторборат N,N-диэтил-N-(2-метоксиэтил)-N-метиламмония (DEME-BF₄) [4].

Целью настоящей работы является синтез ионных жидкостей четвертичного аммониевого ряда, содержащих метокси- и бутокси-группу, и исследование вязкости, ионной проводимости и окна электрохимической стабильности электролитов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для органического синтеза использовались метилцеллозольв чда, пиридин ч, тионилхлорид имп., соляная кислота хч, диэтиловый эфир чда, хлорид кальция ч (прокаленный на воздухе при 350°C до постоянной массы), диэтиламин имп., этиленгликоль чда, гидроксид натрия хч, карбонат калия ч (прокалённый на воздухе при 350°C до постоянной массы), диметилсульфат имп. (перегнанный в вакууме при остаточном давлении 2 мм рт. ст.), борфтористоводородная кислота (40%), чда.

Для ионного обмена использовался гелевый сильноосновный анионообменник марки АВ-17-8, сорт высший. Для мембранного электролиза применялась мембрана гетерогенная ионообменная марка МК-40. Мембрана предварительно замачивалась в течение 16 ч в 2М растворе хлорида калия хч. Электролиз проводился в ячейке из полиметилметакрилата. Анод – спектрально чистый графит, катод – нержавеющая сталь. Для очистки продукта использовался уголь активный осветляющий порошкообразный ОУ-А, оксид алюминия безво-

дний чда. Синтезированные продукты высушивались под вакуумом (остаточное давление 0.1 мм рт. ст., 50°C) при интенсивном перемешивании для удаления воды и исключения её влияния на ионную проводимость.

Контроль полноты протекания реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии. В качестве хроматографических пластин были использованы ПТСХ-АФ-В. Проявитель – йод (чда).

Изучение структуры ионных жидкостей производилось путем снятия спектров ЯМР-1Н в дейтерохлороформе на спектрометре Bruker «Avance-400» при частоте 400.13 МГц для протонов при температуре 24°C. Внутренний стандарт – тетраметилсилан. В качестве реперного сигнала были использованы сигналы остаточных протонов растворителя.

Измерение кинематической вязкости осуществлялось в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона (содержание влаги < 5 ppm) при помощи вискозиметра капиллярного стеклянного ВПЖ-4 (капилляр $d = 1.12$ мм). Динамическая вязкость рассчитывалась следующим образом:

$$\eta = \rho \cdot \nu, \quad (1)$$

где η – динамическая вязкость, Пз (г/(см·с)); ρ – плотность, г/см³; ν – кинематическая вязкость, см²/с.

Электрохимические исследования выполнены в тefлоновой трёхэлектродной ячейке в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона (содержание влаги < 5 ppm). Рабочий и вспомогательный электроды были изготовлены из алюминия марки А99 $d = 6$ мм. Потенциал электрода измеряли относительно насыщенного Ag|AgNO₃ электрода. Электрохимические измерения проводились на потенциостате ИРС-Сомраст, подключённом к персональному компьютеру. Все эксперименты выполнены при температуре 20°C. Для приготовления электролита использовался ацетонитрил марки чда, дважды перегнанный над оксидом фосфора (V).

Измерения ионной проводимости осуществлялись в атмосфере сухого аргона (содержание влаги < 5 ppm) с помощью кондуктометра «Эксперт-002 (мод. 2-6п)» с датчиком УЭП-П-С (Inlab 710).

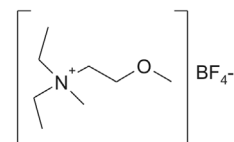
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Алифатические четвертичные аммониевые катионы небольшого размера, как правило, не образуют ионные жидкости. Однако при введении в катион электронодонорного заместителя (меток-

сиэтильного) положительный заряд на атоме азота ослабляется, что приводит к уменьшению электростатического взаимодействия катиона с анионом и резкому падению температуры замерзания (ниже нормальной). Также жидкими при комнатной температуре являются соли, состоящие из небольшого симметричного катиона (Et₄N⁺) и крупного асимметричного аниона (CF₃CONCF₃SO₂⁻) [5].

Синтез ониевого ионных жидкостей, содержащих алкоксиэтильную группу при четвертичном атоме азота, осуществлялся в 5 стадий, в соответствии с рис. 1 и рис. 2.

Синтез тетрафторобората N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил) аммония, структурная формула которого представлена ниже,



проводилась согласно методике, приведенной в [6].

В колбе, погружённой в лёдо-солевую баню ($t = -15^\circ\text{C}$), снабжённой механической мешалкой с затвором, охладили смесь 220 мл (211.2 г, 2.78 моль) метилцеллозольва и 187 мл (183.3 г, 2.32 моль) пиридина. Через обратный холодильник с насадкой Вюрца, закрытой хлоркальциевой трубкой (в качестве газоотвода), в колбу из капельной воронки прикапывали 167 мл (276.5 г, 2.32 моль) тионилхлорида в течение 5 ч так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 0°C. Затем сменили лёдо-солевую баню на водяную и нагревали при 70–80°C в течение 7 ч. Реактор остудили, после чего влили смесь 20 мл концентрированной хлороводородной кислоты и 100 мл воды, размешали. Продукт экстрагировали 100 мл эфира. Экстракт промыли равным объёмом 5% раствора карбоната натрия, высушили гранулированным хлоридом кальция. Продукт – 2-метоксиэтилхлорид ($t_{\text{кип}} = 90^\circ\text{C}$, $\rho = 1.035$ г/мл) – отогнали из колбы Фаворского на водяной бане. Выход составил 65%.

В работах [4, 6] реакция получения диэтил(2-метоксиэтил)амин производилась в условиях повышенного давления и температуры. Экспериментально было установлено, что продукт можно получить с удовлетворительным выходом в более мягких условиях, без применения аппаратов высокого давления, если реакцию проводить в полярном протонном растворителе, таком как многоатомный спирт.

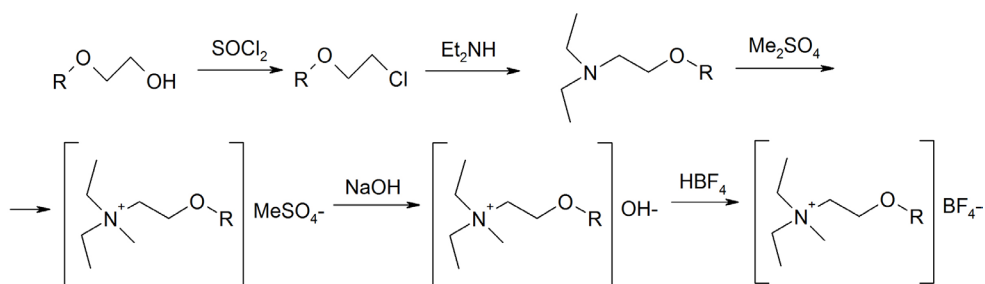


Рис. 1. Схема синтеза тетрафторбората N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония

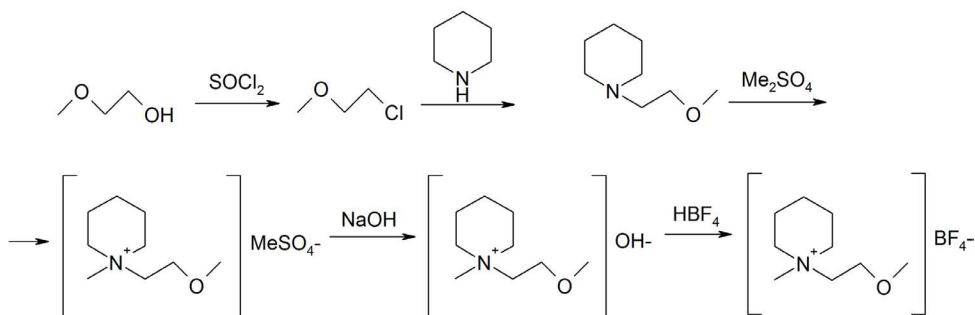


Рис. 2. Схема синтеза тетрафторбората N-метил-N-(2-метоксиэтил)пиперидиния

134 мл (138.7 г, 1.47 моль) 2-метоксиэтилхлорида в плоскодонной колбе смешали с 183 мл (129.4 г, 1.77 моль) диэтиламина и 122 мл (135.4 г, 2.18 моль) этиленгликоля. Смесь нагревали при 50 – 70°C с обратным холодильником в течение 16 ч. Реакционную смесь охладили, отделили верхний слой (непрореагировавший 2-метоксиэтилхлорид) с помощью делительной воронки. Прилили раствор 65 г (1.62 моль) гидроксида натрия в 300 мл воды, размешали. Органическую фазу отделили, высушили прокаленным карбонатом калия. Жидкость подвергли фракционной перегонке с 20 см дефлегматором, собирая фракцию 142 – 145 °С. Продукт – диэтил(2-метоксиэтил)амин ($t_{\text{кип}} = 142^\circ\text{C}$, $\rho = 0.84 \text{ г/мл}$) получен с выходом 65%.

К 102 мл (85 г, 0.65 моль) диэтил(2-метоксиэтил)амин в плоскодонной колбе, охлаждаемой льдом, при интенсивном перемешивании в токе сухого аргона прикапали 62 мл (81.9 г, 0.65 моль) диметилсульфата в течение 50 мин. По окончании прикапывания смесь перемешивали в ледяной бане еще 30 мин, затем без бани в течение 16 ч. Продукт – метилсульфат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония ($\rho = 1.12 \text{ г/мл}$) – получен с выходом 96%.

167 мл (187 г, 0.73 моль) метилсульфата N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония разбавили водой до 1 л. Раствор пропустили 2 раза через стеклянную колонку 900x30 мм, за-

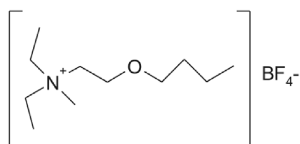
полненную анионообменником АВ-17-8 со скоростью 5 мл/мин. Между пропусканиями анионообменник регенерировали 1 л 1М раствора гидроксида натрия с последующей отмывкой 2.5 л воды. Собранный раствор подвергли электролизу по методике, аналогичной указанной в [7], в ячейке с катодным и анодным пространством, разделёнными ионообменной мембраной, при напряжении 7 В и плотности тока 12 А/дм². Раствор, собранный в катодном пространстве, нейтрализовали борфтористоводородной кислотой до pH = 5 и выпарили на роторном испарителе. Остаток, представляющий собой вязкую жидкость, собрали в количестве 74.2 мл (87.6 г, 0.4 моль) с выходом 55%.

Для очистки тетрафторбората N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил) аммония использовались методы, предложенные авторами работ [8, 9]. Продукт смешали с 10 г активного угля ОУ-А и интенсивно перемешали в течение 48 ч. После этого его разбавили ацетонитрилом и пропустили через колонну, заполненную оксидом алюминия, после чего ацетонитрил отогнали на роторном испарителе. Продукт подвергли вакуумированию при 50°C и интенсивном перемешивании в течение 48 ч для удаления остатков влаги.

Спектр ЯМР-1Н тетрафторбората N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония представлен на рис. 3. В сильном поле расположен триплет ($^3J = 7.27 \text{ Гц}$) при 1.16 м.д. интегральной ин-

тенсивностью 6, отвечающий трем протонам CH_3 -групп двух этильных заместителей. Синглетные сигналы при 2.93 м.д. и 3.17 м.д. интегральной интенсивностью по 3 каждый отвечают метильным группам при кватернизованном атоме азота и атоме кислорода соответственно. Квадруплет ($^3J = 7.27$ Гц) при 3.32 м.д. с интегральной интенсивностью 4 отвечает двум протонам CH_2 -групп двух этильных заместителей. Сигналы при 3.42 м.д. и 3.62 м.д. интегральной интенсивностью по 2 отвечают двум α - и двум β -протонам метоксиэтиленового фрагмента молекулы.

Синтез тетрафторбората N,N -диэтил- N -метил- N -(2-*n*-бутоксиэтил) аммония, структурная формула которого представлена ниже,



аналогичен синтезу тетрафторбората N,N -диэтил- N -метил- N -(2-метоксиэтил)аммония, за исключением того, что на первой стадии синтеза вместо метилцеллозоля используется *n*-бутилцеллозоль.

Спектр ЯМР-1H тетрафторбората N,N -диэтил- N -метил- N -(2-*n*-бутоксиэтил)аммония представлен на рис. 4.

В сильном поле расположен триплет ($^3J = 7.34$ Гц) при 0.53 м.д. интегральной интенсивностью 3, отвечающий терминальной CH_3 -группе бутоксильного заместителя. В более сильном поле расположены два сигнала, частично наложенные друг на друга (суммарная интегральная интенсивность 8): триплет ($^3J = 7.15$ Гц) при 0.99 м.д. интегральной интенсивностью 6, отвечающий трем протонам CH_3 -групп двух этильных заместителей и квадруплет ($^3J = 7.34$ Гц) при 0.94 м.д. интегральной интенсивностью 2, отвечающий двум протонам γ - CH_2 -группы бутоксильного заместителя. Сигнал сложной мультиплетности (триплет триплетов $^3J = 7.34$ и 6.48 Гц) при 1.15 м.д. отвечает двум β - CH_2 -протонам бутоксильного заместителя. Синглетный сигнал при 2.76 м.д. интегральной интенсивностью 3 отвечает метильной группе при кватернизованном атоме азота. Триплетный сигнал ($^3J = 6.48$ Гц) 3.08 м.д. интегральной интенсивностью 2 отвечает двум α - CH_2 -протонам бутоксильного заместителя. Квадруплетный сигнал ($^3J = 7.21$ Гц) при 3.16 м.д. с интегральной интенсивностью 4 отвечает двум протонам CH_2 -групп двух этильных заместителей. Сигналы при 3.26 и 3.46 м.д. интегральной интенсивностью по 2 отвечают двум α - и двум β -протонам метоксиэтиленового фрагмента молекулы.

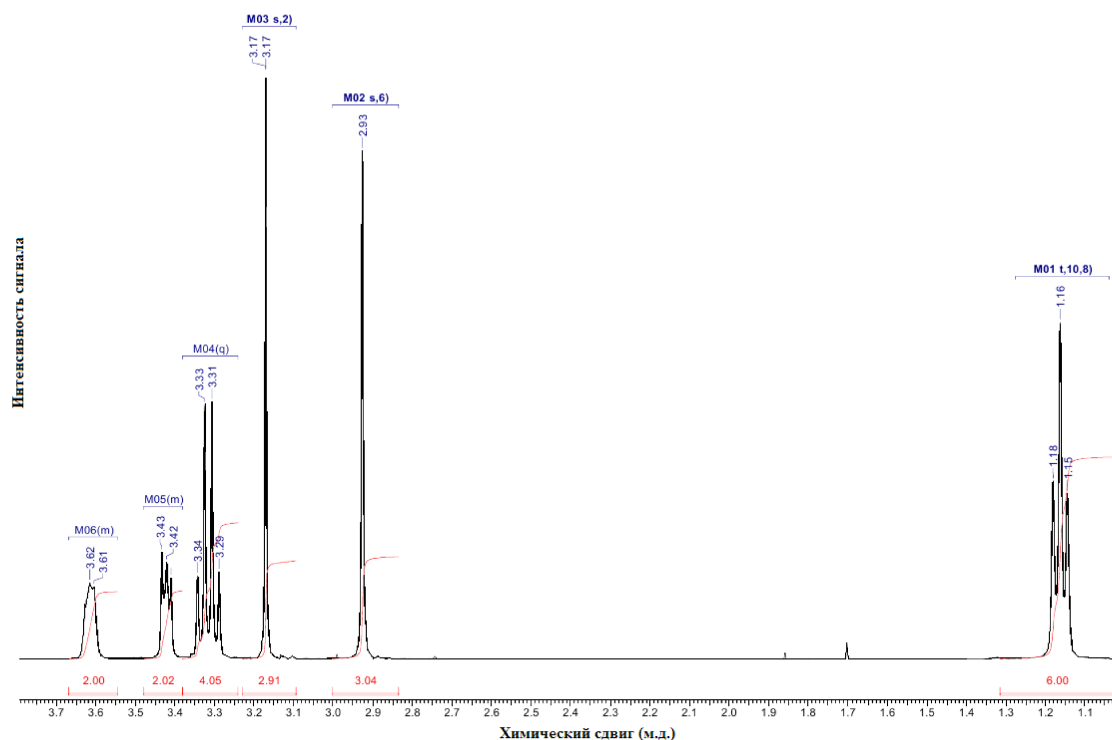


Рис.3. Спектр ЯМР-1H тетрафторбората N,N -диэтил- N -метил- N -(2-метоксиэтил)аммония

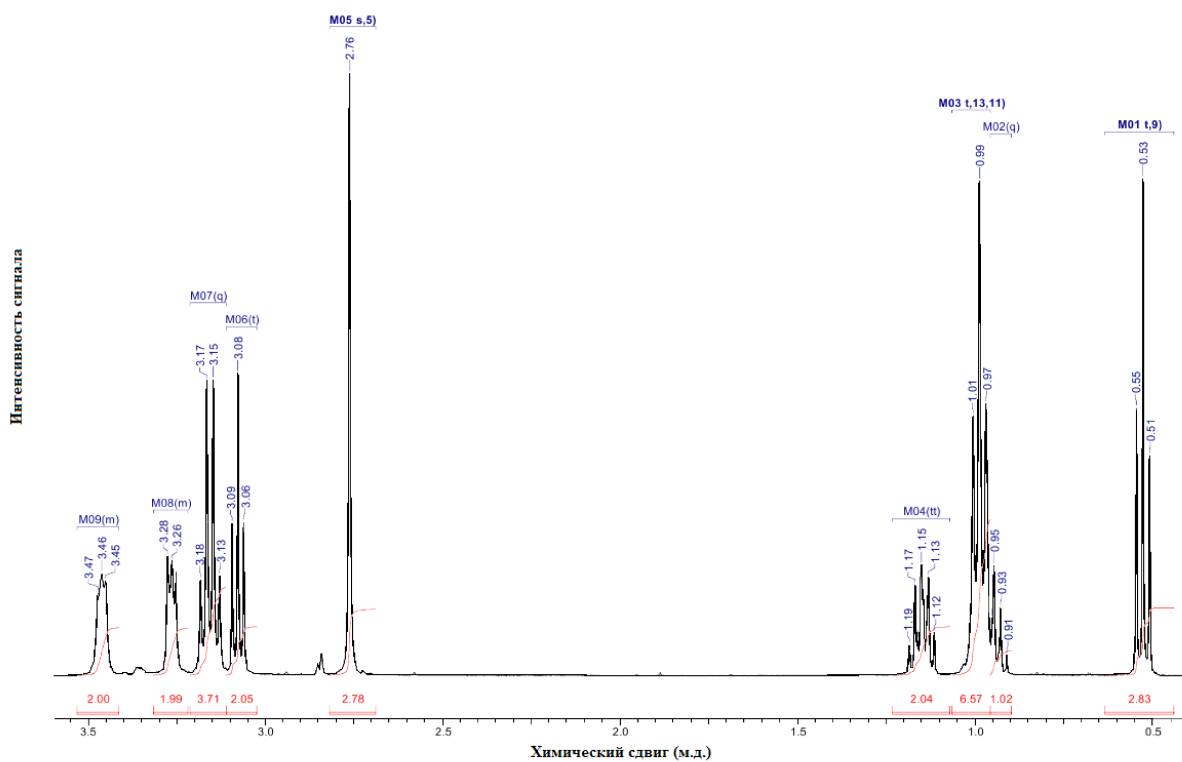


Рис.4. Спектр ЯМР-1H тетрафторбората N,N-диэтил-N-метил-N-(2-н-бутоксиэтил)аммония

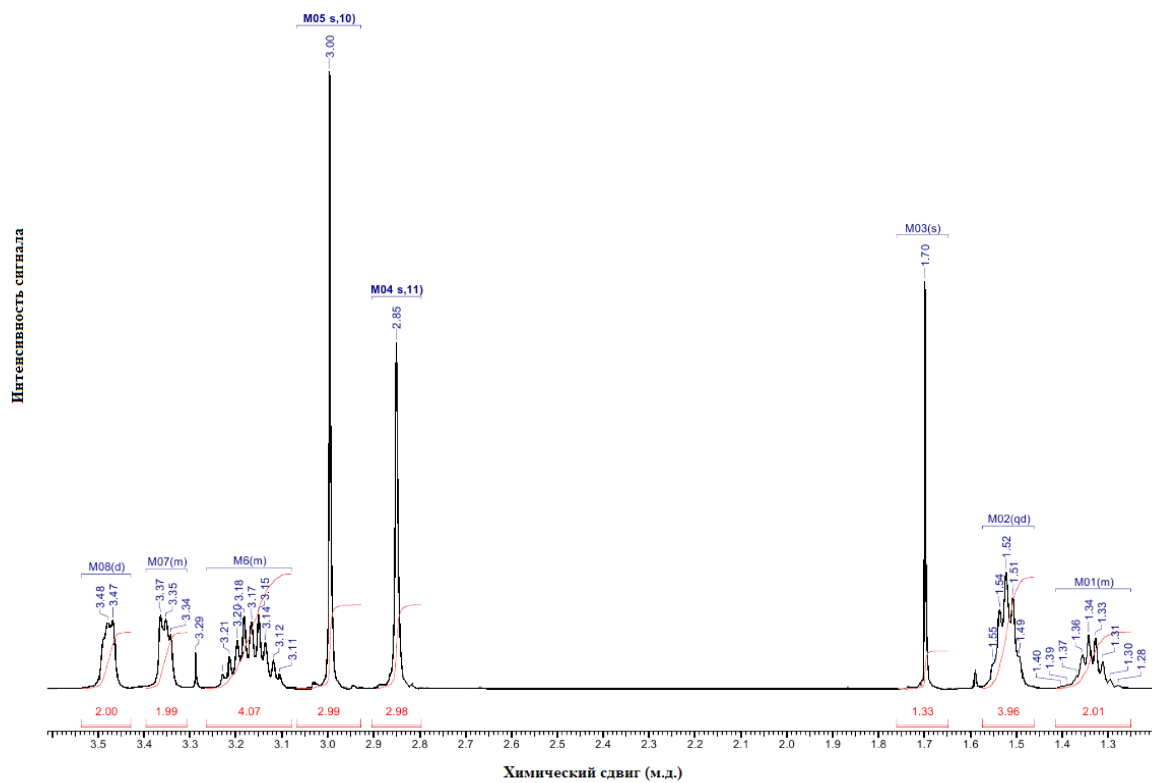
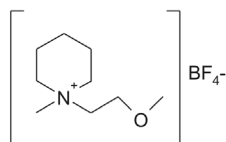


Рис.5. Спектр ЯМР-1H тетрафторбората N-метил-N-(2-метоксиэтил)пиперидиния

Синтез тетрафторобората N-метил-N-(2-метоксиэтил)пиперидиния, структурная формула которого представлена ниже,



аналогичен синтезу тетрафторобората N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония, за исключением того, что на второй стадии синтеза вместо диэтиламина используется пиперидин.

Спектр ЯМР-1H тетрафторобората N-метил-N-(2-метоксиэтил) пиперидиния представлен на рис. 5.

В сильном поле расположен мультиплет при 1.34 м.д. интегральной интенсивностью 2, отве-

чающий 2 γ -протонам пиперидиниевого цикла. Сигнал сложной мультиплетности (дублет квадруплетов, $^3J = 5.69$ и 5.44 Гц) при 1.52 м.д. интегральной интенсивности 4 отвечает сигналам четырех β -протонов пиперидиниевого цикла. Синглетные сигналы при 2.85 м.д. и 3.00 м.д. интегральной интенсивностью по 3 каждый отвечают метильным группам при кватернизованном атоме азота и атоме кислорода соответственно. Мультиплет при 3.15 м.д. с интегральной интенсивностью 4 отвечает четырем α -протонам пиперидиниевого цикла. Сигналы при 3.35 м.д. и 3.48 м.д. интегральной интенсивностью по 2 отвечают двум α - и двум β -протонам метоксиэтиленового фрагмента молекулы.

Ионная проводимость и вязкость синтезированных ионных жидкостей представлена в табл. 1.

Таблица 1

Проводимость и вязкость ионных жидкостей

Ионная жидкость	Проводимость при 20 °С, мСм/см	Вязкость при 20°С, Пз
Тetraфтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония	0.90	7.7
Тetraфтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-н-бутоксиэтил)аммония	0.19	27.8
Тetraфтороборат N-метил-N-(2-метоксиэтил)пиперидиния	0.09	76.3

Влияние вязкости η ионных жидкостей на их ионную проводимость (молярную Λ) наглядно иллюстрируется величиной $\Lambda\eta$ – произведением Вальдена. Авторами [6] показано, что значения $\Lambda\eta$ для органических ионных жидкостей, как правило, находятся в узком диапазоне значений $50 \pm 20 \cdot 10^{-7}$ Нс/Ом·моль, в то время как проводимость варьируется от 0.1 до 14 мСм/см.

Проводимость σ классического раствора электролита прямо пропорциональна числу носителей заряда N и обратно пропорциональна значению средней вязкости η :

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V \pi r \eta}, \quad (2)$$

где z – заряд носителя, e_0 – элементарный заряд, N – число носителей заряда, V – объем иона, r – эффективный радиус, η – средняя вязкость.

Однако строгое применение подобных расчетов для ионных жидкостей осложняется тем, что

в них возможно образование агрегатов разнозаряженных ионов, которые можно рассматривать как электронейтральные частицы. Такие частицы не являются носителями заряда, поэтому вычислить значение N не представляется возможным.

Ионная проводимость чистых ионных жидкостей незначительна для того, чтобы применять их в качестве рабочих электролитов электрохимических конденсаторов. Одним из путей повышения ионной проводимости является разбавление органическими растворителями. Разбавление ионных жидкостей приводит к повышению электропроводности, проходящей с повышением концентрации через максимум, определяемый свойствами растворителя. В общем случае введение растворителя позволяет увеличить электропроводность от 2 до 10 раз [10]. Проводимости 1М растворов синтезированных ионных жидкостей приведены в табл. 2.

Предельные потенциалы анодной E_{ox} и катодной E_{red} стабильности были измерены методом

циклической вольтамперметрии 1М растворов синтезированных ионных жидкостей в ацетонитриле. Результаты представлены на рис. 6. E_{red} и E_{ox} определялись как потенциалы, при которых поро-

говое значение плотности тока достигало 1 мА/см². Значение потенциалов анодной E_{ox} и катодной E_{red} стабильности растворов ионных жидкостей представлены в табл. 3.

Таблица 2
Проводимость и вязкость 1М растворов ионных жидкостей в ацетонитриле

Ионная жидкость	Проводимость 1М раствора в ацетонитриле при 20°C, мСм/см	Вязкость раствора при 20°C, Пз
Тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония	36.5	8.2·10 ⁻³
Тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-н-бутоксиэтил)аммония	27.1	9.6·10 ⁻³
Тетрафтороборат N-метил-N-(2-метоксиэтил)пиперидиния	29.0	9.4·10 ⁻³

Таблица 3
Значения потенциалов стабильности исследуемых ионных жидкостей

Ионная жидкость	Потенциал анодной стабильности E_{ox} , В	Потенциал катодной стабильности E_{red} , В	Окно электрохимической стабильности ΔE , В
Тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония	2.70	-3.43	6.13
Тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-н-бутоксиэтил)аммония	0.16	-3.47	3.63
Тетрафтороборат N-метил-N-(2-метоксиэтил)пиперидиния	-0.26	-3.38	3.64

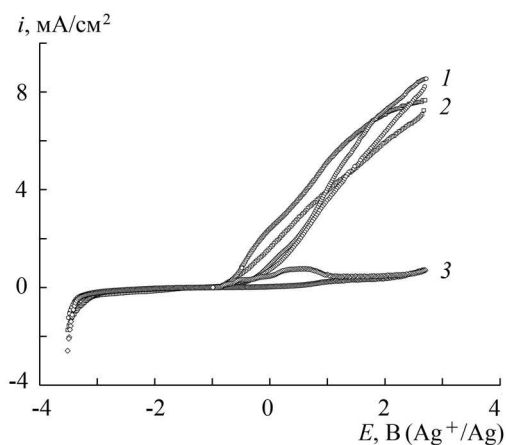


Рис. 6. Циклические вольт-амперные кривые на алюминиевом электроде в 1М растворе ионных жидкостей в ацетонитриле: 1 – тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-н-бутоксиэтил)аммония; 2 – тетрафтороборат N-метил-N-(2-метоксиэтил)пиперидиния; 3 – тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония. Скорость развёртки потенциала $v = 0.002$ В/с.

Из набора синтезированных ионных жидкостей наибольшим окном электрохимической стабильности на алюминиевом электроде обладает тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония, что связано со структурой

катиона. Тем не менее, рабочее напряжение у электрохимического конденсатора на основе неводного электролита с ионной жидкостью будет меньше окна стабильности электролита вследствие наличия углеродного материала, имеющего большое количество электроактивных функциональных групп на поверхности [11]. Кроме этого, максимальное рабочее напряжение снижается на 0.2–0.4 В при использовании карбонатных растворителей.

Возможными продуктами разложения тетрафтороборатсодержащих ионных жидкостей в смеси с ацетонитрилом при выходе напряжения за пределы окна согласно данным [12], являются третичные амины, алкены, фтороводород, фторид бора (III), ортоборная кислота, ацетамид, фторуксусные кислоты, метилизоцианид, оксид углерода (IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика синтеза ониевых ионных жидкостей, которые могут быть использованы в качестве неводных электролитов электрохимических конденсаторов. Установлено, что наибольшим окном электрохимической стабильности обладает тетрафтороборат N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yuyama K., Masuda G., Yoshida H., Sato T.* // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 162. P. 1401–1408.
2. *Измайлова М.Ю., Рычагов А.Ю., Денъциков К.К., Вольфович Ю.М., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 8. С. 1014–1015.
3. *Sato T., Masuda G., Takagi K.* // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 3603–3611.
4. Пат. 0094741 А1 US, C09K3/00. Ionic liquids, electrolyte salts for storage devices, electrolytic solution for storage device, electric double layer capacitor, and secondary battery.
5. Пат. 0031729 А1 US, H01M10/40, H01G9/035, H01G9/038. Ionic liquids, electrolyte salts for electrical storage devices, liquid electrolytes for electrical storage devices, electrical double-layer capacitors, and secondary batteries.
6. *Вейганд-Хильгетаг.* Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.
7. Пат. 3402115 US. Preparation of quaternary ammonium hydroxides by electro dialysis.
8. *Ionic Liquids in Synthesis* / ed. P. Wasserscheid, T. Welton. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. P. 17.
9. *Nockemann P., Binnemans K., Driesen K.* // *Chemical Physics Lett.* 2005. Vol. 415. P. 131–136.
10. *Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I.* // *Electrochim. Acta*. 2006. Vol. 51. P. 5567–5580.
11. *Lewandowski A., Galinski M.* // *NATO Science Series. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells*. 2006. Vol. 229, № 1. P. 73–83.
12. *Kurzweil P., Chwistek M.* // *Power Sources*. 2008. Vol. 176. P. 555–567.