

УДК 541.135

**В.Д.Присяжный, Н.И.Глоба, В.А.Сирош****СОСТАВ СОЛЬ-СОЛЬВАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И УДЕЛЬНАЯ ЕМКОСТЬ ПРИРОДНОГО ПИРИТА \***

Рассмотрена удельная емкость природного пирита и его обратимость в процессе циклирования в зависимости от состава соль-сольватных электролитов, включающих литиевую соль и апротонный растворитель класса линейных эфиров (глимов). Показано, что удельная электропроводность растворов и удельная емкость пирита зависят от природы аниона соли лития, ее концентрации и молекулярной массы глимового растворителя. Удельная емкость пирита уменьшается в ряду, в соответствии с которым степень диссоциации литиевой соли увеличивается. Повышению удельной емкости пирита способствует снижение концентрации соли лития и увеличение температуры в процессе заряда–разряда.

**ВВЕДЕНИЕ.** Высокие удельные характеристики пирита ( $\text{FeS}_2$ ) наряду с относительно низкой ценой и экологической безопасностью позволяют считать его одним из наиболее эффективных электродных материалов для литиевых источников тока [1–5]. Основное внимание при исследовании обратимого циклирования  $\text{FeS}_2$  направлено на определение зависимости между его удельной емкостью, ее стабильностью при циклировании и природой компонентов, входящих в состав электролита [6–8]. Состав электролитов, используемых в  $\text{FeS}_2$ -ячейках, включает апротонный растворитель или смесь растворителей с одной из известных литиевых солей: литий перхлорат ( $\text{LiClO}_4$ ), литий бис(трифторметан)сульфонимид ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ), литий фтороборат ( $\text{LiBF}_4$ ) или литий сульфонат трифторметан ( $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ). Концентрация соли в используемых электролитах, как правило, не превышает 1 М. Как показывает анализ литературных данных [6, 9, 10], природа аниона литиевой соли оказывает существенное влияние на значение удельной емкости  $\text{FeS}_2$  и определяет ее устойчивость в процессе циклирования. Несмотря на значительное количество опубликованных данных, наиболее устойчивые удельные характеристики при циклировании  $\text{FeS}_2$  были получены только в полимерных электролитах, работающих при температуре 120–140 °С [11–17]. Снижение удельной емкости  $\text{FeS}_2$  в процессе циклирования свя-

зывают с образованием продуктов, в частности сульфидов и полисульфидов лития, электрохимические и химические свойства которых определяются составом электролитов. Это существенно влияет не только на процесс разряда на первом цикле, но и в основном определяет способность  $\text{FeS}_2$  к дальнейшему циклированию.

Известно [18], что многие соли лития в смесях с глимовыми растворителями склонны к образованию соль-сольватных электролитов, в которых концентрация соли лития колеблется в интервале 0.33–0.5 мол. дол. Такие электролиты имеют относительно высокое значение удельной электропроводности, широкий интервал потенциалов электрохимической и термической стабильности [19]. В наших предыдущих работах [20] было показано, что характер процессов заряда–разряда электродных материалов в соль-сольватных электролитах существенно зависит от природы аниона литиевой соли и потенциала электродного материала.

В настоящей работе проанализировано влияние состава соль-сольватных электролитов, включающих литиевую соль и апротонный растворитель на основе линейных эфиров (глимы), на удельную емкость природного пирита при его циклировании в интервале температур 20–60 °С.

Поставленная задача обусловлена тем, что исследование электрохимического окисления–восстановления  $\text{FeS}_2$  были проведены в условиях ли-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины.

бо относительно высоких температур (120—140 °С) либо при комнатных температурах. Данные по циклированию FeS<sub>2</sub> в интервале 20—60 °С практически отсутствуют. Нет данных и по влиянию природы аниона литиевой соли на циклирование пирита в соль-сольватных электролитах, в которых практически весь растворитель участвует в сольватации катиона лития и аниона литиевой соли.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.** В исследованиях использовали FeS<sub>2</sub> с размером частиц менее 40 мкм. Кристаллы природного пирита измельчали в шаровой мельнице, а затем отбирали фракцию менее 40 мкм с помощью сит. Полученный порошок смешивали с ацетиленовой сажой и связующим Ф42Л в массовом соотношении компонентов 50:35:15 % мас.

Для электрохимических исследований использовали макеты элементов дисковой конструкции в габаритах 2016. Массы активного электродного материала в составе катода колебалась от 3.5 до 5 мг. В качестве анода применяли металлический литий.

Поскольку для соль-сольватных электролитов характерна достаточно высокая вязкость, катодную массу и сепаратор перед герметизацией пропитывали электролитом под вакуумом и сборку макетов осуществляли при температуре 50—60 °С. Для изготовления электролитов использовали соли лития LiBF<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (99.9 %, компания Aldrich) и LiClO<sub>4</sub> (Синбиаз). Соли сушили в вакууме при температуре 120 °С в течение 7–8 ч непосредственно перед их использованием. Перхлорат лития подвергали 2-кратной перекристаллизации из водного раствора, а затем сушили в вакууме в течение 20—24 ч при температуре 120 °С. Все соли хранили в герметичной таре в сухих боксах.

Для изготовления электролитов применяли апротонные растворители, относящиеся к классу линейных эфиров: 1,2-диметоксиэтан (МГ) компании Синбиаз (99.5 %); диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДГ) (99.5 %); диметиловый эфир полиэтиленгликоля с молекулярной массой 200 (ПЕГ) и диэтиловый эфир тетраэтиленгликоля (ТГ) (99 %) компании Aldrich.

Приготовление электролитов и их хранение осуществляли, используя сухие перчаточные боксы. Изготовленные макетные образцы элементов дисковой конструкции 2016 исследовали в

режиме гальваностатического циклирования на модулях УЗР-0,03-10 (Россия). Температуру в процессе исследований поддерживали с помощью хладотермостата (Украина).

Удельную электропроводность электролитов определяли в двухэлектродных ячейках с плоско-параллельными платиновыми электродами методом электродного импеданса (Импедансметр Z2000, Россия). Постоянную ячеек устанавливали, используя 0.1 н. раствор КСl.

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа Superprobe-733 (JEOL, Япония).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** Удельная электропроводность растворов электролитов при температуре 25 и 60 °С и значение удельной емкости FeS<sub>2</sub> при температуре 25 °С на первом цикле приведены в табл. 1. Представленные результаты отображают достаточно существенную зависимость между удельной емкостью FeS<sub>2</sub> (Q) и составом электролита. В электролитах состава ТГ—соль лития (LiAn) значение Q на первом цикле разряда снижается в ряду LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> < LiClO<sub>4</sub> < LiBF<sub>4</sub> < LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. При этом удельная электропроводность растворов ТГ—LiAn в представленном ряду солей возрастает, то есть увеличение удельной электропроводности электролита ведет к снижению удельной емкости пирита на первом цикле. Типичные разряд-заряд-

Т а б л и ц а 1  
Значения удельной электропроводности (σ) соль-сольватных электролитов и удельной емкости (Q) FeS<sub>2</sub> на первом цикле

Состав электролита	σ, мСм/см		Q, мАч/г
	25 °С	60 °С	25 °С
TG–LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.4 м.д.)	0.53	1.84	750
TG–LiClO <sub>4</sub> (0.4 м.д.)	0.77	3.35	706
TG–LiBF <sub>4</sub> (0.4 м.д.)	1.02	3.3	660
TG–LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.5 м.д.)	1.65	7.9	154
TG–LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.18 м.д.)	2.70	6.6	750
МГ–LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.33 м.д.)	3.08	10.1	780
ДГ–LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.2 м.д.)	7.52	14.83	750
ДГ–LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.44 м.)	0.43	2.42	20
ПЕГ–LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0.44 м.д.)	0.42	2.25	20
ДГ–LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (0.33 м.д.)	1.74	3.57	620

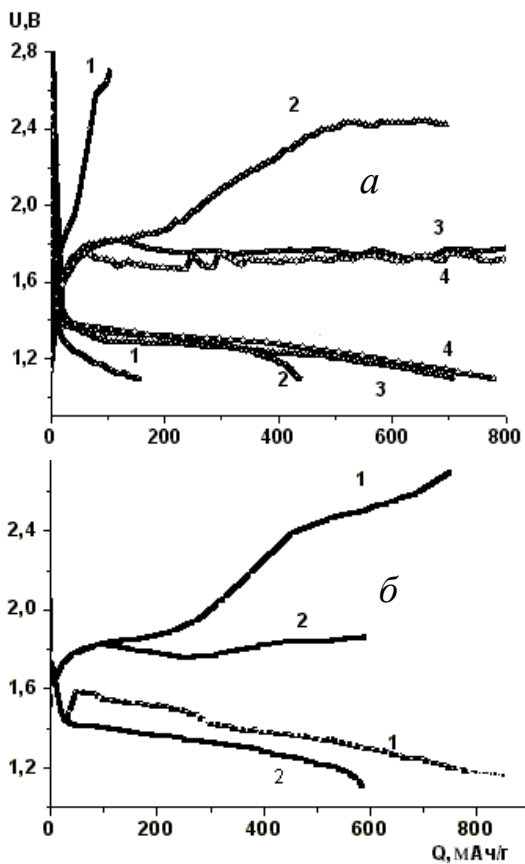


Рис. 1. Кривые первого цикла разряда-заряда  $\text{FeS}_2$ . Состав электролитов: *a* — 1 — ТГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.5 м.д.); 2 — ТГ— $\text{LiClO}_4$  (0.4 м.д.); 3 — ТГ— $\text{LiBF}_4$  (0.4 м.д.); 4 — ТГ— $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (0.4 м.д.),  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $i = 100$   $\text{мкА/см}^2$ ; *б* — 1 — ДГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.44 м.д.),  $t = 60^\circ\text{C}$ ,  $i = 200$   $\text{мкА/см}^2$ ; 2 — ТГ— $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (0.33 м.д.),  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $i = 100$   $\text{мкА/см}^2$ .

ные кривые, полученные в растворах ТГ— $\text{LiAn}$  в зависимости от природы аниона литиевой соли при температуре  $25^\circ\text{C}$ , показаны на рис. 1, *a*. Как следует из представленных зависимостей, во всех исследуемых электролитах, кроме электролита, в состав которого входит соль  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , зарядная кривая характеризуется “зависанием” напряжения, когда его значение достигает примерно 1.7—1.8 В. В результате емкость заряда существенно превышает емкость разряда. Это приводит к достаточно быстрому снижению  $Q$  при циклировании.

Исследования, проведенные в электролитах, включающих смеси диглима и соли  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  или  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , также показали, что удель-

ная емкость пирита существенно зависит от природы литиевой соли (рис. 1, *б*). Удельная емкость  $\text{FeS}_2$  в электролите ДГ— $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (0.33 м.д.) составила примерно 600  $\text{мАч/г}$  (на первом цикле). В электролите ДГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.44 м.д.) значение удельной емкости не превышало 10—20  $\text{мАч/г}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры до  $60^\circ\text{C}$  привело к росту  $Q$  до 800  $\text{мАч/г}$  (рис. 2, *a*). При заряде  $\text{FeS}_2$  в электролите ДГ— $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  (0.33 м.д.) наблюдалось “зависание” напряжения на зарядной площадке, соответствующей напряжению 1.7—1.8 В. В результате это приводило к достаточно быстрому снижению удельной емкости на следующих циклах, что аналогично данным, полученным в электролитах на основе тетраглима.

По данным авторов работ [2, 3], на первом

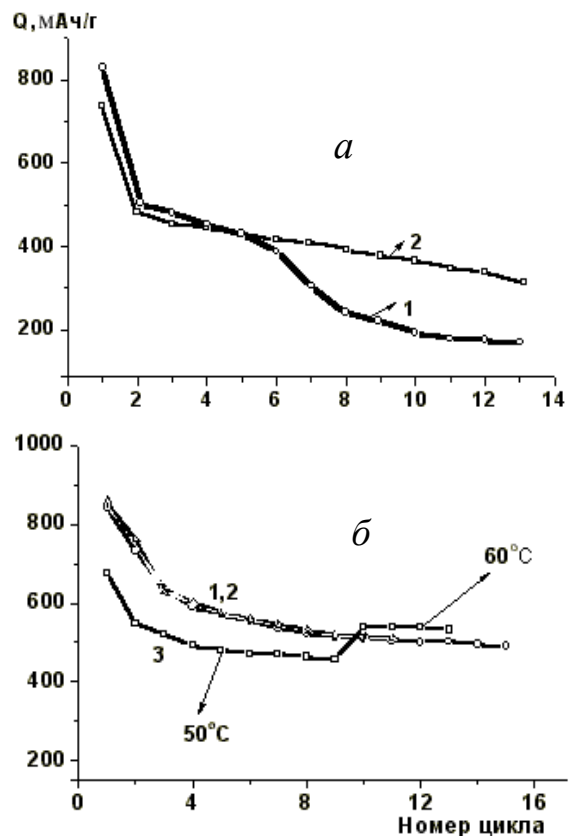
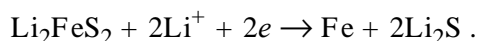
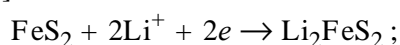


Рис. 2. Зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от номера цикла. Состав электролитов: *a* — 1 — ДГ— $\text{LiImid}$  (0.2 м.д.); 2 — ТГ— $\text{LiImid}$  (0.18 м.д.),  $t = 25^\circ\text{C}$ ; *б* — 1 — ДГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.44 м.д.); 2 — ПЭГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.44 м.д.); 3 — ТГ— $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.5 м.д.),  $t = 60^\circ\text{C}$ ,  $i = 200$   $\text{мкА/см}^2$ .

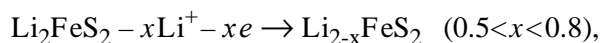
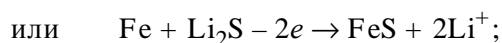
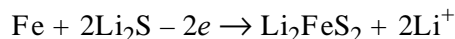
цикле разряда пирита происходят его как структурные, так и химические изменения и  $\text{FeS}_2$  дефекто перестает существовать. В результате электрохимические процессы, протекающие при циклировании, в основном связаны с электрохимическими превращениями  $\text{Li}_2\text{S}$  как одного из продуктов, образующихся при разряде.

Исходя из известных данных, приведенных в литературных источниках, процесс разряда пирита протекает в соответствии с реакциями, которые представлены следующими уравнениями [21, 22]:



В соответствии с этими реакциями продуктами разряда с участием 4 электронов являются  $\text{Li}_2\text{S}$  и  $\text{Fe}$ .

При заряде не происходит образования исходных соединений со структурой пирита, и для процесса заряда предложены следующие основные уравнения реакций:

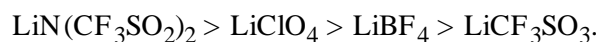


В качестве промежуточного продукта на первой зарядной площадке (при напряжении заряда примерно 1.7—1.8 В образуется  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ , наличие которого подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии [13, 23—25]. Для  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$  характерна склонность к реакции диспропорционирования, в результате которой образуются  $\text{Li}_2\text{S}$  и  $\text{FeS}$ . Дальнейший заряд сопровождается образованием различных форм полисульфидов и элементарной серы [13, 21]. Этим процессам отвечают площадки с напряжением 2.1—2.4 В и их характер близок к тем, которые свойственны серному электроду [26].

Исходя из представленных механизмов разряда и заряда, можно заключить, что в обеспечении эффективного циклирования существенную роль играют электрохимические превращения с участием сульфидов или полисульфидов. Наличие этих соединений способно изменять как сво-

йства приэлектродного слоя электролита, так состав и структуру электрода. Поэтому они во многом определяют дальнейшую электрохимическую активность  $\text{FeS}_2$ , так как процессы электрохимического окисления—восстановления происходят непосредственно с их участием.

Природа аниона литиевой соли может существенно влиять как на процесс образования, так и на растворимость полисульфидов лития. Это связано с тем, что процесс ассоциации  $\text{Li}_2\text{S}$  определяется не только природой апротонного растворителя, но и наличием в электролите соли, обеспечивающей электропроводность электролитов, ее концентрацией и степенью диссоциации [27—29]. В соответствии с данными работы [18] по степени диссоциации соли лития располагаются в следующем ряду:



Примерно в такой же последовательности увеличивается значение удельной емкости пирита, полученное нами на первом цикле разряда, то есть чем ниже константа диссоциации литиевой соли, тем выше удельная емкость пирита (табл. 1).

Влияние природы литиевой соли на физико-химические свойства продуктов заряда—разряда становится еще более очевидным в соль-сольватных электролитах.

Зависимость удельной емкости пирита от концентрации соли  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ( $\text{LiImid}$ ) определена нами в растворах на основе тетраглима и диглима. Уменьшение концентрации  $\text{LiImid}$  в составе электролитов ТГ— $\text{LiImid}$  с 0.5 до 0.18 м.д. и ДГ— $\text{LiImid}$  с 0.44 до 0.2 м.д. приводит к существенному росту удельной емкости (рис. 2, а). Однако если в соль-сольватных электролитах (ТГ— $\text{LiImid}$  с 0.5 м.д. соли и ДГ— $\text{LiImid}$  с 0.44 м.д. соли) удельная емкость при температуре 60 °С в процессе циклирования изменяется незначительно (рис. 2, б), то в растворе ДГ— $\text{LiImid}$  с 0.2 м.д. соли удельная емкость существенно снижается уже после 5—6 циклов (рис. 2, а). Зависимости удельной емкости от температуры в процессе заряда—разряда показаны на рис. 3.

Методом электронной микроскопии и электронного микроанализа были определены изменения, происходящие с электродными массами после циклирования в электролитах, содержащих ДГ— $\text{LiImid}$  (0.2 м.д.) и ДГ— $\text{LiImid}$  (0.44

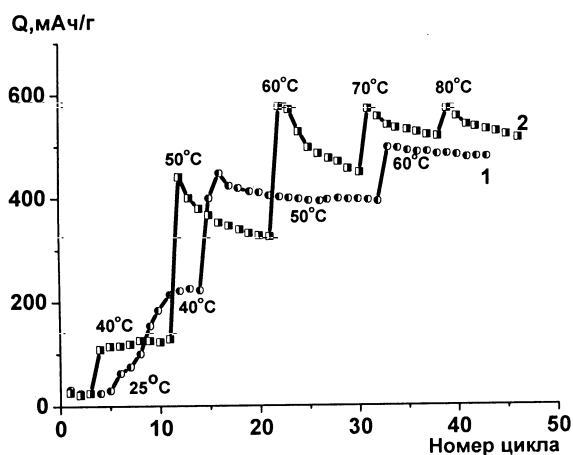


Рис. 3. Зависимость удельной емкости  $\text{FeS}_2$  от номера цикла и изменения температуры. Составы электролитов: 1 – ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.44 м.д.); 2 – ПЭГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.44 м.д.); 3 – ТГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.5 м.д.);  $i = 200 \text{ мкА/см}^2$ .

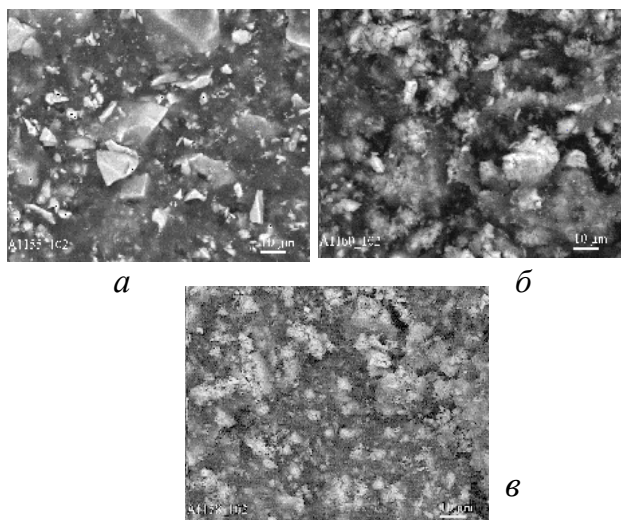


Рис. 4. ТЭМ-спектроскопия электродов, включающих 80 % природного пирита, нанесенного на медную фольгу: а — до циклирования; б — после циклирования в электролите состава ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.44 м.д.); в — после циклирования в электролите состава ДГ– $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (0.2 м.д.);  $t = 60^\circ\text{C}$ ,  $i = 200 \text{ мкА/см}^2$ .

м.д.). На рис. 4 показаны изменения, которые происходят на электродной поверхности в процессе циклирования электродов, содержащих в составе электродной массы 80 % природного пирита, нанесенного на медную фольгу.

Данные электронной микроскопии (рис. 4, а), полученные на электродах с исходным пири-

том, показывают наличие относительно больших по размеру частиц пирита, окруженных мелкодисперсными частицами сажи, используемой в качестве электропроводной добавки. После циклирования внешний вид электродов существенно изменяется. Они содержат мелкодисперсное железо, количество которого зависит от концентрации соли в составе электролита (рис. 4, б и в).

Существующие отличия в характере процессов циклирования также подтверждаются относительно небольшими изменениями в значениях пиков, отвечающих железу и сере, которые определены на основании электронного микроанализа (табл. 2). В соответствии с данными таблицы соотношение пиков железа и серы в исходном электроде составляет 2.32, что близко к их теоретическому соотношению в соединении  $\text{FeS}_2$ .

Т а б л и ц а 2

Данные рентгенофлуоресцентного анализа  $\text{FeS}_2$  электродов до и после циклирования

Условия циклирования	Интенсивность пика		Fe : S
	Fe	S	
Исходный пирит	2498	1076	2.32
ДГ–LiImid (0.44 м.д.) *	1999	472	4.23
ДГ–LiImid (0.2 м.д.) *	1440	212	5.38

\* После 8 циклов заряда–разряда в указанном электролите.

Это соотношение существенно повышается для электродов, участвующих в циклировании. В электролите ДГ–LiImid (0.44 м.д.) оно равно 4.23, а в электролите ДГ–LiImid (0.2 м.д.) выше и составляет 5.38. Рост соотношения железо : сера свидетельствует о существенном изменении состава исходного электрода и, в частности, об уменьшении содержания серы.

Заряд–разрядные кривые, полученные для этих электродов, представлены на рис. 5, а. В электролите ДГ–LiImid (0.2 м.д.) характер разрядных кривых при циклировании существенно изменяется (рис. 5, б). Величина площадок разрядного напряжения, а, следовательно, и величина разрядной емкости существенно уменьшается и составляет на 8 цикле 120 мАч/г. При аналогичных условиях циклирования характер кривых заряда–разряда в электролите ДГ–LiImid (0.44 м.д.) изменяется незначительно. Это согла-

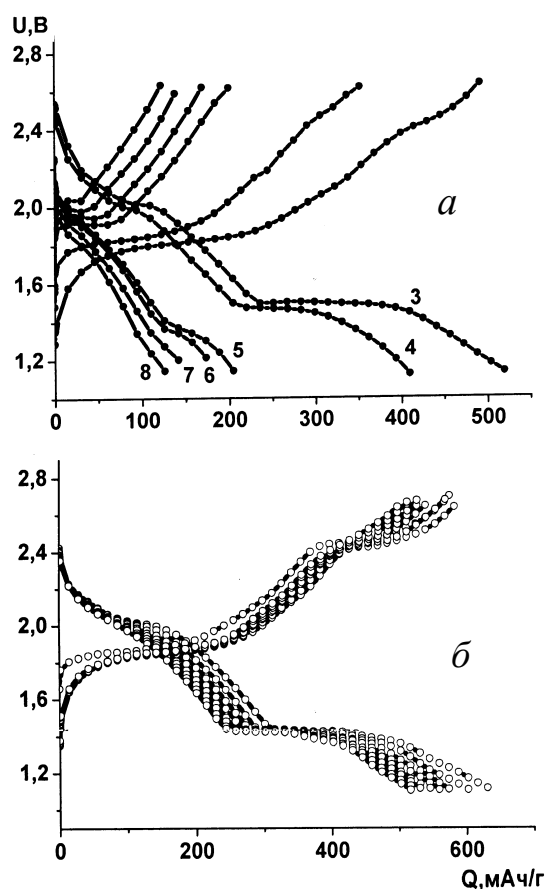


Рис. 5. Разряд-зарядные характеристики ячеек Li-FeS<sub>2</sub>. Состав электролита: а — ДГ-LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0,44 м.д.); б — ДГ-LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0,2 м.д.); *t* = 60 °С, *i* = 200 мкА/см<sup>2</sup>.

суется с небольшими изменениями емкости, значение которой на 8 цикле составляет 520 мАч/г.

**ВЫВОДЫ.** На основании результатов гальваностатического циклирования макетных образцов ячеек Li-FeS<sub>2</sub> определена удельная емкость природного пирита и его обратимость в процессе циклирования в соль-сольватных электролитах, включающих соль лития и глимовый растворитель. Показано, что удельная электропроводность растворов электролитов зависит от природы аниона и концентрации соли лития, а также от молекулярной массы глимового растворителя. В растворах, состоящих из смеси тетраглима и литиевой соли, удельная емкость пирита уменьшается в ряду, в соответствии с которым степень диссоциации литиевой соли увели-

чивается. Аналогичная зависимость получена и для растворов на основе диглима. Однако обратимая емкость пирита в процессе циклирования в электролитах, содержащих в качестве электропроводной добавки соли LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, является очень низкой. Это связано с отсутствием увеличения напряжения выше 1.7—1.8 В и может быть обусловлено реакцией диспропорционирования, которая характерна для Li<sub>2</sub>FeS<sub>2</sub>. При комнатных температурах наиболее низкая удельная емкость получена в электролитах, содержащих 0.44 мол. дол. бис(трифторметан)сульфонимид лития в качестве электропроводной добавки. Повышению удельной емкости пирита в электролитах на основе смесей с LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> способствует снижение концентрации соли и повышение температуры циклирования. При этом как в растворах на основе тетраглима, так и на основе диглима и полиэтиленгликоля удельная емкость пирита в процессе циклирования при температуре 60 °С составляет примерно 550—500 мАч/г.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто вплив складу сіль-сольватних електролітів на основі сумішей глимових розчинників з літєвими солями на питомі характеристики природного піриту та зворотність його питомої ємності при циклуванні. Показано, що питома електропровідність електролітів та питома ємність піриту знаходяться в залежності від природи аніону солі літію, її концентрації та молекулярної маси розчинника. Питома ємність піриту зменшується у відповідності зі зростанням ступеня дисоціації солі літію. Підвищенню питомої ємності піриту при циклуванні до 550—500 мАч/г в електролітах на основі сумішей з LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> сприяє зниження концентрації солі та збільшення температури циклування.

**SUMMARY.** Dependence of specific capacity of natural pyrite and its reversibility during cycling has been investigated in salt-solvate electrolytes based on mixtures of liner ether (glym) and lithium salts. It has been shown that conductivity of solvents and specific capacity of pyrite are determined by both the nature of salt and its concentration, and also depends on the molecular mass of the solvent. Specific capacity of the pyrite cathode decreases, with increasing of the dissociation degree of the lithium salt. The increase of the pyrite specific capacity up to 550—500 mAh/g promotes by reducing the salt concentration and temperature increase during charge-discharge process.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Henriksen G.L., Vissers D.R., Chilenskas A.A.* // *J. Power Sourc.* -1995. -**54**. -P. 134—137.
2. *Ardel G., Golodnitsky D., Freedman M. et al.* // *Ibid.* -2002. -**110**. -P. 52—162.
3. *Montoro L.A., Rosolen J.M.* // *Solid State Ionics.* -2003. -**159**. -P. 233—240.
4. *Полищук Ю.В., Максюта И.М., Шембель Е.М. et al.* // *Электрохимическая энергетика.* -2008. -**8**, № 1. -С. 12—19.
5. *Zhang D., Tu J.P., Xiang J.Y., Qiao Y.Q.* // *Electrochim. Acta.* -2011. -**56**. -P. 9980—9985.
6. *Strauss E., Ardel G., Livshits V. et al.* // *J. Power Sourc.* -2000. -**88**. -P. 206—218.
7. *Choi J.-W., Cheruvally G., Ahn H.-J. et al.* // *Ibid.* -2006. -**163**. -P. 158—165.
8. *Банник Н.Г.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Дніпропетровськ, 2007.
9. *Полищук Ю.В.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Дніпропетровськ, 2002.
10. *Choi J.-W., Cheruvally G., Shin Y.-J. et al.* // *Solid State Phenomena.* -2007. -**124—126**. -P. 971—974.
11. *Peled E., Golodnitsky D., Ardel G. et al.* // *J. Power Sourc.* -1995. -**54**. -P. 496—500.
12. *Peled E., Golodnitsky D., Strauss E. et al.* // *Electrochim. Acta.* -1998. -**43**, № 10—11. -P. 1593—1599.
13. *Golodnitsky D., Peled E.* // *Ibid.* -1999. -**45**. -P. 335—350.
14. *Strauss E., Golodnitsky D., Peled E.* // *Ibid.* -2000. -**45**. -P. 1519—1525.
15. *Strauss E., Golodnitsky D., Peled E.* // *J. Solid State Electrochem.* -2002. -**6**. -P. 468—474.
16. *Strauss E., Golodnitsky D., Freedman K. et al.* // *J. Power Sourc.* -2003. -**115**. -P. 323—331.
17. *Peled E., Golodnitsky D.* Tel Aviv: School of Chemistry, Tel Aviv University, 2004. -P. 58.
18. *Henderson W.A.* // *J. Phys. Chem. B.* -2006. -**110**. -P. 13177—13183.
19. *Глоба Н.И., Присяжный В.Д., Потапенко А.В. и др.* // *Укр. хим. журн.* -2010. -**76**, № 6. -С. 101—104.
20. *Глоба Н.И., Потапенко А.В., Присяжный В.Д. и др.* // Там же. -2010. -**76**, № 10. -С. 101—104.
21. *Montoro L.A., Rosolen J.M., Shin J.H., Passerini S.* // *Electrochim. Acta.* -2004. -**49**. -P. 3419—3427.
22. *Shao-Horn Y., Osmialowski S., Horn Q.C.* // *J. Electrochemical Soc.* -2002. -**149**, № 12. -P. A1547—A1555.
23. *Fong R., Dahn J.R., Jones C.H.W.* // *Ibid.* -1989. -**136**, № 11. -P. 3206—3210.
24. *Brec R., Prouzet E., Ouyvrad G.* // *J. Power Sourc.* -1989. -**26**. -P. 325—332.
25. *Jones C.H.W., Kovacs P.E., Sharma R.D., McMillan R.S.* // *J. Phys. Chem.* -1991. -**95**. -P. 774—779.
26. *Колосницын В.С., Карасева Е.В.* // *Электрохимия.* -2008. -**44**, № 5. -С. 548—552.
27. *Колосницын В.С., Карасева Е.В., Иванов А.Л.* // Там же. -2008. -**44**, № 5. -С. 609—614.
28. *Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Шейна Л.В.* // *Башкир. хим. журн.* -2009. -**16**, № 3. -С. 157—161.
29. *Шейна Л.В.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2009.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев

Поступила 03.06.2013