

ЛИТИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

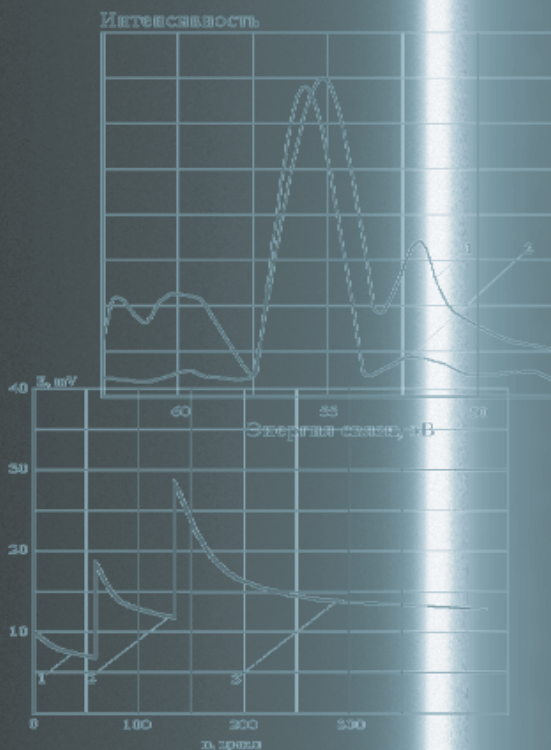


Смирнов С.Е.,
доцент кафедры химии и
электрохимической
энергетики МЭИ

Введение



Общее число автотранспортных средств на городских магистралях стремительно увеличивается. Так в Москве в 1998 году зарегистрировано свыше 2 млн. легковых автомобилей - в 2 раза больше, чем в 1990 г. С автотранспортом в первую очередь связано ухудшение экологической обстановки больших городах: до 87% вредных веществ выбрасывают в атмосферу транспортные средства с двигателями внутреннего сгорания [1]. Содержание свинца, которым дышат москвичи в центре столицы и других районах с интенсивными транспортными потоками в 10 раз превышает предельно допустимое значение; только прямой материальный ущерб от загрязнения воздуха превышает 0,8 млрд. рублей в год (в ценах ноября 1998 г.). В связи с этим переход на нетрадиционные транспортные средства (НТС) - электромобиль, электробус, легкие электротранспортные средства индивидуального пользования (электровелосипед, роллер, скутер) может стать кардинальным решением экологической проблемы развития транспорта и повышения его энергетической эффективности. Например, электромобили с аккумуляторами, подзаряжающимися от промышленной сети, сегодня на 97% "чище" автомобилей. Использование НТС позволяет сэкономить немалое кол-во нефтяного топлива: от 2000 л. (скутер) до 8000 л. (электромобиль) за 5 лет эксплуатации. Немаловажное значение имеет снижение уровня шума, повышение комфортабельности и улучшение условий труда водителя. На процессы внедрения НТС сегодня оказывают большое влияние стоимостные факторы: стоимость самого электромобиля достаточ-



но высока - 2-5 раза больше стоимости подобного легкого [2, 3].

В качестве автономных источников энергии в большинстве своем используются аккумуляторные батареи, которые не в полной мере удовлетворяют требованиям по стоимости энергоемкости, экологической безопасности и безопасности движения, предъявляемым к бортовым источникам электротранспорта. Наиболее широко используются свинцовые, никель-кадмиевые, никель-металлгидридные аккумуляторы.

Поэтому стратегически важной целью является создание аккумуляторов, пригодных для использования в качестве источника энергии в гибридных автомобилях и электромобилях. Выпускаемые в настоящее время аккумуляторы имеют низкую удельную энергию и содержат высокотоксичные материалы (свинец, кадмий), поэтому в настоящее время ведутся разработки новых аккумуляторов, таких как литиевые. Литиевые аккумуляторы с жидкими неводными растворами электролитов имеют высокую удельную энергию, но невысокий ресурс (100 циклов) из-за пассивации лития и образования дендритов [4]. В последнее время создан литий-ионный аккумулятор с анодом из углеродистого материала, в который интеркалированы ионы лития. Наличие углеродистых материалов снижает емкость и напряжение аккумулятора, кроме того они коррозионнонеустойчивы. В первом цикле заряда часть электролита расходуется на образование анодной пленки и выделяются газы, которые могут привести к разгерметизации аккумулятора. Поэтому литий-ионный аккумулятор может быть промежуточным этапом создания новых аккумуляторов. Более перспективны аккумуляторы с полимерными электролитами, которые лишены указанных недостатков, а также являются более компактными и удобными в сборке.

ПЭ, а точнее подбору их полимерной составляющей, посвящено большое количество работ. К полимерам, которые могут быть использованы в составе ПЭ, предъявляются достаточно жесткие требования [5, 6]:

1. Полимеры должны содержать гетероатомы с высокой электронной плотностью, которые обеспечивают быстрое образование прочных комплексов с катионом соли, и тем самым диссоциацию соли.

2. Для обеспечения свободного передвижения ионов при комнатной температуре полимер должен быть аморфным или иметь минимальную температуру стеклования.

3. Полимер должен быть гибкоцепным, чтобы обеспечить передвижение катионов по ПЭ.

4. Полимер должен быть химически и электрохимически стабильным, а также обладать способностью к образованию механически прочных пленок.

В качестве потенциальных полимерных составляющих для ПЭ в настоящее время в литературе рассмотрено большинство известных алифатических полимеров, но максимальное количество работ посвящено полиэтиленоксиду (ПЭО), поскольку этот полимер является гибкоцепным. Однако, серьезным недостатком ПЭО, препятствующим его практическому использованию, является склонность к кристаллизации, что обуславливает низкую электропроводность при комнатной температуре - 10^{-6} - 10^{-8} Ом⁻¹см⁻¹ [5]. Электропроводность увеличивается до 10^{-4} Ом⁻¹см⁻¹ при 80-100° С, однако очевидно, что при такой температуре источник тока можно использовать в очень редких случаях. Кроме ПЭО как полимерной составляющей ПЭ были исследованы такие полимеры, как поли(пропиленоксид), поли(β-пропиолактон), поли(этиленадипат), поли(алкиленсульфид), поли(фосфазены). Однако электролиты на основе этих полимеров имеют весьма низкую проводимость, не превышающую 10^{-5} Ом⁻¹см⁻¹ при 35-90° С. Следующим шагом стало использование геле-полимерных электролитов (ГПЭ), которые получали пластификацией полимеров раствором литиевой соли в органическом растворителе. Проводимость ГПЭ на основе полиакрилонитрила и поливинилхлорида достигает $2 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹ при комнатной температуре [4]. Однако последующие исследования показали, что литий может пассивироваться в контакте с этими электролитами.

В настоящей работе предлагается новый подход к решению этой проблемы, а именно, использование в качестве полимерной составляющей ароматических полимеров - поли(гетероариленов), которые существуют, как правило, в аморфном состоянии. Поли(гетероарилен), используемый в качестве компонента ПЭ, по-

лучают поликонденсацией в присутствии специально разработанного высокоселективного металлсодержащего макрогетероциклического полимерного катализатора.

Литированные оксиды металлов являются перспективными катодными материалами для литиевых аккумуляторов. Наиболее перспективными материалами в этом ряду являются соединения марганца, кобальта и никеля, способные обратимо интеркалировать ион лития и обладающие высокими электрохимическими параметрами [7]. Наибольшее распространение получили оксиды кобальта и никеля, но интерес у исследователей по-прежнему вызывают оксиды марганца. Это связано с тем, что они существенно дешевле и выгоднее для массового применения.

Основными материалами, используемыми для изготовления положительных электродов, являются литий-марганцевые шпинели. Основным их недостатком (наряду с несколько меньшей, чем у кобальтитов и никелатов удельной емкостью) состоит в относительно большей деградации емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах. В последнее время внимание исследователей привлекают нешпинельные метастабильные и разупорядоченные структуры, в том числе моноклинная (m-LiMnO₂) и орторомбическая (o-LiMnO₂) модификации. Высокие эксплуатационные характеристики таких материалов связаны, в частности, с высокой плотностью дефектов на границах их кристаллов и с малым размером самих кристаллов (5-20 нм). Для получения таких структур обычные шпинели допируют малыми количествами различных элементов, в том числе алюминия или калия [8]. Одним из эффективных способов воздействия на структуру твердых тел является их обработка на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. В процессе такой обработки твердые вещества подвергаются совместному воздействию давления в диапазоне 1-5 ГПа и сдвиговых деформаций; при этом степени деформации могут составлять сотни и тысячи раз. При пластическом деформировании под высоким давлением структуры твердых тел различной химической природы - молекулярные кристаллы, металлы, полимеры - насыщаются большим количеством

структурных дефектов: дислокаций, вакансий, вакансионных кластеров (объединение нескольких вакансий). Обработка под высоким давлением смесей порошкообразных веществ приводит к существенному уменьшению размеров гетерофаз; в структуре отдельных компонентов формируется большое количество дефектов. За счет резкого ускорения процессов массопереноса компоненты могут быть перемешаны на уровне близком к молекулярному; при этом также происходит активация различных химических процессов [9]. Таким образом, пластическое деформирование под высоким давлением оказывает влияние на различные уровни структурной организации твердого тела как в индивидуальных веществах, так и в гетерогенных смесях.

Вещества, подвергнутые деформированию под высоким давлением, проявляют необычные свойства и при последующем нагревании. Так полимеризация виниловых мономеров протекает при температуре на 50-60° ниже, чем это происходит в веществе, не прошедшем обработку под давлением [5]. В смесях Al-Si в процессе деформирования происходило зарождение фазы твердого раствора, а при последующем нагревании уже при температуре 100°С интенсивно протекал процесс полного перехода индивидуальных фаз Al и Si в фазу твердого раствора [6].

В настоящее время процесс получения литий-марганцевой шпинели включает в себя две основные стадии. На первой стадии проводят смешение порошкообразных компонентов (диоксид марганца с солями или гидроксидом лития), а на второй - спекание полученных смесей при температурах выше 400°С в течении нескольких десятков часов.

Проведенные ранее исследования показали, что использование высокого давления и сдвиговых деформаций в процессе изготовления катодов литиевых источников тока приводит к существенному улучшению их электрохимических характеристик [10, 11].

В связи с вышеизложенным представляло интерес исследовать структуру и электрохимические свойства шпинелей, в том случае когда смеси веществ, используемых для синтеза, на стадии смешения подвергались пластическому деформированию под высоким давлением.

Результаты испытаний

Большое влияние на электропроводность ТПЭ оказывает концентрация соли лития. На рис. 1 приведены кривые зависимости электропроводности ТПЭ от концентрации как перхлората, так и тетрафторбората лития в полисульфоне. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации соли лития электропроводность ТПЭ проходит через экстремум. Максимальная электропроводность достигается при концентрации соли 1,1- 1,2 моль/л. Дальнейшее повышение ее концентрации приводит к ухудшению электропроводности за счет выпадения кристаллов соли в осадок. Для исследованных ТПЭ характерна однородность свойств: проводимость не зависит от толщины слоя.

Обратимость процесса заряда-разряда в системе литий-ТПЭ-литий исследовалась на протяжении 350 циклов при использовании полисульфона + 1М перхлорат лития. Разряд проводился на 100% зарядной емкости при плотностях тока 1,0-2,5 мА/см² и глубине циклирования до 60 Кл/см². Как показано на рис. 2 при увеличении разрядного тока поляризация сначала резко возрастает, а затем медленно снижается. При заряде-разряде плотностью тока 2,5 мА/см² поляризация лития уменьшалась в течение первых 100 циклов, а затем оставалась практически постоянной. Электропроводность ТПЭ в процессе циклирования не изменялась.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что для ТПЭ на основе полисульфона высокая стабильность свойств в процессе циклирования наряду с уменьшением электродной поляризации лития. Можно полагать, что это

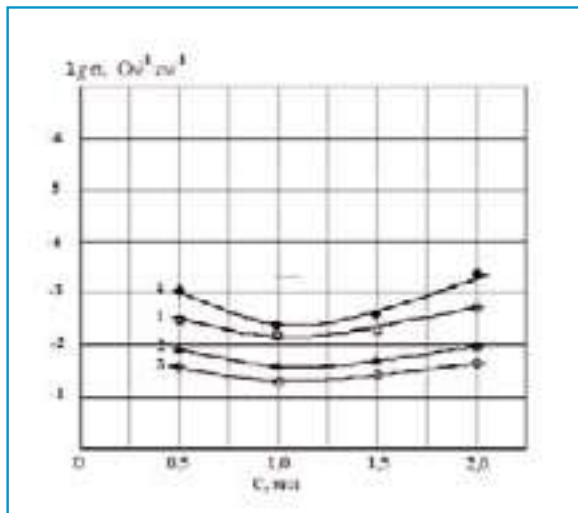


Рис. 1. Влияние концентрации соли в полимере и приведенной вязкости полимера на электропроводность ТПЭ

1,3 - LiBF₄ в полисульфоне,

1-η=0.47 дл/г.,

3-η=0.26 дл/г.

2,4 - LiClO₄ в полисульфоне,

2-η=0.38 дл/г.,

4-η=0.69 дл/г.

связано с тем, что в процессе заряда-разряда поверхность лития не претерпевает серьезных изменений. Для проверки этого предположения состояние литиевого электрода после 100 циклов заряда-разряда в системе литий-ТПЭ-литий, а также в аккумуляторах системы Li-LiMn₂O₄ исследовалось методом электронной микроскопии. Были получены микрофотографии поверхности литие-

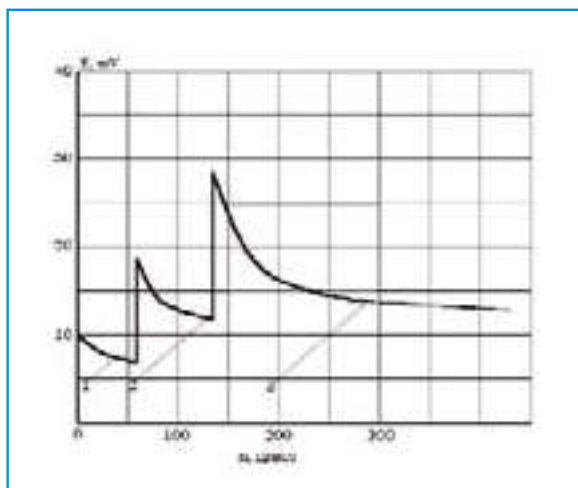


Рис. 2. Изменение поляризации лития в процессе заряда-разряда

1 - i = 1.0 мА/см²

2 - i = 1.5 мА/см²

3 - i = 2.5 мА/см²

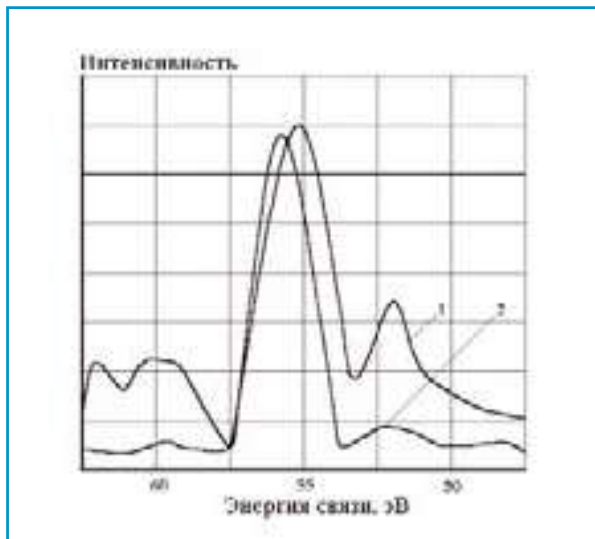


Рис. 3. Спектры поверхности литиевого электрода после циклирования в контакте с жидким раствором 1М LiClO₄ в ПК (кривая 1) и - с ТПЭ (кривая 2)

вой фольги до нанесения на нее гелеполимерного электролита и после завершения процесса циклирования. Изучение их показало, что первоначаль-

ально на поверхности литиевого электрода имеются частицы игольчатой формы. В процессе заряда-разряда наряду с частицами игольчатой формы на поверхности электрода образуются частицы чешуйчатой формы. В целом поверхность литиевого электрода становится более однородной по сравнению с исходным состоянием. Весьма важным является тот факт, что центры дендритообразования на поверхности лития полностью отсутствуют.

При использовании как жидких, так и гелеполимерных электролитов возможно их взаимодействие с поверхностью лития с образованием пассивирующей пленки. Судя по приведенным результа-

там, при использовании ТПЭ на основе полисульфона такого взаимодействия нет. Это подтверждается данными, полученными при исследовании поверхности литиевого анода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии после циклирования в течение 100 циклов. На рис. 3 приведены спектры поверхности лития. Из рисунка видно, что в спектре присутствует пикоса 52 эВ, соответствующая С-О-связи в полимере. Это связано, очевидно, с неполным удалением полимерного электролита с поверхности лития ввиду высокой адгезии полимера к металлу. Отличительной чертой спектра служит отсутствие рефлекса с энергией связи 55,1 эВ (рис. 3, кривая 2), которая характерна для карбоната лития. Причем отмеченный рефлекс присутствует в спектре литиевого электрода после циклирования в контакте с жидким раствором электролита - 1М LiClO₄ в ПК (рис. 3., кривая 1). Максимум интенсивности линии Li1s (рис. 3, кривая 2) соответствует энергии связи 55,3 эВ, что характерно для оксида лития. Таким образом можно сделать вывод, что ТПЭ не вступает в химическое взаимодействие с металлическим литием. Данные, полученные в результате исследований, свидетельствуют о том, что ТПЭ на основе полисульфона превосходит аналоги по проводимости (табл. 1). Весьма важным является тот факт, что благодаря отсутствию взаимодействия ТПЭ с материалом анода может быть существенно повышена сохраняемость литиевого источника тока.

Образец MnO₂ + LiOH, после обработки под давлением и отжига при 400°С представляет собой тонкодисперсную фазу, обладающую структурой плохоупорядоченной шпинели, то есть в интервале температур 300°С - 400°С произошел фазовый переход и образование новой структуры. Размеры микрокристаллов составляют десятки доли микрона. Параметр элементарной ячейки a = b = c ≈ 8.18 - 8.25Å. В таблице 2 приведены данные рентгенофазового анализа полученного материала, которые свидетельствуют о том, что его можно идентифицировать как LiMn₂O₄.

Таким образом, предварительное деформирование под давлением смеси MnO₂ + LiOH привело к тому, что уже после отжига при 400°С произошло образование монофазы шпинели.

Таблица 1. Удельная электропроводность твердополимерных электролитов

Твердополимерный электролит	Удельная электропроводность
ПЭО- Li TFSI	5*10 ⁻⁵ S cm ⁻¹
ПЭО- Li Tri TFSM	3*10 ⁻⁵ S cm ⁻¹
ПЭО- LiSO ₃ CF ₂ CF ₃	10 ⁻⁵ S cm ⁻¹
ПЭО- LiCH(SO ₂ CF ₃) ₂	10 ⁻⁴ S cm ⁻¹
ПС - LiBF ₄	10 ⁻³ S cm ⁻¹
ПС - LiClO ₄	10 ⁻³ S cm ⁻¹

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа образца после обработки под давлением и отжига при 400°С и шпинели LiMn₂O₄

Образец			LiMn ₂ O ₄ ASTM, 18-736	
№	d (Å ⁰)	I	d (Å ⁰)	I
1	4.73	100	472	100
2	2.462	80	2.47	90
3	2.023	90	2.05	100
4	1.855	20	1.88	10
5	1.623	20	1.58	50
6	1.446	40	1.45	90

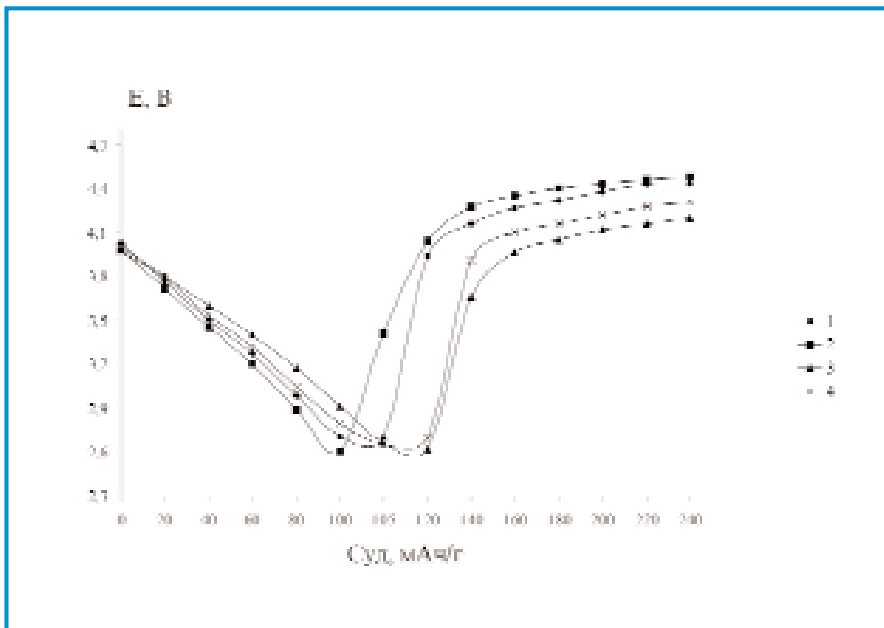


Рис. 4. Разрядно-зарядные характеристики катодов на основе LiMn₂O₄, полученной традиционным способом (1, 4) и с использованием пластического деформирования (2, 3) i = 0.5 мА/см². 1, 2 - 1-й цикл 3, 4 - 50-й цикл

ли, которую в обычных условиях получают при существенно более высоких температурах (порядка 600°С) [12]. Полученная фаза является плохоупорядоченной и состоит из ультрадисперсных частиц, то есть выполняются условия, необходимые для формирования работоспособных катодов.

Сравнение со шпинелями, синтезированными путем твердофазных реакций взаимодействия оксида марганца с соединениями лития другими авторами [12-14], показывает, что новый материал обладает меньшими размерами микрокристаллов и, соответственно, более высокой дисперсностью.

На рис. 4 представлены разрядно-зарядные характеристики катодов на основе LiMn₂O₄, как традиционным способом (из тех же исходных компонентов и в идентичных условиях термообработки) [14], так и с использованием пластического деформирования. Они свидетельствуют о том, что последние имеют преимущество как в поляризации, так и в стабильности. Это можно объяснить более однородным фазовым составом: в шпинелях, описанных в [14], наряду с LiMn₂O₄ присутствует фаза LiMnO₂, для которой характерны более низкие разрядные потенциалы. Сравнение данных результатов с литературными показало,

что электроды на основе предлагаемой шпинели по электрохимическим характеристикам превосходят электроды, в основе которых использованы шпинели, синтезированные при T ≤ 400°С [13, 14].

Что касается электродов, для изготовления которых используются высокотемпературные LiMn₂O₄ (T ≥ 600°С), то они имеют выигрыш в разрядном потенциале [14]. Однако это преимущество практически нивелируется к 27-29 циклу заряда - разряда. Если сравнивать стабильность электродов, то здесь она выше у катодов на основе LiMn₂O₄, полученной с использованием пластического деформирования. Этот факт

можно объяснить меньшими размерами микрокристаллов и, соответственно, более высокой дисперсностью шпинели.

Испытания катодов на основе полученной шпинели проводились на протяжении 150 циклов при разрядной плотности тока 0.5 мА*см⁻² в диапазоне напряжений 2.2 - 4.5 В. Эффективность циклирования составила 95%. Среднее значение потери удельной емкости за 1 цикл составляет 0.09%, что существенно ниже, чем у известных.

Вопросы применения предлагаемых аккумуляторов

Согласно имеющейся в распоряжении автора информации, некоторые западные автомобильные фирмы (в т.ч. "Мерседес-Бенц" и "Фольксваген") приняли решение о создании к 2003 - 2004 г.г. прототипа электромотоцикла, т.е. автомобиля с электроприводом, который смог бы быть использован на практике в некоторых применениях. Ниже приводится описание электромотоцикла, использующего в качестве источника питания т.н. литиевый (Li) аккумулятор с принципиально новым типом электролита - твердым полимерным электролитом. Данный тип аккумулятора по своим техническим характеристикам наиболее соответствует требованиям, предъявляемым к электромотоциклам (табл. 3).

Стоимость аккумулятора определяется прежде всего стоимостью его основного элемента - лития. Для описываемого аккумулятора требуется приблизительно 20 кг чистого лития (для анодов), что при сегодняшней стоимости 1 кг лития \$600 - \$800, с учетом всех компонентов аккумулятора, дает величину около \$20000 за один аккумулятор.

Таблица 3. Основные характеристики аккумулятора	
Мощность, кВт	50
Средний пробег в день, км	
по городу (при средней скорости 40 км/ч)	300
по трассе (при средней скорости 70 км/ч)	500
Время работы (разрядки) с сохранением номинальной мощности, ч	не менее 7
Время полной зарядки, час	10
Вес, кг	200 - 250
Количество полных (суточных) циклов работы	не менее 1000

Таблица 4. Экономические параметры

Время эксплуатации, час	7
Пробег по городу в день, км	350
Потребление бензина в день, л	30
Величина зарядки в день, квт. час	500
Стоимость литра бензина, \$	1.0
Промышленная стоимость квт. часа, \$	0.02
Стоимость бензина в сутки, \$	30.0
Стоимость эл.энергии в сутки, \$	10.0

Поскольку предлагаемый аккумулятор полностью герметичен и в процессе всего цикла работы не требует абсолютно никакого обслуживания, ориентировочный (т.е. без учета стоимости обслуживания топливной системы двигателя внутреннего сгорания и запчастей для нее) расчет времени окупаемости такого аккумулятора несложен. Под словом ориентировочный подразумевается, что в расчете не участвует стоимость обслуживания топливной системы двигателя внутреннего сгорания и запчастей для него (фильтры, свечи и пр.). Фактически для такого расчета необходимо сравнить стоимости бензина и электроэнергии, необходимой для зарядки аккумулятора. Для простоты расчеты предполагаем, что автомобиль будет работать в день до полной разрядки, т.е. 7 часов. Поскольку предполагается, что электромобиль будет днем работать, а ночью заряжаться, расчет делается на односменную его работу, т.е. на 7 часов в день (табл. 4).

Таким образом, можно предположить, что экономия от применения аккумулятора применения при односменной работе составит около \$20. Если же электромобиль использовать, например, 22 часа в сутки, то эта величина составит около \$25 в сутки. Если стоимость аккумулятора составляет \$20000, а стоимость двигателя в автомобиле - \$2000, то такой электромобиль является окупаемым, и это время окупаемости составляет около 700 дней. Иными словами, предлагаемый электромобиль окупается в течение еще первого цикла работы аккумулятора, что при практически неограниченном числе циклов его регенерации дает вполне приемлемые экономические результаты. Если же применить не чисто

литиевые, а т.н. литий-ионные аккумуляторы, где анод изготовлен не из металлического лития, а из смеси лития, графита и других компонентов, то эта эффективность станет еще выше. Кроме того, литий в аккумуляторе в процессе работы не исчезает и не видоизменяется и после 1000 циклов работы может быть регенерирован практически полностью. Полной регенерации подлежат и катод аккумулятора, электролит в процессе работы изменений не претерпевает.

Как уже отмечалось, предлагаемый аккумулятор является полностью герметичным и в процессе времени работы (1000 и более циклов) не требует никакого обслуживания. Кроме своей полной экологичности, он обладает еще рядом преимуществ. Во-первых, он может быть разряжен практически до нуля и подзаряжен обратно до 100% мощности без какого-либо вреда для него. Во-вторых, он может в течение достаточно долгого времени сохранять полную зарядку. В третьих, он обладает высоким начальным напряжением (3 - 4 в), что открывает широкие возможности для создания специальных электродвигателей для подобного рода электромобилей. Все эти преимущества достигаются путем применения специального твердого пленочного электролита, который и является ноу-хау авторов. Разработанный полимерный электролит по своим свойствам не имеет аналогов в мире и совместим с электродами всех существующих в мире литиевых аккумуляторов с жидким электролитом. Замена им жидких электролитов в существующем производстве не представляет собой технологических или каких-либо иных трудностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ксенович И.П., Эйдинов А.А., Трегубов Г.П., Богачев Ю.П., Изосимов Д.Б. "Электромобиль: состояние и приоритетные направления развития".// Приводная техника: Машиностроение, 1998, №8/9, с.5-22.

2. Комаров В.Г., Шугуров С.Ю. "Экология и автомобиль".// Экология и промышленность России, 1996, с.36-41.

3. Морозов А.А. "Экологически чистый и электромобильный транспорт. Перспективы внедрения".// Рынок СНГ. Автомобили и транспорт. 1998, №1, с.58-59.

4. Багоцкий В.С., Скундин А.М.// Электрохимия.,1995.,Т.31,№ 4,С.348.

5. V. Chandrasekhar "Polymer Solid Electrolytes: Synthesis and Structure". USA, 1996, 399 p.

6. Fiona M.Gray "Polymer Electrolytes". USA. 1993. 244 p.

7. Первов В.С., Кегринский И.В., Махонина Е.В. // Неорганические материалы, 1997, Т. 33, № 9, С. 1031.

8. Скундин А.М.// Электрохимическая энергетика, 2001, № 1, С.5

9. Жорин В.А // Высокомолекулярные соединения. 1994.,Т.36 ,№4 , С.559.

10. Жорин В.А, Смирнов С.Е.// Электрохимия.,2001.,Т.37, № 9,С.1093.

11. Смирнов С.Е., Жорин В.А., Кучеев Л.А., Моргунов Д.А., Ильин К.Ю., Морозова М.Н. // Материалы VI Международной конференции "Литиевые источники тока", Новочеркасск, Изд-во ЮГРТУ., 2000, С.41.

12. Ерейская Г.П.,Езикян В.И.,Хогарев О.Н.,Иванов В.В.,Витко Т.В.// Материалы 1-го Всесоюзного совещания " Литиевые источники тока", Новочеркасск, Изд-во НПИ, 1990 , С.31.

13. Афанасьев В.Л., Рожков В.В., Александров А.Б. и др. // Труды I-й конференции Международной ассоциации "Интербат" по литиевым аккумуляторам. Киев, 1997, С.5.

14. Качибая Э.И., Имнагзе Р.А., Паукидзе, Джапаридзе Л.Н.. // Материалы IV Международной конференции "Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах", М., 1996, С.41.

15 Cheon S.E. , Kwon C .W., Kim D.B.// Electrochimica Acta, 2000, V. 46, P. 599.