

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРЕМНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Кулова Т.Л.¹, Скундин А.М.¹, Грызлов Д.Ю.¹, Исаков А.В.², Зайков Ю.П.²,
Халимуллина Ю.Р.², Шашкин А.П.²

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

²*Институт высокотемпературной электрохимии УрРАН, Москва, Россия*
tkulova@mail.ru

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, отрицательный электрод, нанокремний, электролиз из расплава.

Предложен метод синтеза нановолокон кремния электролизом из расплава $\text{KF}(40,5) - \text{KCl}(49,5) - \text{K}_2\text{SiF}_6(10)$ при 750°C , а также способ изготовления отрицательного электрода на основе нанокремния для литий-ионного аккумулятора. Определены оптимальные параметры при изготовлении электродов. Проведены исследования электрохимического поведения изготовленных электродов при внедрении-экстракции лития. Установлено, что разрядная емкость нанокремния и деградация электродов на его основе при циклировании зависят от температуры вакуумной термообработки электродов. При оптимальном способе изготовления разрядная емкость кремнийсодержащих электродов составляет около 700 мАч/г кремния. Изучено влияние температуры на разрядную емкость нанокремния. Показано, что понижение температуры от $+22$ до -20°C приводит к уменьшению разрядной емкости в 2 раза.

ВВЕДЕНИЕ

Удельная энергоемкость литий-ионных аккумуляторов напрямую зависит от теоретической емкости активных веществ положительного и отрицательного электродов, а также от разницы потенциалов между ними. Именно поэтому кремний и его композиты, обладающие удельной емкостью на порядок больше, чем удельная энергоемкость графита, является перспективным материалом для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Основной недостаток кремния – плохая циклируемость, в настоящее время, в некоторой мере, устранен путем разработки технологии синтеза многослойных композитных электродов методом магнетронного напыления [1-11]. Удельная емкость таких композитных электродов при толщине около 2 мкм достигает 2500 мАч/г , что соответствует 1 мАч/см^2 . Деградация при циклировании таких электродов составляет не более $0,01 \%$ за цикл. Дальнейшее увеличение толщины кремнийсодержащего композита с целью увеличения удельной емкости на единицу поверхности приводит к увеличению деградации при циклировании, достигающей $0,1 \%$ за цикл.

Синтез дисперсных кремниевых материалов и композитов на их основе может позволить изготавливать электроды с большим количеством активного материала на единице поверхности, что существенно повысит удельную емкость, снимаемую с единицы поверхности электрода и удельную емкость литий-ионного аккумулятора в целом.

В последнее время активно развиваются направления по синтезу различных наноструктурированных кремниевых материалов, в том числе кремниевых нанопроводов [12, 13], кремниевых нанотрубок [14, 15], полых кремниевых наносфер [16, 17], которые испытывают меньше структурных изменений при циклировании. Кроме того, еще одним из эффективных направлений является синтез материалов на

основе кремния путем диспергирования частиц кремния в проводящий материал матрицы, такие как углерод [19-22] или проводящий полимер [23, 24], которые могут повысить электропроводность электрода и образуют устойчивый поверхностный пассивный слой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез дисперсного кремния проводили электролизом $\text{KF}(40,5) - \text{KCl}(49,5) - \text{K}_2\text{SiF}_6(10)$ при температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрация SiO_2 в расплаве составляла 2 – 3 мол. %. Электроосаждение кремния проводили на графитовой подложке. Полученный осадок отмывали слабым водным раствором соляной кислоты. Во всех экспериментах по электролизу источником постоянного тока служил прибор GW INSTRON PSH-3610 потенциостат/гальваностат. Температуру в печи регулировали при помощи терморегулятора Варта ТП 403. Напряжение на ячейке контролировали при помощи высокоомного мультиметра APPA 109 N.

Микрорентгеноспектральный анализ и микрофотографирование образцов кремния проводили на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV. Рентгенофазовый анализ порошков кремния проводили на установке Rigaku DMAX-2200/pc.

Электроды из порошкового кремния готовили по намазной технологии. Порошок кремния смешивали с электропроводящей добавкой (сажей) и раствором связующего (поливинилиденфторид) в N-метилпирролидоне в соотношении (70:20:10). После гомогенизации на установке УЗДН-4 активную массу наносили на одну сторону сетки из нержавеющей стали с приваренным к ней токовыводом. Далее активную массу пропитывали раствором нитрата серебра и сушили в сушильном шкафу при температуре $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Осаждение серебра, в принципе, способствует снижению омического сопротивления в активном слое электрода (в основном, за счёт уменьшения контактных сопротивлений) и может также способствовать уменьшению необратимой ёмкости [25-28]. Далее электроды прессовали давлением 7 т. После прессования электроды помещали в вакуумную печь и отжигали при температурах 120, 400, 520, 600 и $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. После отжига электроды переносили в перчаточный бокс с атмосферой сухого аргона, где собирали трехэлектродные герметичные электрохимические ячейки. Ячейки представляли собой макеты литий-ионного аккумулятора плоскопараллельной конструкции, содержащие рабочий электрод, вспомогательный литиевый электрод и литиевый электрод сравнения. Все электроды были разделены сепаратором из нетканого полипропилена (НПП «Уфим», Москва). В качестве электролитов использовали 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат-диметилкарбонат (ЭК-ДЭК-ДМК) (1:1:1) и 1 М LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат-диметоксиэтан (ПК-ДМЭ) (7:3). Содержание воды в электролите не превышало 20 ppm. Гальваностатическое циклирование электродов проводили с помощью компьютеризированного зарядно-разрядного стенда (ООО «Бустер», Санкт-Петербург). Пределы циклирования составляли от 0.01 до 2 В. Токи циклирования составляли от 20 до 5000 мА/г кремния. Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата Р-301. Низкотемпературные измерения проводили в криотермостат Bioblock Scientific тип HS-40. Скорость развертки потенциала составляла 0.04 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате электролиза на катоде кристаллизовался порошкообразный осадок светло-коричневого цвета. Данные рентгенофазового анализа показывают, что при отмывке осадка водным раствором соляной кислоты компоненты электролита удаляются, а оставшийся катодный осадок кремния является однофазным.

Методом электронной микроскопии было показано, что полученные осадки кремния кристаллизуются в виде нанокристаллических нитей диаметром от 50 до 150 нм. Методом рентгеновской дифракции установлено, что средний размер кристаллитов полученного осадка составил 21 ± 5 нм. Нити образуют крупные агломераты, на которых отсутствует четкая огранка. Нитевидный кристалл кремния – это поликристаллическое образование. Видно, что могут формироваться волокнистые осадки кремния с различным диаметром. Микрофотографии полученного осадка представлены на рисунке 1.

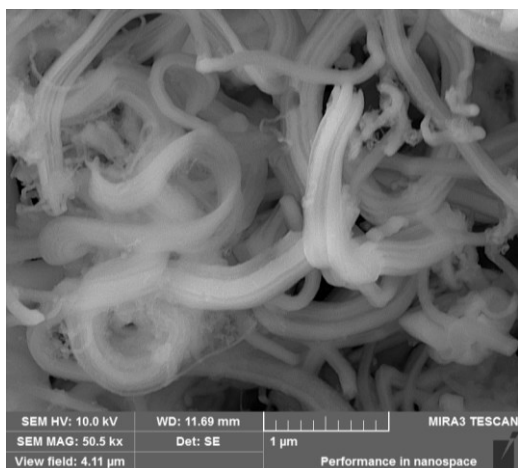
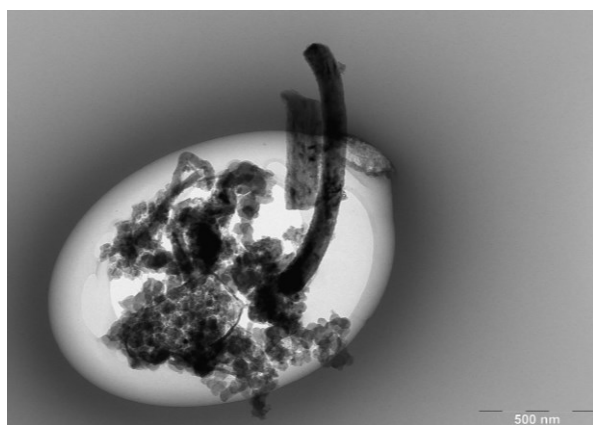
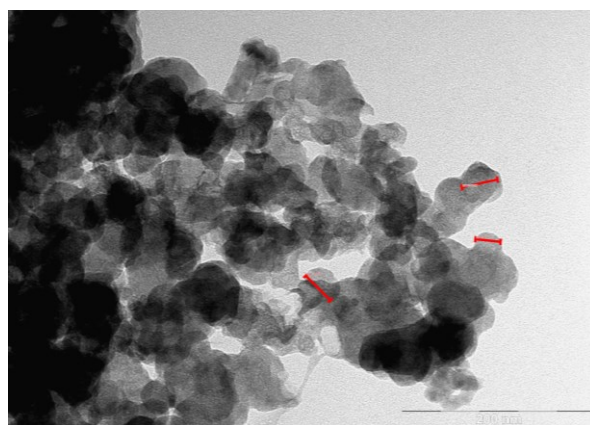


Рисунок 1 – Электронная микрофотография нановолокон кремния, полученных электролизом расплава солей

Как было описано в экспериментальной части, для улучшения электронной проводимости кремниевых нановолокон последние на этапе приготовления электродной массы смешивали с электропроводящей добавкой (сажей), кроме того, в электродную массу добавляли полимерное связующее для улучшения сцепления частиц между собой. После смешения компонентов электродную массу подвергали обработке ультразвуком, что приводило к частичному разрушению нановолокон и образованию смеси нановолокон и диспергированного кремния (нанокремния). На рисунке 2 представлено изображение электродной массы, представляющей собой смесь нановолокон кремния, диспергированного кремния и частиц сажи. Как видно из рисунка, диспергированный кремний имеет размер около 30 нм.



а)



б)

Рисунок 2 – Изображения электродной массы до отжига в просвечивающем электронном микроскопе: а – смесь нановолокон кремния, диспергированного кремния, сажи и связующего; б – диспергированный кремний, покрытый сажей.

Электронные микрофотографии электродной массы после высокотемпературной термообработки представлены на рисунке 3. Как видно из рисунка, высокотемпературная термообработка в вакууме приводит к карбонизации полимерного связующего и образованию дополнительного углеродного нанопокрывтия кремниевых волокон и диспергированного кремния.

После сборки электрохимической ячейки и заливки ее электролитом потенциал рабочего электрода составлял около 2.5 В, что соответствует бестоковому потенциалу кремния относительно металлического лития. Определение удельной емкости нанокремния проводили методом гальваностатического циклирования. При катодной поляризации, что соответствовало внедрению лития в кремний, потенциал рабочего электрода изменялся от бестокового до величины 10 мВ, далее направление тока менялось на противоположное и при анодной поляризации происходила экстракция лития, при этом извлечение лития проводили до потенциала 2 В.

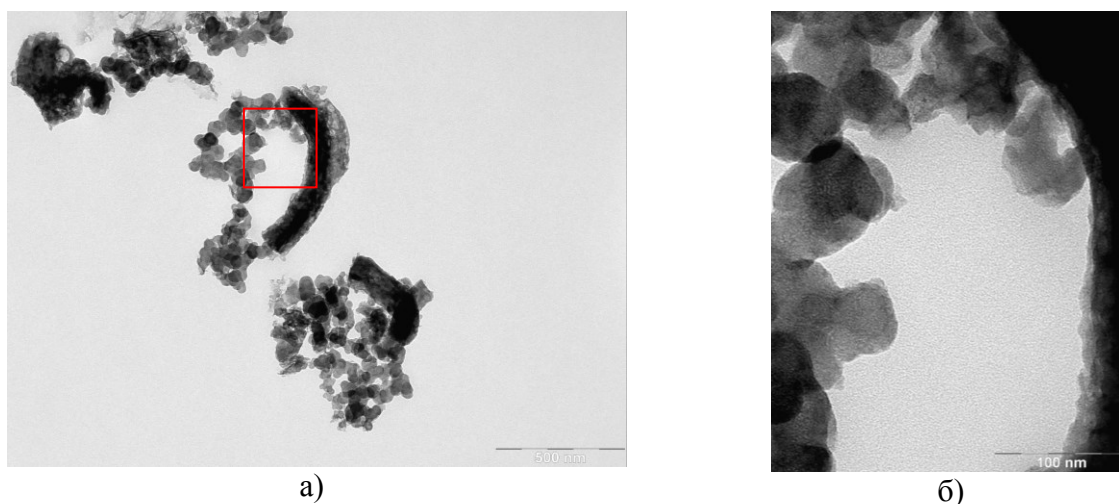


Рисунок 3 – Микрофотографии электродной массы после отжига при температуре 600 °С: а – смесь нановолокон кремния, нанодиспергированного кремния, сажи и карбонизованного связующего, б – частицы сажи и часть нановолокна кремния, покрытого углеродом.

На рисунке 4 представлены зарядно-разрядные кривые электродов на основе нанокремния, термообработанных при температуре 120 и 600 °С. Как видно из рисунка 4, первый цикл электрода, термообработанного при температуре 120 °С, характеризуется высокой необратимой емкостью (разница между количеством электричества в катодном и анодном полуциклах), которая достигает 380 % от разрядной емкости (количество электричества в анодном полуцикле). На втором цикле необратимая емкость составила около 27 %. Термообработка электрода при температуре 600 °С приводит к существенному снижению необратимой емкости. Так, на первом цикле эта величина составила 25 % от разрядной емкости, а на втором цикле не превысила 11%.

Форма катодной части зарядно-разрядных кривых первого цикла для обоих электродов характерна для внедрения лития в кристаллический кремний, а именно, регистрируется пологая площадка, практически параллельная оси абсцисс. Однако уже на втором цикле форма зарядно-разрядной кривой меняется и становится характерной для внедрения лития в аморфный кремний. Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение лития в такие электроды приводит к аморфизации кристаллического кремния.

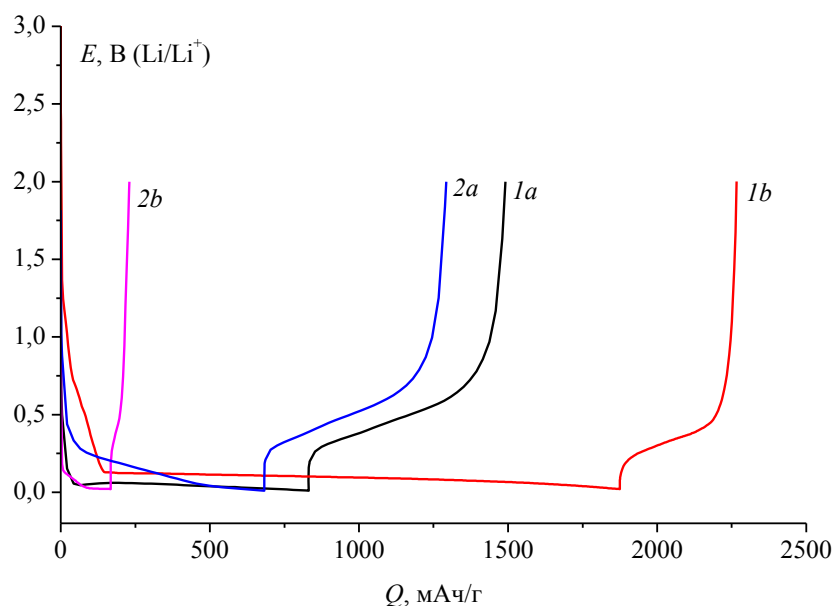


Рисунок 4 – Зарядно-разрядные кривые электродов на основе нанокремния. Электролит – 1 М LiPF_6 в смеси ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1). Плотность тока 250 мА/г (1.1 мА/см²). 1а, 2а – 1 и 2-ой циклы электрода, термообработанного при температуре 600 °С. 1б, 2б – 1 и 2-ой циклы электрода, термообработанного при температуре 120 °С.

На рисунке 5 представлено изменение разрядной емкости кремниевых электродов, термообработанных под вакуумом при различных температурах. Температура 120 °С соответствует температуре, при которой производят сушку электродов при изготовлении их по стандартной намазной технологии.

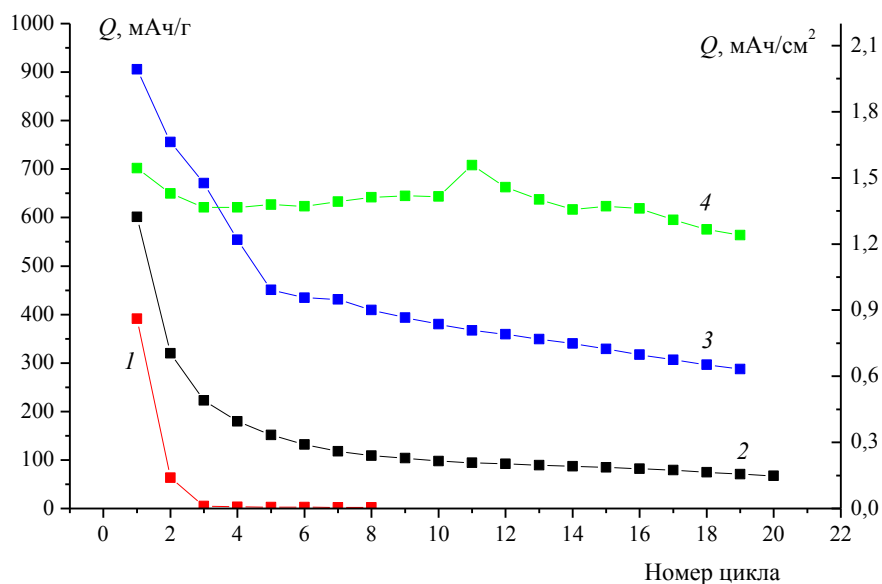


Рисунок 5 – Изменение разрядной емкости электродов на основе нанокремния, термообработанного при температурах (°С): 1 – 120, 2 – 400, 3 – 520, 4 – 600. Плотность тока 250 мА/г. Электролит 1 М LiPF_6 в смеси ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1).

Как видно из рисунка, повышение температуры отжига кремниевых электродов с 120 до 520 °С приводит к постепенному увеличению разрядной емкости и снижению деградации при циклировании. Начальная разрядная емкость электрода,

термообработанного при температуре 120 °С, составила 390 мАч/г. При этом уже на втором цикле разрядная емкость не превышала 50 мАч/г, т.е. потеря емкости составила около 88% от начальной емкости. При обработке при температуре 400 °С разрядная емкость на первом цикле увеличилась до 600 мАч/г, а потеря емкости на первых двух циклах уменьшилась до 50%.

Термообработка при температуре 520 °С привела к увеличению разрядной емкости на первом цикле до 900 мАч/г и уменьшению деградации на первых двух циклах до 17 %. Средняя деградация при циклировании в течение 20 циклов для этих электродов составила 5, 4.4 и 3.6 % за цикл для электродов, термообработанных при 120, 400 и 520 °С, соответственно. Термообработка при температуре 600 °С привела к некоторому снижению разрядной емкости на первом цикле, но в то же время привела к существенному снижению деградации при циклировании. Так, разрядная емкость на первом цикле составила около 700 мАч/г, а средняя деградация при циклировании составила 0.82 % за цикл. Термообработка при повышенной температуре привела также к существенному уменьшению необратимой емкости на первой цикле; так для электродов, термообработанных при температурах 120, 400, 520 и 600 °С, необратимая емкость составила 380, 130, 50 и 25 % от обратимой, соответственно.

Анализ зарядно-разрядных кривых электродов, термообработанных при различных температурах (рис. 6), построенных в относительных координатах [29], показывает, что форма зарядно-разрядных кривых при циклировании существенно изменяется в зависимости от температуры термообработки под вакуумом. Так, для электродов, термообработанных при 400, 520 и 600 °С, форма зарядно-разрядных кривых на 10-м цикле в относительных координатах остается практически одинаковой. Это означает, что уменьшение разрядной емкости электродов при циклировании, связано с уменьшением абсолютного количества активного материала на подложке, а не со структурными изменениями в нановолокнах кремния. В то же время, для электрода, термообработанного при температуре 120 °С, уменьшение разрядной емкости связано, скорее всего, с существенными затруднениями процесса внедрения-экстракции лития.

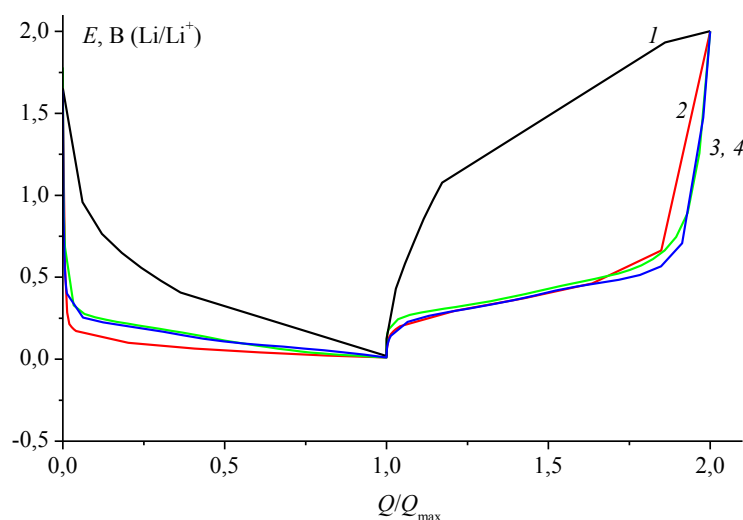


Рисунок 6 - Зарядно-разрядные кривые 10 цикла электродов на основе нанокремния, термообработанных при различных температурах (°С): 1 – 120, 2 – 400, 3 – 520, 4 – 600. Электролит – 1 М LiPF₆ в смеси ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1).

Влияние плотности тока на разрядную емкость электродов на основе нанокремния показано на рисунке 7. Из рисунка 7 хорошо видно, что при небольшой

плотности тока, равной до 20 мА/г, что соответствует плотности тока в расчете на видимую поверхность 0.09 мА/см², разрядная емкость составляет 1500 мАч/г, что соответствует удельной емкости на видимую поверхность около 1.6 мАч/см². Разрядная емкость, равная 1500 мАч/г, не является рекордной для кремниевых электродов. Гораздо большие значения были достигнуты, например, на тонкопленочных кремниевых электродах [5–7]. В то же время столь высокие значения разрядной емкости в расчете на видимую площадь поверхности достаточно трудно достигнуть на тонкопленочных кремниевых электродах из-за сильной деградации последних при увеличении толщины кремниевых пленок.

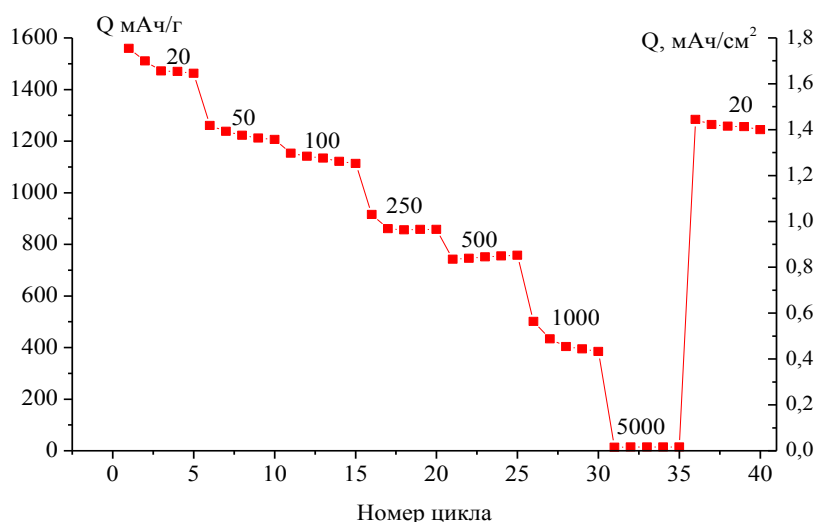


Рисунок 7 – Изменение разрядной емкости электродов на основе нанокремния, термообработанных при температуре 600 °С, при циклировании различными плотностями тока. Плотности тока в [мА/г] указаны на рисунке.

Имеется достаточное количество публикаций, описывающих работу ЛИА в широком диапазоне температур, в том числе и при пониженных температурах [30–43]. Как правило, эти публикации посвящены синтезу новых низкотемпературных электролитных систем и определению емкостных характеристик ЛИА, т.е. разрядной емкости ЛИА при пониженных температурах, причем в качестве отрицательного электрода используется графит. Данные же по влиянию температуры на разрядную емкость отрицательного электрода на основе кремния отсутствуют. Мнения авторов о лимитирующих факторах, приводящих к снижению разрядной емкости ЛИА при пониженных температурах, различны. Авторы [31–33] считают, что поведение ЛИА при низких температурах лимитируется поведением отрицательного электрода. В то же время, в [38] сделано заключение, что значительное увеличение импеданса положительного электрода ЛИА является основной причиной плохой циклируемости при пониженных температурах. Поэтому в настоящей работе представилось интересным исследовать влияние температуры на обратимые и необратимые процессы при внедрении лития в электроды на основе нанокремния. В качестве электролита для низкотемпературных экспериментов использовали 1 М LiClO₄ в смеси ПК–ДМЭ (7:3), поскольку ПК замерзает при температуре около –50°С^{*)}.

^{*)} В рамках настоящей работы экспериментально не определяли температуру замерзания ПК; литературные данные довольно противоречивы. Так, по данным [44] и [45] эта величина составляет –48,8 °С, по данным [46] – –49 °С, по данным [47] – –49,2 °С, по данным [48] – –54,4 °С, по данным [41] – –54,8 °С и по данным [49] – –70 °.

На рисунке 8 представлены циклические вольтамперограммы электродов при температурах -20 , $+3$ и $+22$ °С. Понижение температуры приводит к смещению потенциалов анодных пиков в положительную сторону, потенциалов катодного пика в отрицательную сторону и уменьшению их величины. Разрядная емкость нанокремния, рассчитанная из площади под кривой в анодной области вольтамперограммы, составила 787, 655 и 320 мАч/г. Таким образом, даже при температуре минус 20 °С разрядная емкость кремния равна емкости графита при температуре $+22$ °С.

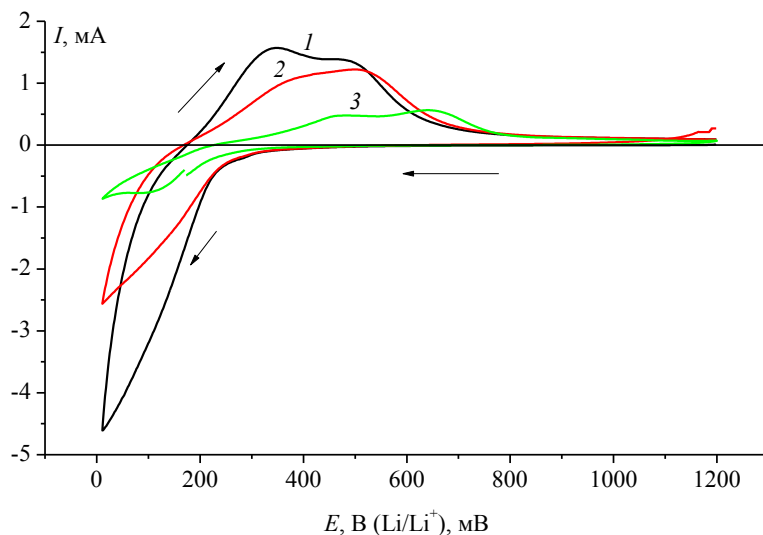


Рисунок 8 – Циклические вольтамперограммы электродов на основе нанокремния при температурах (°С): $+22$ (1), $+3$ (2) и -20 (3). Скорость развертки потенциала 0.04 мВ/с. Электролит – 1 М LiClO_4 в ПК-ДМЭ (7:3). Масса нанокремния – 5 мг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный метод синтеза нановолокон кремния электролизом из расплава $\text{KF}(40,5) - \text{KCl}(49,5) - \text{K}_2\text{SiF}_6(10)$ при 750 °С, а также способ изготовления отрицательного электрода на основе нанокремния при оптимальной температуре термообработки позволяет повысить разрядную емкость отрицательных электродов литий-ионного аккумулятора более чем в два раза по сравнению с электродами из графита. Повышение емкости отрицательного электрода в свою очередь приведет к повышению энергоемкости литий-ионного аккумулятора в целом. Благоприятное влияние температуры термообработки, приводящее к уменьшению деградации электродов при циклировании, может быть объяснено образованием композита кремний-углерод, а также удалением с поверхности кремниевых частиц примесей, способных восстанавливаться при катодной поляризации, и приводящих к появлению необратимой емкости. Повышенная по сравнению с традиционным графитом удельная ёмкость кремния при внедрении лития позволяет использовать его в качестве активного материала отрицательного электрода в литий-ионных аккумуляторах, работающих при пониженной температуре, вплоть до -40 °С. Существенно, что электроды на основе нанокремния работоспособны в контакте с электролитом на основе пропиленкарбоната, в отличие от графитовых электродов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации».

Литература

1. J.-B. Kim, S.-H. Lim, S.-M. Lee. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A455-A458.
2. Ю.Е. Рогинская, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.А. Брук, А.В. Ключихина, Н.В. Козлова, В.А. Кальнов, Б.А. Логинов. *Ж. физ. химии*, 2008, **82**, 1852-1860.
3. М.А. Брук, В.А. Беспалов, Б.А. Логинов, В.Б. Логинов, Николай А. Дегтярев, Никита А. Дегтярев, И.Д. Зефилов, В.А. Кальнов, А.В. Ключихина, Т.Л. Кулова, Ю.Е. Рогинская, А.М. Скундин. *Неорганические материалы*, 2008, **44**, 1213-1217.
4. Ю.Е. Рогинская, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.А. Брук, Е.Н. Жихарев, В.А. Кальнов, Б.А. Логинов. *Электрохимия*, 2008, **44**, 1289-1296.
5. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. *Электрохимия*, 2012, **48**, 362-368.
6. Chang-Mook Hwang, Jong-Wan Park. *J. Power Sources*, 2011, **196**, 6772- 6780.
7. Wei Li, Rong Yang, Xiaojuan Wang, Teng Wang, Jie Zheng, Xingguo Li. *J. Power Sources*, 2013, **221**, 242-246.
8. Jun Wang, Yongfeng Tong, Zhuang Xu, Weihua Li, Pengxun Yan, Yip-Wah Chung. *Mater Lett.*, 2013, **97**, 37-39.
9. Yongfeng Tong, Zhuang Xu, Chang Liu, Guang'an Zhang, Jun Wang, Z.G. Wu. *J. Power Sources*, 2014, **247**, 78-83.
10. Huaijian Pan, Jing Zhang, Yunhua Chen, Xiangdong Zhuo, Yong Yang. *Thin Solid Films*, 2010, **519**, 778-783.
11. Haixia Li, Hongmei Bai, Zhanliang Tao, Jun Chen. *J. Power Sources*, 2012, **217**, 102-107.
12. J.W. Wang, Y. He, F. Fan, X.H. Liu, S. Xia, Y. Liu, C.T. Harris, H. Li, J.Y. Huang, S.X. Mao, T. Zhu. *Nano Lett.*, 2013, **13**, 709-715.
13. K.C. Candace, N.P. Reken, J.O. Michael, A.K. Brian, Y. Cui. *ACS Nano*, 2010, **4**, 1443-1450.
14. M. Ge, J. Rong, X. Fang, C. Zhou. *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2318-2323.
15. Z. Wen, G. Lu, S. Mao, H. Kim, S. Cui, K. Yu, X. Huang, P.T. Hurley, O. Mao, J. Chen. *Electrochem. Commun.*, 2013, **29**, 67-70.
16. H. Kim, J. Cho. *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3688-3791.
17. Y. Yao, M.T. McDowell, I. H. Ryu, Wu, N. Liu, L. Hu, W.D. Nix, Y. Cui, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2949-2954.
18. P. Gu, R. Cai, Y. Zhou, Z. Shao. *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 3876-3883.
19. X. Zhao, C.M. Hayner, M.C. Kung, H.H. Kung. *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**, 1079-1084.
20. Y. Hwa, W.S. Kim S.H. Hong, H.J. Sohn. *Electrochim. Acta*, 2012, **71**, 201-205.
21. Y. Ru, D.G. Evans, H. Zhu. *RSC Adv.*, 2014, **4**, 71-75.
22. V. Chabot, K. Feng, H.W. Park, F.M. Hassan, A.R. Elsayed, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen. *Electrochimica Acta*, 2014, **130**, 127-134.
23. S.Y. Chew, Z.P. Guo, J.Z. Wang, J. Chen, P. Munroe, S.H. Ng, L. Zhao, H.K. Liu, *Electrochem Commun.*, 2007, **9**, 941-946.
24. J.M. Jeong, B.G. Choi, S.C. Lee, K.G. Lee, S.J. Chang, Y.K. Han, Y.B. Lee, H.U. Lee, S. Kwon, G. Lee, C.S. Lee, Y.S. Huh, *Adv Mater.*, 2013, **25**, 6250-6255.
25. Sung-Min Hwang, Heon-Young Lee, Serk-Won Jang, Sung-Man Lee, Seung-Joo Lee, Hong-Koo Baik, and Jai-Young Lee. *Solid-State Lett.*, 2001, **4**, A97-A100.
26. Xiaodong Wu, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen, Xuejie Huang. *Electrochem. Comm.*, 2003, **5**, 935-939.
27. Xuelin Yang, Zhaoyin Wen, Shahua Huang, Xiujian Zhu, Xiangfeng Zhang. *Solid State Ionics*. 2006, **177**, 2807-2810.
28. Xuelin Yang, Zhaoyin Wen, Xiaoxiong Xu, Zhonghua Gu, and Shahua Huang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, **10**, A52-A55.
29. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин. *Электрохимическая энергетика*, 2011, **11**, 171-178.

30. H.-C. Shiao, D. Chua, H.-P., S. Slane, M. Salomon. *J. Power Sources*, 2000, **87**, 167-173.
31. E.J. Plichta, W.K. Behl. *J. Power Sources*, 2000, **88**, 192-196.
32. C.-K. Huang, J.S. Sakamoto, J. Wolfenstine, S. Surampudi, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2893-2896.
33. C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, *J. Electrochem. Soc.* 2002, **149**, A754-A760.
34. S. Herreyre, O. Huchet, S. Barusseau, F. Pertont, J.M. Bodet, P. Biensan. *J. Power Sources*, 2001, **97-98**, 576-580.
35. S.S. Zhang, T.R. Jow, K. Amine, G.L. Henriksen, *J. Power Sources*, 2002, **107**, 18-23.
36. N. Katayama, T. Kawamura, Y. Baba, J.-I. Yamaki. *J. Power Sources*, 2002, **109**, 321-326.
37. S.S. Zhang, K. Xu, J.L. Allen, T.R. Jow. *J. Power Sources*, 2002, **110**, 216-221.
38. Jiang Fan. *J. Power Sources*, 2003, **117**, 170-178.
39. G.E. Blomgren. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**, 326-329.
40. J. Vetter and P. Novák. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**, 338-342.
41. T.R. Jow, M.S. Ding, K. Xu, S.S. Zhang, J.L. Allen, K. Amine and G.L. Henriksen. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**, 343-348.
42. M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, L.D. Whitcanack, K.B. Chin, S. Surampudi, H. Croft, D. Tice and R. Staniewicz. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**, 349-358.
43. M.D. Levi, C. Wang, J.S. Gnanaraj and D. Aurbach. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**, 538-542.
44. Химическая энциклопедия, т. 4. Н.С. Зефилов гл. ред., – М. Большая Российская энциклопедия, 1995, 640 с.
45. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. Химические источники тока с литиевым электродом – Красноярск, изд-во Красноярск. ун-та, 1983, 247 с.
46. Characterization of solutes in nonaqueous solvents, G.Mamantov ed., New-York, London, Plenum Press, 1978.
47. В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. Химические источники тока. – М., Энергоиздат. 1981. 360 с.
48. Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. – М.: Химия, 1989. 252 с.
49. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, И.И. Грудянов. Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240 с.