

УДК 544.651.1

ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ НИКЕЛЯ В ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ ЭНЕРГИИ

Г.И. Сигейкин¹, А.М. Михайлова², Н.Н. Ковынёва², Е.Д. Михайлов²

¹ ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук
РФ 119333, Москва, ул. Вавилова, 44, корп. 2
тел.: 8(499) 135-20-58; e-mail: mza2@ipiran.ru

² ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина
РФ 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77
8-(8452)-998627; kovinyovann@bk.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.20.010

Заключение совета рецензентов: 04.09.15 Заключение совета экспертов: 11.09.15 Принято к публикации: 18.09.15

В работе исследовалась возможность использования интеркалированных оксидов никеля в качестве катодного материала для создания источника тока с твердым электролитом $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что при функционировании твердофазной электрохимической системы $\text{Na(Hg)} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_{0,2}\text{NiO}_2$ продукт реакции также является твердым электролитом с проводимостью по ионам щелочного металла. Получены электротехнические характеристики лабораторных макетов химических источников тока.

Ключевые слова: химический источник тока (ХИТ), твердый электролит, β -глинозем.

THE INTERCALATED OXIDES OF NICKEL IN SOLID PHASE POWER CONVERTERS

G.I. Sigeikin¹, A.M. Mikhailova², N.N. Kovyneva², E.D. Mikhailov²

¹ Interdepartmental Center of Analytical Researches in the Field of Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the RAS
2 block, 44 Vavilov str., Moscow, 119333 Russian Federation
ph.: 8(499) 135-20-58; e-mail: mza2@ipiran.ru

² Federal State Institution of Science
Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77 Polytechnicheskaya str., Saratov, 410054 Russian Federation
ph.: 8(452) 99-86-27; e-mail: kovinyovann@bk.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.20.010

Referred 04 September 2015 Received in revised form 11 September 2015 Accepted 18 September 2015

The article considers the possibility of using intercalated oxides of nickel as cathode material of current source with a solid electrolyte $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. It is established that at the functioning of solid-state electrochemical system $\text{Na(Hg)}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_{0,2}\text{NiO}_2$, the reaction product is a solid electrolyte with a conductivity of alkali metal ions. There are obtained electrical characteristics of laboratory model chemical current source.

Keywords: chemical current source, solid electrolyte, β -alumina.





Сигейкин Геннадий Иванович
Gennadiy I. Sigeikin

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук.

Образование: Уральский технический университет (Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова).

Область научных интересов: химические источники тока и суперконденсаторы.

Публикации: 185, в том числе 1 монография.

Information about the author: DSc (chemistry), Interdepartment Center of Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of Russian Academy of Sciences.

Education: Ural State Technical University.

Research area: chemical sources of electricity and super-capacitors.

Publications: 185, including 1 monograph.



Михайлова Антонина
Михайловна
Antonina M. Mikhailova

Сведения об авторе: д-р хим. наук, профессор, ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина.

Образование: Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского.

Область научных интересов: ионика твердого тела.

Публикации: более 200, в том числе 1 монография, 52 авторских свидетельства и патента.

Information about the author: DSc (chemistry), Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

Education: Saratov State University.

Research area: solid state ionics.

Publications: more than 200, including 1 monograph, 52 inventor's certificate and patent.



Ковынёва Наталья Николаевна
Natalya N. Kovyneva

Сведения об авторе: канд. техн. наук, ассистент, Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина.

Образование: Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского.

Область научных интересов: химические источники тока, твердые электролиты.

Публикации: 26 и 1 патент.

Information about the author: PhD (engineering), Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

Education: Saratov State University.

Research area: chemical current sources, solid electrolytes.

Publications: 26 and 1 patent.



Михайлов Егор Дмитриевич
Egor D. Mikhailov

Сведения об авторе: аспирант, Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина.

Образование: Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина.

Область научных интересов: водородная энергетика, топливные элементы.

Публикации: 18.

Information about the author: postgraduate, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

Education: Yuri Gagarin State Technical University of Saratov.

Research area: hydrogen energy, fuel cell.

Publications: 18.



Введение

К особенностям электрохимических систем с твёрдым электролитом можно отнести отсутствие жидкой фазы, высокую сохранность (до 20 лет) и униполярную проводимость твёрдого электролита, обеспечивающую реализацию продуктов разряда исключительно в области катода и за счет этого позволяющую системе функционировать в аккумуляторном режиме. На этом же принципе основана работа литий-ионных аккумуляторов [1–3]. В статье [4], посвящённой исследованию поведения β - Al_2O_3 на границе с органическими комплексами с переносом заряда (КПЗ), которые обладают полупроводниковой проводимостью p -типа, было показано, что такое явление существует, и оно может быть положено в основу создания твёрдофазного обратимого химического источника тока (ХИТ). Однако, ввиду большого молекулярного веса органических полупроводников p -типа, последние не обеспечивают высокую удельную энергию ХИТ, теоретическое значение которой составляет всего лишь $200 \div 300$ Вт·ч/кг, хотя ЭДС таких систем имеет достаточно высокое значение ~ 3 В благодаря использованию анода из щелочного металла. Для того чтобы повысить удельную энергию целесообразно оценить возможность использования в ХИТ неорганических легированных оксидов переходных металлов, также обладающих полупроводниковой проводимостью p -типа. Теоретическая энергия ХИТ на основе щелочного металла и неорганических оксидов d -элементов составляет $800 \div 1\ 000$ Вт·час/кг, т.е. в 3–4 раза превышает значение аналогичного параметра для систем с органическими полупроводниками p -типа. В данной работе предпочтение отдано легированным оксидам никеля с проводимостью p -типа.

Методика эксперимента

Синтез полиалюмината натрия [5] проводили в печи при температуре $1\ 380 \div 1\ 400$ °С в течение 2-х часов. Исходную смесь и синтезированный порошок перетирали в фарфоровой мельнице в течение 3–4 часов. Полученный порошок алюмината натрия анализировали на фазовый состав, содержание оксида натрия и легирующих добавок определяли по пикнометрической плотности. Формирование электро-

литных мембран проводили методом двухстороннего прессования при давлении $5 \div 6$ т/см². Полученные в виде таблеток диаметром 12 мм и толщиной $2 \div 3$ мм образцы спекались в вакуумной электропечи в среде инертного газа – аргона.

Полиалюминат лития, согласно [6], не удается получить прямым синтезом, и поэтому его готовили путем ионного обмена между полиалюминатом натрия и расплавом LiNO_3 . Таким образом, обычно получается смешанный полиалюминат состава $x\text{Na}_2\text{O} \times y\text{Li}_2\text{O} \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x + y > 1$. Материал проявляет так называемую соионную проводимость, сущность которой состоит в том, что при замещении примерно 50 % ионов Na^+ ионами Li^+ число переноса последних практически достигает единицы, т.е. ионы Na^+ перестают участвовать в переносе тока. При полном замещении ионов Na^+ ионами Li^+ проводимость уменьшается на несколько порядков.

Химический синтез оксидных легированных полупроводников p -типа (Li_xNiO_2 , Na_xNiO_2) осуществлялся отжигом смесей LiOH или NaOH с различными соединениями никеля (оксид, нитрат, карбонильный никель) в атмосфере воздуха при 923 К в течение определенного промежутка времени (от 3 до 24 ч). Для более полного окисления Ni^{+2} до Ni^{+3} применяли четырехкратный избыток LiOH в сравнении со стехиометрическим.

Твёрдые электролиты можно получать электрохимическим способом при катодной поляризации в ячейках с униполярным твёрдым электролитом путем миграции основного иона проводимости последнего в катодный материал. Электросинтез оксидных интеркалированных полупроводников p -типа, обладающих свойствами твердого проводника по ионам натрия, проводился в гальваностатическом режиме в диапазоне токов $5 \div 15$ мкА/см² при температуре 363 К.

Используемые в работе химические реактивы марки ч.д.а. предварительно сушились в вакуумной камере. Состав продуктов контролировался методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализов.

Сборка двух- и трехэлектродных твердофазных ячеек (рис. 1) для электрохимических исследований проводилась в боксах 8ПП1-ОС в атмосфере сухого аргона высшего сорта (ГОСТ-10157-73) и сухой воздушной атмосфере с контролируемой влажностью (по точке росы не выше 243 К).



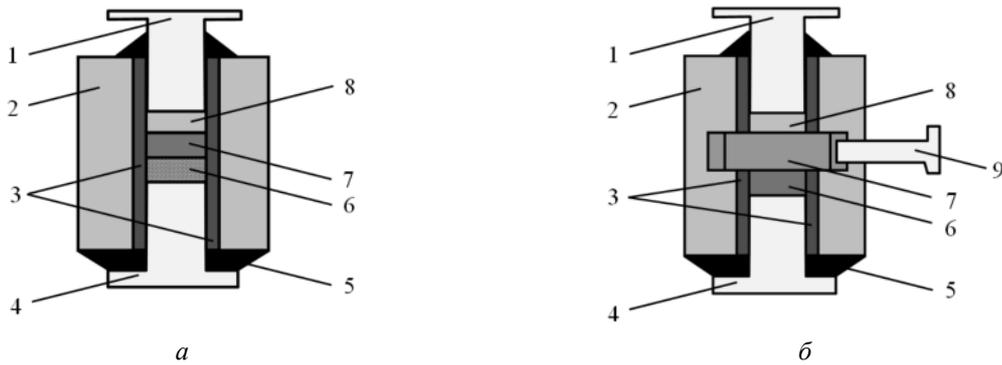


Рис. 1. Конструкция двухэлектродной (а) и трехэлектродной (б) твердофазных ячеек: 1, 4 – пуансоны (токоотводы); 2 – корпус; 3 – изолирующая втулка; 5 – герметик; 6 – катодный материал; 7 – твердый электролит; 8 – анодный материал; 9 – электрод сравнения

Fig. 1. The design of the two-electrode (a) and three-electrode (b) solid-state cells: 1, 4 – punches (collectors); 2 – body; 3 – insulating bushing; 5 – sealant; 6 – cathode; 7 – solid electrolyte; 8 – anode; 9 – reference electrode

Электрохимические измерения осуществляли на потенциостате Elins P-30I. Исследования в переменном токе проходили с помощью импедансметра Elins Z-2000. Выходные параметры фиксировались компьютером с соответствующим программным обеспечением. Температура ячеек, при которой проводились электрические измерения, контролировалась с точностью $\pm 0,1$ К термостатом U-10.

Результаты и их обсуждение

Методом переменного тока исследовались различные типы полюалюминатных твёрдых электролитов. Обработка полученных результатов проводилась на основе модели адсорбционной релаксации двойного электрического слоя, предложенной Б.М. Графовым и Е.А. Укше [7].

Путем обработки графоаналитическим методом частотной зависимости входных параметров R и C в

диапазоне частот $0,1 \div 200$ кГц были определены объемная проводимость и поляризационное сопротивление на ячейках с обратимыми и необратимыми электродами ($\text{Na}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Na}$, $\text{Pt}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$), температурные зависимости которых согласуются с уравнением Аррениуса:

$$\sigma T = \sigma^0 \exp(-E_\sigma / kT), \quad (1)$$

$$R_{F1} T^{-1} = R_F^0 \exp(-E_F / kT), \quad (2)$$

где σ – объемная проводимость; R_{F1} – поляризационное сопротивление; σ^0 и R_F^0 – соответствующие предэкспоненциальные множители; E_σ и E_F – соответствующие энергии активации; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Результаты определения параметров этих уравнений, а также значения σ и R_{F1} приведены в табл. 1.

Таблица 1

Объемная проводимость и поляризационное сопротивление полиалюминатных электролитов

Table 1

Bulk conductance and polarization resistance of polyaluminium electrolytes

Твёрдый электролит	Объемная проводимость		Поляризационное сопротивление	
	$\sigma, 25^\circ\text{C}, \text{См/см}$	$E_\sigma, \text{эВ}$	$R_{F1}, 25^\circ\text{C}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$E_F, \text{эВ}$
$1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0054	0,148	226	0,314
$1,1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,1\text{MgO} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0295	0,143	102	0,453
$1,6\text{Na}_2\text{O} \times 0,6\text{CoO} \times 0,2\text{TiO}_2 \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$	0,0160	0,143	49	0,424

В соответствии с полученными данными, наименьшим поляризационным сопротивлением и достаточно высокой объемной проводимостью на границе со щелочным металлом (литием, натрием) обладает электролит состава $1,6\text{Na}_2\text{O} \times 0,6\text{CoO} \times 0,2\text{TiO}_2 \times 11\text{Al}_2\text{O}_3$.

При обработке гальваностатических поляризационных кривых, используемых для оценки степени превращения вещества и подтверждающих топохи-

мический механизм твердофазной реакции, были определены основные критерии ее протекания, из анализа которых следует, что топохимическая реакция проходит с диффузионным контролем, т.е. лимитирующей стадией является диффузия ионов щелочного металла в объеме оксида.

После сравнительного анализа экспериментально полученных кривых гальваностатического восстановления некоторых предварительно окисленных

никелатов в 1М растворе перхлората лития в пропиленкарбонате можно сделать вывод о том, что поведение NaNiO_2 на границе с $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -электролитом, проводящим по ионам Na^+ , аналогично поведению LiNiO_2 в растворе перхлората лития в пропиленкарбонате (рис. 2).

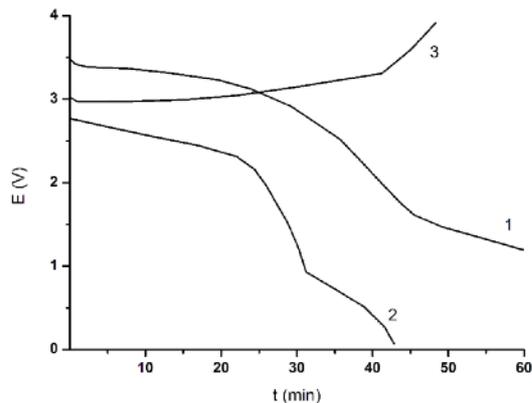


Рис. 2. Разрядные (1; 2) и зарядная (3) кривые при $i = 1 \text{ mA/cm}^2$, $T = 295 \text{ K}$ систем:

1 – $\text{Li} / \text{LiClO}_4, \text{ПК} / \text{Li}_x\text{NiO}_2$; 2, 3 – $\text{Na} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_x\text{NiO}_2$

Fig. 2. Discharge (1; 2) and charging (3) curves at $i = 1 \text{ mA/cm}^2$, $T = 295 \text{ K}$ systems:

1 – $\text{Li} / \text{LiClO}_4, \text{ПК} / \text{Li}_x\text{NiO}_2$; 2, 3 – $\text{Na} / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_x\text{NiO}_2$

Согласно анализу гальваностатических разрядно-зарядных кривых, полученных при плотности тока $i = 1 \text{ mA/cm}^2$, $T = 298 \text{ K}$ после сообщения ячейке зарядной ёмкости $5,7 \text{ MAч}$, что приблизительно отвечает составу $\text{Na}_{0,4}\text{NiO}_2$, можно предположить, что окисление никелата натрия сопровождается переходом трёхвалентного никеля в четырёхвалентное состояние при одновременном переходе соответствующего количества катионов Na^+ в твёрдый электролит. При этом заряд протекал при напряжении ниже потенциала разложения $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, а именно, не более $4,5 \text{ V}$.

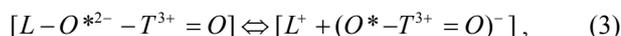
Добавление катиона к полупроводниковому материалу в качестве более сильного донора искажает кристаллическую решетку кристалла по отношению к нейтральному состоянию. Следствием этого является изменение структуры вакансий в кристаллах, которое стимулирует электронное перераспределение и возникновение ионной составляющей проводимости за счет увеличения количества дефектов решётки: вакансий и дырок.

Поскольку продукт суммарной электродной реакции ХИТ реализуется в области катода, то модель, описывающая поведение электрохимических систем в целом, по-видимому, будет определяться моделью, описывающей поведения катода – оксида переходного металла – как полупроводника p -типа и базирующейся на основных положениях физики твёрдого тела. Из анализа соотношения работ выхода электрона из щелочного металла и полупроводника p -типа вытекает, что при их контакте электроны имеют более низкую работу выхода из щелочного металла и компенсируют дырки полупроводника, а атомы остаются свободными и занимают имеющиеся вакансии.

При замыкании электрохимической ячейки на внешнее сопротивление ионы щелочного металла под действием электрического поля направляются в объём катода, который сам инжектирует дырки и вакансии, обеспечивая миграцию и диффузию катиону щелочного металла для компенсации заряда, сохраняя при этом электронейтральность продукта реакции. Исходя из литературных данных, образование твёрдого никелата в системе оксид щелочного металла/оксид никеля можно представить как образование твёрдого раствора [8].

Характерная особенность полупроводниковых оксидных катодов состоит в том, что их электрохимическая активность симбатно связана с величиной их дырочной электропроводности. Это может быть объяснено тем, что механизмы этих процессов имеют общую основу.

При определённых температурах наряду с дырочной проводимостью наблюдается ионная проводимость, обусловленная термической диссоциацией дырочного комплекса:



где T – переходный металл, например Ni ; L – щелочной металл.

Диссоциация здесь понимается в том смысле, что ионы, которые фиксированы в определенных кристаллических точках, приобретают подвижность, т.е. способность переносить заряд под действием электрического поля.

Возможность существования иона переходного металла в нескольких окислительных состояниях позволяет объяснить высокую электропроводность некоторых оксидов переходных металлов электронными переносами типа $M^{n+1} + M^{n+} \rightarrow M^{n+} + M^{n+1}$ на d -уровни металла. Но такой перенос, согласно принципу контролируемой валентности, возможен лишь при введении примесей. В частности, вводя в оксид никеля Ni_2O_3 ионы Na^+ или Li^+ вместо Ni^{3+} , можно получить в нём, вследствие необходимости выполнения правила электронейтральности, некоторое количество ионов Ni^{4+} .

Анализ представленных на рис. 3 потенциодинамических кривых окисления NaNiO_2 в системе $\text{Pt} / \text{NaNiO}_2 / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и восстановления продукта окисления (б) показал: потенциалы максимумов тока для обоих процессов зависят от скорости развертки потенциала, что свидетельствует о необратимости процессов, т.е. о контроле электродных процессов стадией переноса заряда. Зависимость потенциала пика тока восстановления ϕ_{Red} от скорости развертки потенциала V_p , полученная Никольсоном и Шейном [9], имеет вид:

$$\phi_{\text{Red}} = \phi^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} [0,78 - \ln k_s + \ln \sqrt{D_{\text{Ox}} B}], \quad (4)$$

$$B = \frac{\alpha n_a F V_p}{RT}, \quad (5)$$

где ϕ^0 – стандартный потенциал; D_{O_x} – коэффициент диффузии окисленной формы; k_s – стандартная константа скорости электродного процесса; α – коэффициент переноса; n_α – количество электронов, участвующих в реакции; V_p – скорость развертки потенциала; или

$$\phi_p = A - \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F} \ln V_p, \quad (6)$$

т.е. потенциал пика линейно зависит от $\ln V_p$.

Для процесса окисления уравнение (6) можно записать в виде:

$$j_p = A' + \frac{RT}{2\beta n_\beta F} \ln V_p, \quad (7)$$

где $\beta = 1 - \alpha$.

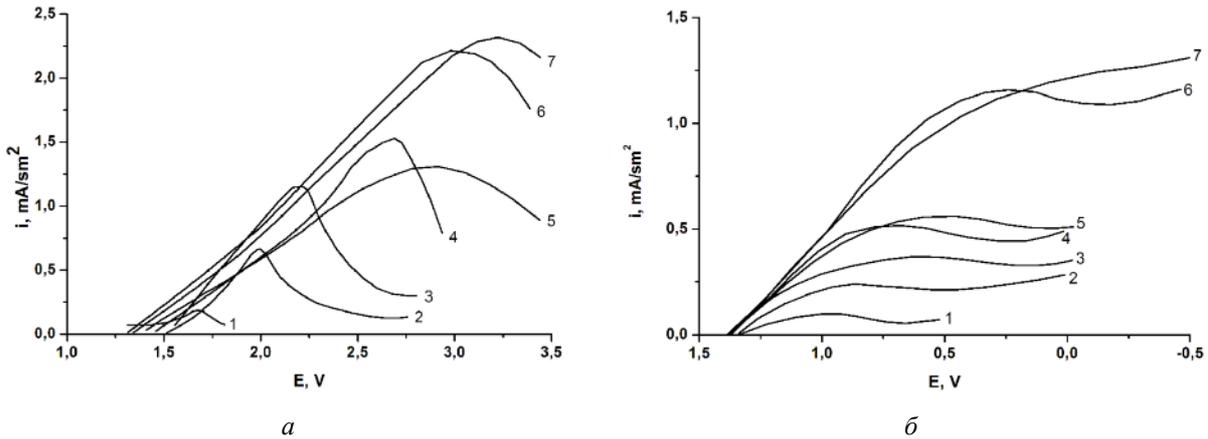


Рис. 3. Потенциодинамические кривые окисления NaNiO_2 в системе $\text{Pt} / \text{NaNiO}_2 / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и восстановления продукта окисления (б) при V_p , мВ/сек: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 8; 6 – 10; 7 – 20
Fig. 3. Potentiometric curves of NaNiO_2 oxidation in the $\text{Pt} / \text{NaNiO}_2 / \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ system (a) and recovery of the oxidation product (b) at V_p , mV/sec: 1 – 0,1; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 8; 6 – 10; 7 – 20

Полученные зависимости потенциалов пиков токов окисления и восстановления от $\ln V_p$ имеют два линейных участка. Это, вероятно, объясняется тем, что пики являются сложными, т.е. представляют собой комбинацию, например, двух близкорасположенных пиков, о чем говорит большая полуширина и размытость пиков на рис. 3. Вычисленные из наклона линейных участков в области больших скоростей развертки потенциала αn_α и βn_β оказались практически равными 0,01. Если действительно эти участки относятся к процессам окисления-восстановления для одной и той же электродной реакции, то равенство $\alpha n_\alpha = \beta n_\beta$ означает $\alpha = \beta = 0,5$. Тогда $n_\alpha = n_\beta = n = 0,02$. Следовательно, в рассматриваемом процессе происходит передача одного электрона на 50 атомов никеля. Это можно объяснить тем, что никелат натрия является полупроводником с высокой электронной проводимостью, и, соответственно, с высокой делокализацией электронов.

Для оценки возможности применения исследованных интеркалированных оксидов никеля в качестве катодного материала в твердофазных преобразователях энергии были собраны макетные образцы ХИТ с твердым электролитом $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и определены их основные технические характеристики. Способ изготовления макета ХИТ (рис. 4) заключается в следующем.

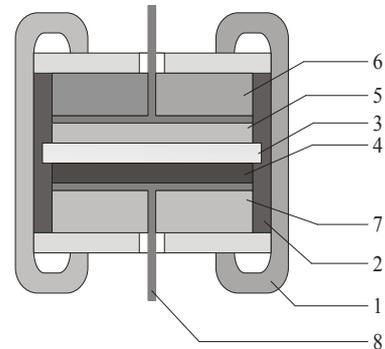


Рис. 4. Конструкция ХИТ с мембраной из β -глинозёма: 1 – корпус; 2 – изоляционное кольцо; 3 – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 – катод; 5 – анод; 6, 7 – изолятор; 8 – токоотвод
Fig. 4. The design of the chemical current source with the membrane of $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina): 1 – body; 2 – insulating ring; 3 – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 4 – cathode; 5 – anode; 6, 7 – insulator; 8 – collector

В качестве анода для всех систем применялся металлический натрий либо его амальгама, содержащая 10 % (вес.) ртути. Таблетки из β -глинозёма 3 запрессовывали под давлением в металлический корпус 1 с использованием изоляционного кольца 2. С одной стороны к таблетке твёрдого электролита подпрессовывали активную катодную массу 4, и эту сторону завальцовывали. Затем в боксе в сухой аргонной атмосфере на таблетку из β -глинозёма наносили активную анодную массу 5. В отдельных образцах ис-

пользовали так называемый матричный катод, изготавливаемый из смеси активной массы порошка β -глинозема, никелата и сажи. В элементе размещены токоподводы 8 и изоляционные прокладки 6, 7.

Согласно представленным результатам, авторы данной статьи экспериментально подтвердили возникновение суперионного эффекта в неорганических полупроводниках p -типа, к которым относится оксид никеля при его катодной поляризации. Ионная составляющая проводимости имеет значение не ниже, чем проводимость β - Al_2O_3 , т.е. 10^{-2} См/см.

Заключение

Анализ результатов выполненных исследований показал, что при функционировании твёрдофазной электрохимической системы, включающей полупроводниковые катодные материалы p -типа на основе оксидов никеля, интеркалированных щелочным металлом, и твёрдый электролит β - Al_2O_3 , продукт реакции также является твёрдым электролитом с проводимостью по ионам щелочного металла. Таким образом, интеркалированные оксиды никеля можно рекомендовать в качестве перспективного катодного материала для создания источника тока с твёрдым электролитом β - Al_2O_3 . Проведенные испытания лабораторных макетов ХИТ на основе системы $\text{Na}(\text{Hg})|\beta\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{Na}_{0,2}\text{NiO}_2$ показали следующие характеристики: ЭДС $3,2 \div 4,0$ В; внутреннее сопротивление $3 \cdot 10^2$ Ом; напряжение разряда $2,5 \div 2,8$ В; напряжение заряда 3,2 В; отдача по емкости $60 \div 80$ %; теоретическая удельная энергия $700 \div 820$ Вт·ч/кг. Работа ХИТ в целом лимитируется катодом. Использование данной твёрдофазной системы может быть положено в основу создания натрий-ионного аккумулятора, функционирующего аналогично литий-ионному, если в качестве анода использовать инертный электропроводящий материал, например углеродные нанотрубки.

Список литературы

1. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития литиевых аккумуляторов // Успехи химии. 2002. № 4. С. 378–398.
2. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983.
3. Львов А.Л. Литиевые источники тока // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 3. С. 45–51.

4. Михайлова А.М., Ефанова В.В., Михайлов Д.О., Ковынёва Н.Н. Механизм и кинетика электродных процессов в системах с твёрдым полимерным полиалюминатным электролитом // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 798–805.

5. Букун Н.Г., Укше Е.А., Москвина Е.И., Доросинский А.Л. Твёрдофазный синтез полиалюмината натрия // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 21, № 7. С. 1722–1726.

6. Третьяков Ю.Д. Развитие химии твёрдофазных материалов с высокой ионной проводимостью // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 6, С. 1014–1018.

7. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.

8. Морин Ф. Полупроводниковые окислы переходных металлов. В сб.: Диэлектрическая спектроскопия. М.: Изд-во Ин. лит-ры, 1960. С. 221–264.

9. Nicholson R.S., Shain I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems // Anal. Chem. 1964. Vol. 36, № 4. P. 706–723.

References

1. Skundin A.M., Efimov O.N., Yarmolenko O.V. Sovremennoe sostoânie i perspektivy razvitiâ litievyyh akkumulâtorov. *Uspëhi himii*, 2002, no. 4. pp. 378–398 (in Russ.).
2. Kedrinsky I.A., Dmitrienko V.E., Povarov Yu.M., Grudyanov I.I. Himičeskie istočniki toka s litievym èlektrodom. Krasnoyarsk: Izd-vo Krasnoâr. un-ta, 1983 (in Russ.).
3. L'vov A.L. Litievye istočniki toka. *Sorosovskij obrazovatel'nyj žurnal*, 2001, vol. 3, pp. 45–51 (in Russ.).
4. Mihailova A.M., Efanova V.V., Mihailov D.O., Kovyneva N.N. Mehanizm i kinetika èlektrodnyh processov v sistemah s tverdym polimernym polialûminatnym èlektrolitom. *Èlektrohimia*, 2011, vol. 47, pp. 798–805 (in Russ.).
5. Bukun N.G., Ukshe E.A., Moskvina E.I., Dorosinsky A.L. Tverdogfaznyj sintez polialûminata natriâ. *Žurn. neorg. himii*, 1986, vol. 21, no. 7, pp. 1722–1726 (in Russ.).
6. Tretyakov Yu.D. Razvitie himii tverdogfaznyh materialov s vysokoj ionnoj provodimost'û. *Izv. AN USSR. Neorganičeskie materialy*, 1979, vol. 15, no. 6, pp. 1014–1018 (in Russ.).
7. Grafov B.M., Ukshe E.A. Èlektrohimicheskie cepi përemennogo toka. Moscow: Nauka Publ., 1973 (in Russ.).
8. Morin F. Poluprovodnikovye okisly perehodnyh metallov. V sb.: Dièlektričeskaâ spektroskopiiâ. Moscow: Izd-vo In. lit-ry, 1960, pp. 221–264 (in Russ.).
9. Nicholson R.S., Shain I. Theory of stationary electrode polarography. Single scan cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, no. 4, pp. 706–723 (in Eng.).

Транслитерация по ISO 9:1995

