

УДК 541.136

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ДИФфуЗИИ ЛИТИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К.И.Придатко, А.В.Чуриков, М.А.Волгин

Саратовский государственный университет, Россия

Поступила в редакцию 30.09.03 г.

Исследована кинетика электродиффузионных процессов в тонкопленочных литий-углеродных электродах. Для определения скорости диффузии лития в углеродной матрице применен импульсный потенциостатический метод в варианте малого сигнала. Для области электродных потенциалов 0.01–1 В (vs Li/Li⁺) определена концентрационная зависимость коэффициента диффузии лития, интервал значений составил $(0.5 \pm 15) \times 10^{-10}$ см²/с. Изучено влияние температуры на диффузионные процессы в литий-углеродном электроде.

The kinetics of electrodiffusion processes in the lithiated carbon electrodes was investigated. A small-signal pulse potentiostatic method is employed for the estimation of lithium-in-carbon diffusion rate. Dependence of lithium chemical diffusion coefficient on the lithium concentration was recorded in potential range from 0.01 to 1 V vs Li/Li⁺, the values between 0.5×10^{-10} and 1.5×10^{-9} cm²/s were registered. Temperature influence on the diffusion process in the lithiated carbon electrodes was studied.

ВВЕДЕНИЕ

Создание литий-ионного аккумулятора стимулировало работы по разработке и исследованию различных твердофазных веществ, способных обратимо поглощать катионы лития по электрохимическому механизму и поэтому потенциально пригодных к использованию в качестве анодных и катодных материалов в литиевых аккумуляторах [1–3]. Применимость таких электродных материалов оценивается по ряду электрохимических параметров, таких как удельная емкость, обратимость зарядно-разрядного цикла, длительность эффективного циклирования и др. Поскольку все эти параметры зависят от скорости разряда и заряда электрода, возникает задача надежного измерения скорости диффузии лития в материалы-матрицы.

Информацию о протекании диффузионных процессов в интеркалируемых материалах наиболее часто получают, применяя методы потенциостатического прерывистого титрования (potentiostatic intermittent titration technique (PITT)) [4–12], гальваностатического прерывистого титрования (galvanostatic intermittent titration technique (GITT)) [13–15], импедансной спектроскопии [16–19], циклической вольтамперометрии (ЦВА) при малых скоростях развертки [20, 21], а также классические методы спада потенциала [22] и спада тока [23]. Методы PITT и GITT близки к методам релаксации тока и потенциала, отличаются последовательным прохождением всей кривой интеркаляции стандартными импульсами малой амплитуды. Обзор работ по определению релаксационными методами химического коэффициента диффузии лития в углеродных анодных и некоторых катодных материалах для литиевых аккумуляторов проведен в [24, 25]. Применительно к катодным интеркалируемым

материалам возможности методов подвергаются анализу в [26]. Сводка кинетических параметров для электродов на основе Li₄Mn₂O₄ приводится в исследовании [27]. Необходимо отметить, что даже для электродных материалов одинаковой природы измеренные коэффициенты диффузии лития могут отличаться на несколько порядков в зависимости от применяемых технологий синтеза, размеров частиц, электрохимических методов исследования.

Метод ЦВА позволяет определить скорость диффузии только при определенных значениях потенциала электрода, соответствующих положению пиков тока на циклической вольтамперограмме. Наиболее существенным недостатком метода является трудность обеспечения условия малого изменения концентрации. Смещение положений пиков на шкале потенциалов при увеличении скорости сканирования, наблюдаемое даже для ультратонких электродов при минимальных скоростях развертки потенциала [28], означает отклонение от начального состава электрода и придает вычисленным параметрам смысл эффективных.

Данные о скорости диффузии можно получить также импедансным методом путем анализа параметров выбранной электрической эквивалентной схемы, моделирующей электрохимическую систему. Недостатком метода является неоднозначность интерпретации его результатов: импедансный отклик сложной системы нередко удается удовлетворительно описать несколькими различными эквивалентными схемами. Наличие большого количества варьируемых параметров делает вычисленные значения коэффициентов диффузии недостаточно надежными.

Поэтому методы циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии следует применять в качестве дополнительных к импульсным.

В связи с этим ценными являются те исследования, где используется комплекс электроаналитических методов. В своем обширном цикле работ Леви и Орбах с коллегами применили комбинацию методов РИТТ, ГИТТ, ЦВА и импедансной спектроскопии к тонким графитовым и углеродным анодам [28–34], к катодам на основе оксидов переходных металлов [34–41] и установили, что разные методы получения кинетических и диффузионных данных дают весьма сходные результаты.

Весьма полный анализ транспортных процессов, протекающих в катодных материалах слоистой структуры, выполнен в работах южнокорейских ученых [42–50]. Сочетая теоретическое моделирование с импедансометрией, ЦВА, ГИТТ и обработкой токовых транзиев в потенциостатических условиях, авторы исследовали транспортные процессы в литированных оксидах кобальта [42–46], ванадия [47, 48] и марганца [49, 50].

Стоит отметить, что, несмотря на весьма большое число публикаций по исследованию диффузионных процессов в интеркалируемых электродных материалах, влияние температуры на характеристики этих процессов изучалось редко. Между тем этот вопрос заслуживает более пристального внимания. Так, авторы [51, 52] для широкого интервала температур (от -35 до $+45^\circ\text{C}$) исследовали кинетику интеркаляции лития в карбонизированную ткань и скорость коррозии лития из интеркалята, установив ряд важных фактов. Температурная зависимость равновесного потенциала интеркалята нелинейна и в рассмотренном диапазоне может быть охарактеризована двумя значениями температурного коэффициента. Отмечено весьма сильное влияние температуры на скорость коррозии лития из интеркаляционного электрода. Однако температурная зависимость коэффициента диффузии лития не обсуждается.

Значительный научный и практический интерес представляет исследование процессов переноса в литий-углеродных электродах при варьировании различных внешних и внутренних факторов. Для этой цели важен выбор объектов и методов. По сравнению с композитными многокомпонентными электродами электрохимический отклик тонкопленочных модельных электродов, не содержащих пористой макроструктуры и неактивных компонентов, интерпретируется надежнее [24, 25]. Среди электроаналитических методов исследования предпочтение следует отдать малоамплитудным методикам, не вызывающим значительных концентрационных изменений в соединениях внедрения. Наконец, важен учет влияния поверхностного пассивного слоя на транспортно-диффузионные процессы в интеркаляте.

В настоящей работе ставилась задача изучения обратимого внедрения лития из неводного электролита в пленочные углеродные электроды малоамп-

литудным импульсным потенциостатическим методом в условиях варьирования нескольких факторов эксперимента: направления переноса частиц, температуры, состава электрода (объемной концентрации лития в интеркаляте). В качестве дополнительного применен метод ЦВА при различных скоростях развертки потенциала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Рабочий электрод представлял собой тонкий углеродный слой, нанесенный равномерно на никелевую подложку каталитическим пиролизом толуолсодержащей газовой фазы по разработанной ранее методике [53]. Количество осажденного углерода рассчитывалось по изменению массы подложки до и после осаждения. В среднем толщина углеродного слоя составляла около 1 мкм .

Электрохимические измерения проводились на предварительно отциклированных ячейках, содержащих, кроме рабочего, литиевые противоэлектрод и электрод сравнения (потенциалы в статье приведены относительно литиевого электрода в том же растворе). В качестве электролита выбран 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната с диметоксизаном (объемное соотношение $7:3$). Влажность электролита составляла 30 ppm . Ячейки хранились при 25°C , электрохимические измерения были выполнены в интервале температур от 25 до 60°C .

С целью достижения воспроизводимых характеристик исследуемого Li_xC_6 электрода его предварительно тренировали, проводя несколько гальваностатических циклов интеркаляции/деинтеркаляции лития, что способствует формированию пассивирующего слоя на поверхности интеркалята. Циклирование происходило в интервале потенциалов от 0.01 до 2 В при плотности тока 20 мкА/см^2 . В ходе эксперимента, чтобы нивелировать влияние фактора роста пассивной пленки, использовался последовательный переход от максимальной температуры к минимальной. При переходе на новую температуру рабочий электрод дополнительно несколько раз циклировали для стабилизации характеристик. Электрохимические измерения выполняли на потенциостате ПИ-50-1 в режиме компенсации омического сопротивления наложением ступеньки потенциала ΔE , равного ± 10 или $\pm 30\text{ мВ}$, при варьировании потенциала электрода E в интервале от 0.01 до 1 В . Для улучшения временного разрешения регистрация отклика ячейки осуществлялась одновременно запоминающими осциллографами С9-8 и С8-13 и самопишущими потенциометрами КСП. При применении метода ЦВА скорость развертки потенциала изменяли от 0.01 до 0.5 мВ/с , циклические вольтамперограммы регистрировали планшетными потенциометрами ПДП и ЛКД.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Импульсный потенциостатический метод.

Подробный теоретический анализ применения хроноамперометрического метода к определению скорости интеркаляции лития сделан в предыдущих работах [12, 54, 55]. Разработанный теоретический подход учитывает замедленную диффузию частиц в объеме электрода и затрудненный перенос заряда через границу электрод/раствор. Ключевым фактором, ограничивающим скорость переноса частиц через границу раздела при внедрении (или экстракции), является наличие пассивного поверхностного слоя, что имеет особое значение для литиевых интеркаляционных соединений.

В режиме малого потенциостатического возмущения выражение транзientа тока имеет вид [25]:

$$j = \frac{2\Delta E}{R_s} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-\alpha_n^2 D t / L^2)}{1 + 2\alpha_n / \sin 2\alpha_n}, \quad (1)$$

где j – плотность тока, R_s – эффективное удельное электрическое сопротивление границы раздела, D – химический коэффициент диффузии внедряющихся частиц, t – время от момента включения импульса напряжения ΔE , L – толщина слоя материала, α_n – n -й положительный корень характеристического уравнения $\alpha \operatorname{tg} \alpha = hL$, где $h = (-dE/dc)/nFDR$, – характеристический параметр, определяющий вид $j(t)$ кривых, dE/dc – производная потенциала электрода E по объемной концентрации c , n – число электронов, F – число Фарадея. Обработка транзientов тока с целью определения кинетических параметров электрода может быть проведена либо компьютерным моделированием с использованием уравнения (1), либо линейризацией начального и конечного участков $j(t)$ кривых в соответствии со следующими из уравнения (1) асимптотическими выражениями [25]:

$$j = \frac{\Delta E}{R_s} \left(1 - \frac{2h\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \right) \quad \text{при } t \ll L^2/D, \quad (2)$$

$$j = \frac{2\Delta E \exp(-\alpha_1^2 D t / L^2)}{R_s (1 + 2\alpha_1 / \sin 2\alpha_1)} \quad \text{при } t \gg L^2/D. \quad (3)$$

Зная ΔE и L и комбинируя коэффициенты прямых в координатах $j-\sqrt{t}$ и $\ln j-t$, вычисляем по уравнениям (2) и (3) R_s , D , h и dE/dc [12, 54, 55].

Типичные зарядные и разрядные транзientы тока в различных временных интервалах приведены на рис.1 (зарядом далее будем называть катодный процесс внедрения катионов лития в материал отрицательного электрода, разрядом – обратный анодный процесс извлечения лития). Для хроноамперограмм характерен быстрый всплеск тока при наложении ступеньки потенциала с последующей релаксацией в течение нескольких десятков-сотен секунд. Время релаксации определяется составом электрода

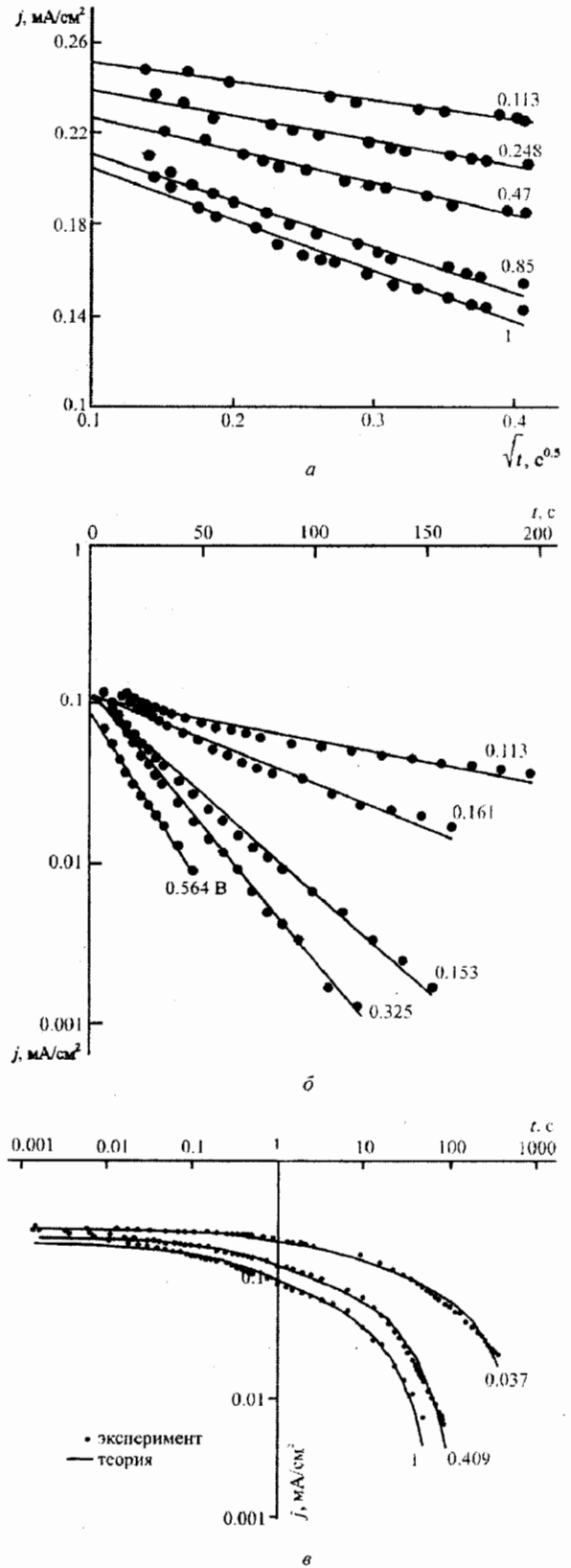


Рис.1. Типичные хроноамперограммы Li/C_6 электрода при $\Delta E = \pm 30$ мВ и температуре 60°C : а – начальные участки; б – конечные участки; в – полные кривые (а – катодный процесс; б, в – анодный процесс). Кривые различаются равновесным потенциалом электрода (в Вольтах)

по литию, температурой, а также амплитудой возмущающего импульса. Временные зависимости тока сохраняют линейный характер в соответствующих асимптотических координатах при всех исследованных температурах и начальных потенциалах электрода (рис.1, а, б). Экспериментальные транзисты тока для полного временного интервала и соответствующие им расчетные, полученные методом компьютерного моделирования, приведены на рис.1, в. Минимальное расхождение теоретических и экспериментальных кривых соответствует оптимальному набору параметров уравнения (1). Хроноамперограммы представлены для одной (повышенной) температуры, но они имеют аналогичный вид и при других изученных температурах. Изменение знака поляризации не вызывает значимого изменения в расчетных параметрах кривой релаксации тока.

Зависимости коэффициентов диффузии от начального потенциала электрода для трех температур представлены на рис.2. В целом при увеличении концентрации лития в углероде наблюдается снижение скорости диффузии, что объяснимо с позиций усиления взаимодействия между литиевыми частицами при заполнении ими интеркаляционных центров в электроде. Подобный ход $D(E)$ и $D(c)$ кривых неоднократно описан в литературе [25]. Можно выделить две области потенциалов, имеющие свои определенные особенности. В интервале от 0.4 до 1 В коэффициент диффузии практически не зависит от концентрации лития, а небольшие отклонения находятся в пределах ошибки метода. Для этого интервала потенциалов характерен малый вклад в общую емкость электрода, плавный вид зарядно-разрядных кривых, отсутствие фазовых переходов в материале электрода. При увеличении содержания лития в электроде ($E < 0.4$ В) наблюдается ярко выраженное снижение скорости диффузии с минимумом при потенциале около 0.1 В. Существование экстремума связано с наличием областей, в которых в равновесии находятся две фазы литиевого интеркалята [34]. Приведенные выше уравнения смешанного диффузионно-кинетического контроля предполагают гомогенность среды, характеризуемой одним значением коэффициента диффузии [12, 24, 25, 54, 55]. При наличии нескольких фаз и внутренних границ раздела применение диффузионных уравнений не вполне корректно (вычисляется эффективный коэффициент диффузии). Вместе с тем, как показано в работе [34], двухфазная область литий-углеродных интеркалятов имеет очень небольшую протяженность в пределах исследуемого диапазона, поэтому можно считать допустимым построение диффузионно-концентрационной зависимости в широком интервале потенциалов.

Наиболее сложный ход $D(E)$ кривой наблюдается в области потенциалов от 0.01 до 0.3 В (см. рис.2). Поэтому она была выбрана нами для более подроб-

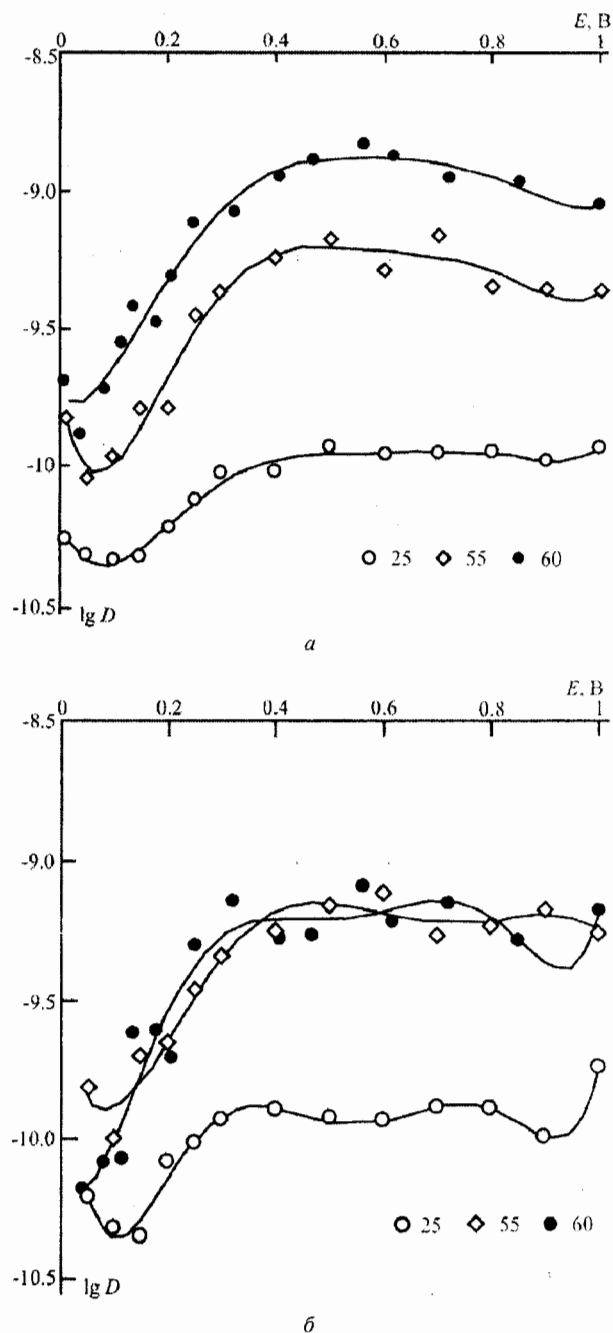


Рис.2. Зависимость химического коэффициента диффузии лития в углероде (в $\text{см}^2/\text{с}$) от потенциала Li/C_6 электрода (а – катодный процесс; б – анодный процесс). Измерено при $\Delta E = \pm 30$ мВ. Кривые различаются температурой (в $^{\circ}\text{C}$)

ного температурного исследования. В этом случае амплитуда измерительного сигнала была снижена до ± 10 мВ. Результаты представлены на рис.3. Обращает на себя внимание различный вид температурной зависимости коэффициентов диффузии лития при разных составах (потенциалах) электрода. Особо следует отметить, впервые обнаруженный факт почти полного отсутствия влияния температуры на коэффициент диффузии лития при потенциалах

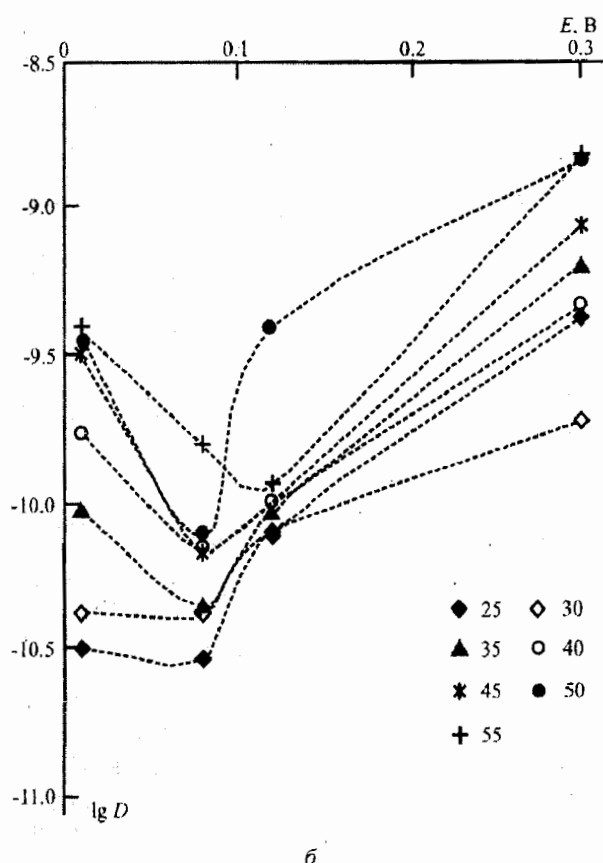
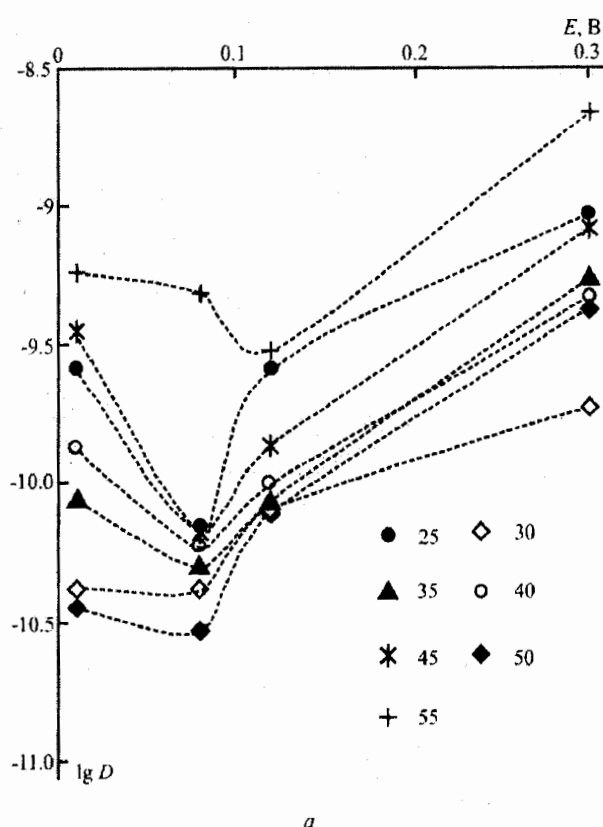


Рис.3. Зависимость химического коэффициента диффузии лития в угле (в $\text{см}^2/\text{с}$) от потенциала Li_xC_6 электрода (а – катодный процесс; б – анодный процесс). Измерено при $\Delta E = \pm 10$ мВ. Кривые различаются температурой (в $^\circ\text{C}$)

0.08 и 0.12 В, лежащих вблизи экстремума $D(E)$ кривой. Эта область потенциалов соответствует плато зарядно-разрядной кривой [56], где имеют место последовательные фазовые переходы между I – III степенями интеркаляции $\text{LiC}_6 - \text{LiC}_{12} - \text{LiC}_{18}$ [57, 58].

Метод ЦВА при медленных скоростях развертки потенциала. Применительно к соединениям внедрения метод используется в основном для быстрой оценки обратимости интеркаляционного/деинтеркаляционного процесса, но его часто применяют и для демонстрации ступенчатого характера процесса внедрения гостевых частиц, сопровождающегося межфазовыми переходами. С этих позиций потенциодинамические кривые предоставляют намного больше информации по сравнению с обычными хронопотенциограммами, полученными в режиме гальваностатического разряда/заряда. Примером может служить исследование интеркаляции лития в различные графитовые электроды, выполненное в [28, 31]. Авторы применили сверхмедленную развертку (единицы мкВ/с), что позволило им получить четко разделенные пики на циклической вольтамперограмме, соответствующие различным степеням насыщения графита литием. В работе [31] авторы отмечают, что при расчете дифференциальной емкости методами РИТТ и ЦВА наблюдаются различия лишь в форме пиков, а не в общем виде кривых. Методом РИТТ получены более узкие пики, что позволило авторам сделать вывод о большем приближении метода РИТТ к равновесным условиям по сравнению с методом ЦВА. Существование узких пиков характерно для процесса интеркаляции при наличии сильных взаимодействий, в условиях фазовых переходов между двумя последовательными степенями интеркаляции [59]. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации лития в графитовом электроде, полученная методом РИТТ, в целом соответствует закономерностям изменения дифференциальной емкости в условиях варьирования состава и имеет сложный W-образный вид, с достаточно широким интервалом значений $(0.1 \div 50) \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

При исследовании транспортных процессов в литированных оксидах кобальта [42] проведено сравнение данных, полученных методом ЦВА, с расчетными параметрами. Сравнение модели с экспериментом проводилось по совпадению зависимостей потенциала пика и пикового тока от скорости развертки потенциала. В результате было выбрано оптимальное значение коэффициента диффузии $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Характеристической величиной в хроновольтамперометрическом методе является ток пика [60]. Проведя исследования при различных скоростях развертки и получив линейную зависимость плотности тока пика j_p от квадратного корня из скорости развертки потенциала v , можно рассчитать значение

коэффициента диффузии частиц по следующему выражению [59, 60]:

$$j_p = k \cdot \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} c_{0x}, \quad (4)$$

где k – коэффициент порядка единицы, зависящий от степени обратимости процесса; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Уравнение (4) выведено для катодного процесса восстановления окислителя, присутствующего в растворе в начальной концентрации c_{0x} , при отсутствии восстановленной формы. Однако применимость выражения (4) к пиковому току (де)интеркаляции требует дополнительного обоснования. Дело в том, что его теоретический вывод базируется на использовании уравнения Нернста для описания связи потенциала электрода с концентрациями потенциалопределяющих частиц, участвующих в редокс-реакции [60]. Как известно, равновесная $E(c)$ зависимость интеркаляционного электрода, в частности литий-углеродного, в общем случае не подчиняется уравнению Нернста (см., например, [24, 25, 52, 54, 61]). Более того, не существует, по видимому, единого выражения, одинаково хорошо применимого к различным интеркалируемым электродам в широком концентрационном диапазоне. Этот факт требует адаптирования формулы (4) к условиям нашей задачи.

Как показано в [61], ограниченный интервал $E(c)$ кривой Li_xC_6 электрода удовлетворительно описывается «модернизированным уравнением Нернста», содержащим эмпирический подгоночный параметр z :

$$E = E^0 - \frac{RT}{znF} \ln c. \quad (5)$$

Это позволяет повторить вывод формулы для тока пика, сделанный в [60], но с использованием выражения (5) для связи потенциала с концентрацией лития в электроде. В результате получим:

$$j_p = k \cdot \frac{nz^{1/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} c_0. \quad (6)$$

Смысл начальной концентрации c_0 различен для разных полуциклов. Для катодного процесса c_0 – начальная концентрация вакантных мест в интеркаляте (равная 0.025 моль/см^3 в случае полностью делитированного углеродного электрода). При анодном токе c_0 – исходная концентрация лития в интеркаляте.

Считая процесс обратимым (тогда $k = 0.4463$), можно записать для температуры 25°C :

$$j_p = 2.69 \cdot 10^5 c_0 \sqrt{zDv}. \quad (7)$$

На рис.4 показан фрагмент кривой «потенциал–состав» литий-углеродного электрода. Видно, что он действительно удовлетворительно аппроксимируется в координатах $E - \ln c$ (достоверность аппроксимации $R^2 = 0.99$). Используемый в расчетах параметр z равен 0.0383 . На рис.5 представлена серия

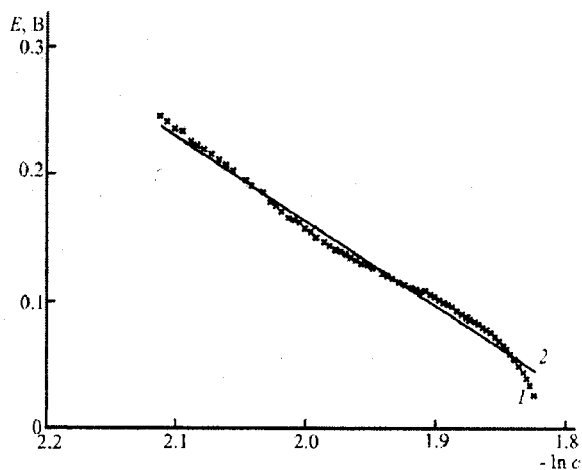


Рис.4. Фрагмент кривой кулонометрического титрования Li_xC_6 электрода при температуре 25°C : 1 – эксперимент; 2 – линия тренда. Концентрация в моль/см³

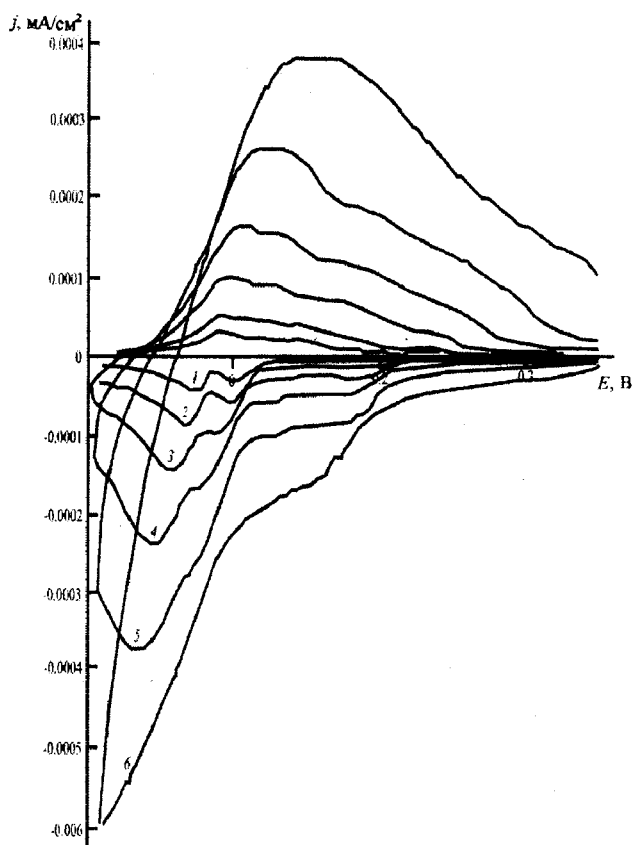


Рис.5. Циклические вольтамперограммы Li_xC_6 электрода. Кривые различаются скоростью развертки потенциала, В/с: 1 – 1×10^{-5} , 2 – 2×10^{-5} , 3 – 5×10^{-5} , 4 – 1×10^{-4} , 5 – 2×10^{-4} , 6 – 5×10^{-4} . Температура 25°C

циклических вольтамперограмм пироуглеродного электрода при различных скоростях развертки потенциала. Существование нескольких пиков, сливающихся в один на высокой скорости, традиционно связывается для Li_xC_6 электродов с протеканием фазовых переходов между последовательными сту-

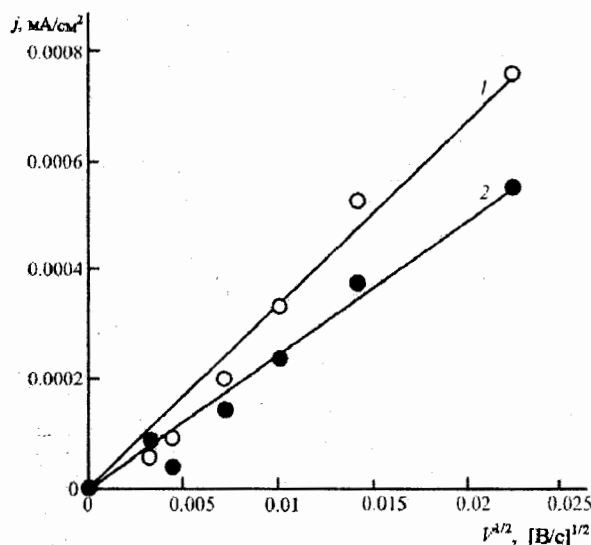


Рис.6. Зависимость плотности анодного (1) и катодного (2) токов в пике ЦВА от скорости развертки потенциала

лениями интеркаляции. Смещение положений пиков на шкале потенциалов при изменении v возможно свидетельствует о частичной необратимости электродного процесса при данных скоростях развертки. На рис.6 показаны линейные зависимости $j_p - \sqrt{v}$ для анодных и катодных пиков тока. Вычисленный по уравнению (7) коэффициент диффузии лития составил $(3 \pm 6) \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом РИТТ (см. рис.3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы современные электроаналитические методы, позволяющие определить скорость диффузии лития в различных интеркаляционных соединениях и сплавах. Наиболее предпочтительными являются методы, реализуемые в малоамплитудном варианте. На модельных тонкопленочных пироуглеродных электродах, не содержащих связующих и электропроводных добавок, проведены кинетические исследования методами РИТТ и ЦВА, определена концентрационная и температурная зависимость коэффициента диффузии лития для процессов интеркаляции и деинтеркаляции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 02-03-32642 и 03-03-06458) и Минобразования России (проект А03-2.11-390).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии. 2002. №4 С.378.
2. Nishi Y. // J. Power Sources. 2001. V.100. P.101.
3. Brousseau M., Biensan P., Simon B. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.3.
4. Deiss E. // Electrochim. Acta. 2002. V.47. P.4027.
5. Artuso F. et al. // Electrochim. Acta. 2002. V.47. P.2231.
6. McGraw J.M. et al. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.187.

7. Tao H., Haoqing W. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.463. P.24.
8. Piao T., Park S.-M., Doh C.-H., Moon S.-I. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.2794.
9. Yu P., Popov B.N., Ritter J.A., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.8.
10. Nishizawa M. et al. // Electrochim. Solid-State Lett. 1998. V.1. P.10.
11. Guyomard D., Tarascon J.M. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.937.
12. Churikov A.V., Volgin M.A., Pridatko K.I. // Electrochim. Acta. 2002. V.47. P.2857.
13. Weppner W., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. 1977. V.124. P.1569.
14. Andriiko A.A., Rudenok P.V., Nyrkova L.I. // J. Power Sources. 1998. V.72. P.146.
15. Besenhard J.O. et al. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.268.
16. Levi M.D. et al. // Electrochim. Acta. 2000. V.45. P.1781.
17. Yamada O., Ishikawa M., Morita M. // Electrochim. Acta. 2000. V.45. P.2197.
18. Yoshio M., Nakamura H., Xia Y. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.273.
19. Zhang L.J. et al. // J. Power Sources. 2001. V.94. P.92.
20. Yao C.Y. et al. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.491.
21. Zaghib K., Simoneau M., Armand M., Gauthier M. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.300.
22. Wang Q., Li H., Huang X., Chen L. // J. Electrochem. Soc. 2001. V.148. P.A737.
23. Machill S., Rahner D. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.428.
24. Churikov A.V., Ivanishev A.V. // Electrochim. Acta. 2003. V.48. P.3677.
25. Чуриков А.В. // Электрохимическая энергетика. 2003. Т.3, №3. С.124.
26. Коровин Н.В. // Электрохимия. 1999. Т.35. №6. С.738.
27. Hjelm A.K., Lindbergh G., Lundqvist A. // J. Electroanal. Chem. 2001. V.506. P.82.
28. Levi M.D., Aurbach D. // J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. P.4630.
29. Levi M.D., Aurbach D. // J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. P.4641.
30. Markovsky B., Levi M.D., Aurbach D. // Electrochim. Acta. 1998. V.43. P.2287.
31. Gnanaraj J.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2001. V.148. P.A525.
32. Aurbach D. et al. // J. Applied Electrochem. 1998. V.28. P.1051.
33. Aurbach D. et al. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.92.
34. Levi M.D., Aurbach D. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.167.
35. Levi M.D. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.1279.
36. Levi M.D. et al. // J. Electroanal. Chem. 1999. V.477. P.32.
37. Aurbach D. et al. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.472.
38. Shembel E. et al. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.480.
39. Levi M.D., Lu Z., Aurbach D. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.482.
40. Aurbach D. et al. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.486.
41. Levi M.D. et al. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.525.
42. Shin H.-C., Pyun S.-I. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.489.
43. Shin H.-C., Pyun S.-I. // Electrochim. Acta. 2001. V.46. P.2477.
44. Choi Y.-M., Pyun S.-I., Bae J.-S., Moon S.-I. // J. Power Sources. 1995. V.56. P.25.

45. Go J.-Y., Pyun S.-I., Shin H.-C. // J. Electroanal. Chem. 2002. V.527. P.93.
46. Shin H.-C., Pyun S.-I. // Electrochim. Acta. 1999. V.44. P.2235.
47. Shin H.-C., Pyun S.-I., Kim S.-W., Lee M.-H. // Electrochim. Acta. 2001. V.46. P.897.
48. Pyun S.-I., Lee M.-H., Shin H.-C. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.473.
49. Kim S.-W., Pyun S.-I. // Electrochim. Acta. 2001. V.46. P.987.
50. Pyun S.-I., Kim S.-W. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.371.
51. Egorkina O.Yu., Skundin A.M. // J. Solid State Electrochem. 1998. V.2. P.216.
52. Егоркина О.Ю., Скундин А.М. // Электрохимия. 1997. Т.33. С.464.
53. Волгин М.А. и др. // Электрохимия. 1998. Т.34, №7. С.761.
54. Чуриков А.В. // Электрохимия. 2002. Т.38. С.120.
55. Чуриков А.В. и др. // Электрохимия. 2003. Т.39. №5. С.591.
56. Иваницев А.В., Чуриков А.В. // Электрохимическая энергетика. 2003. Т.3, №4. С.173.
57. Funabiki A., Inaba M., Takeshi Abe T., Ogumi Z. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.865.
58. Zheng T., Dahn J.R. // Synthetic Metals. 1995. V.73. P.1.
59. Noel M., Rajendran V. // J. Power Sources. 2000. V.88. P.243.
60. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
61. Скундин А.М., Егоркина О.Ю. // Электрохимия. 1995. Т.31. С.373.