

УДК 534

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПІРОФІЛІТУ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНІ І КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЙОГО ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ЛІТІЄМ

О. В. БАЛАБАН, І. І. ГРИГОРЧАК, А. І. КОНДИР

Національний університет "Львівська політехніка"

Вивчено вплив ультразвукової обробки пірофіліту в різних середовищах на його структуру та перенесення заряду. Проаналізовано ініційовані акустичною дією залежності зміни вільної енергії Гіббса, опору перенесенню заряду і ємності шару Гельмгольца від кількості "гостьового" літію x . Показано, що особливістю інтеркаляційної кінетики в $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ є аномально високі коефіцієнти дифузії катіонів літію для всіх досліджених значень x .

Ключові слова: пірофіліт, шарувата структура, ультразвукова обробка, інтеркаляція, енергія Гіббса, діаграма Найквіста, коефіцієнт дифузії.

Сьогодні більшість відомих систем електрохімічного генерування та накопичення енергії містять катодні речовини, запаси яких вичерпуються [1]. Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години енергії та екологічної безпеки, виникає завдання пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з низки дешевих, екологічних і поширених у природі речовин. Оскільки на сьогодні серед синтетичних структур немає прийнятних матеріалів, які задовольняють такі вимоги, то очевидно, що найперспективнішим є формування цієї бази із природних мінералів, запасів яких достатньо. Однак багато природних мінералів можуть виявитися не досить ефективними для безпосереднього генерування і накопичення електричної енергії. Тоді першочерговим завданням є розвиток методів їх модифікації.

Одним з таких природних мінералів є пірофіліт $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$, кристалічна структура якого показана на рис. 1. У нього є необхідні для інтеркаляції "гостьові" позиції, які знаходяться між слабкоз'язаними алюмосилікатними шарами [2]. Властивий пірофіліту поліморфізм, ізовалентний ізоморфізм [3, 4], домішки у поєднанні зі слабким зв'язком між шарами роблять його придатним для ефективного модифікування ультразвуковим опроміненням [5–8], що належить до можливих і безпечних виробничо-технологічних операцій. В літературі відсутня інформація про вплив ультразвуку на важливі для інтеркаляційного струмоутворення термодинамічні та кінетичні властивості пірофіліту. Саме це і визначило доцільність цієї роботи.

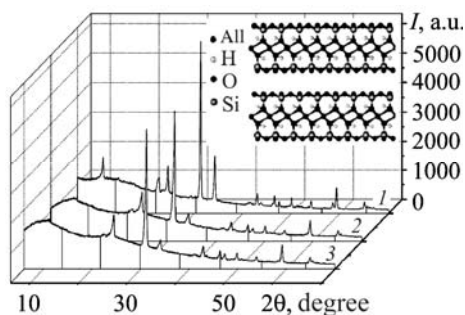


Рис. 1. Рентгенодифрактограми пірофіліту до (1) і після ультразвукової обробки в 1M LiBF₄ у γ -бутиролактоні (2) і гептані (3).

Fig. 1. X-ray diffractograms of pyrophyllite before (1) and after ultrasonic treatment in 1M LiBF₄ in γ -butyrolactone (2) and heptane (3).

Матеріали і методика експериментів. В експериментах використовували подрібнений пірофіліт. Ультразвукове опромінення пірофіліту масою 0,2 г, поміщеного як у гептан, так і в 1 ml 1M LiBF₄ у γ -бутиролактоні, здійснювали впродовж 60 min частотою 22 kHz. Рентгеноструктурні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-3 в CoK α -випромінюванні.

Для електрохімічних досліджень формували електроди площею 0,45 cm² на нікелевій сітці. Склад електрода визначали співвідношенням активний матеріал 85% / ацетиленова сажа 10% / зв'язувальний агент 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 5 mg. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджували в триелектродній електрохімічній комірці з 1M LiBF₄ у γ -бутиролактоні, літєвим протиелекродом і хлорсрібним електродом порівняння. Кінетику інтеркаляційного струмоутворення вивчали методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10⁻³...10⁶ Hz за допомогою вимірювального комплексу "AUTO-LAB" фірми "ECO CHEMIE" (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Цим же методом досліджено струмопроходження в спресованих зразках діаметром 5 mm і товщиною 0,075 mm.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 показані рентгенодифрактограми пірофіліту до і після ультразвукового опромінення в гептані та літєвому електроліті. Як бачимо, після ультразвукової обробки в літєвому електроліті трансформацію дифрактограм спостерігають, в основному, у малокутовій області, а саме: гострий максимум при $2\theta = 11,27$ degree розмивається в смугу, а рефлекс при $2\theta = 22,39$ degree зникає взагалі. Дифракційні максимуми при $2\theta = 31,12$ degree та $2\theta = 34,03$ degree зменшуються на 20 і 80%, відповідно. Аналогічну ситуацію спостерігають і після ультразвукової обробки в гептані. Таким чином, структурні зміни в пірофіліті після ультразвукової обробки не залежать від середовища, в якому опромінювали матеріал.

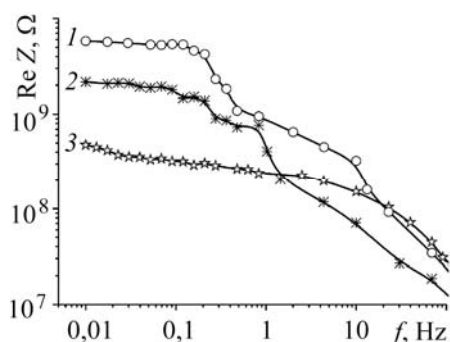


Рис. 2. Частотні залежності реальної частини комплексного імпедансу для спресованих зразків пірофіліту до (1) і після ультразвукової обробки в 1M LiBF₄ у γ -бутиролактоні (2) і гептані (3).

Fig. 2. The frequency dependences of the real part of complex impedance for compressed pyrophyllite samples before (1) and after ultrasonic treatment in 1M LiBF₄ in γ -butyrolactone (2) and heptane (3).

Середовище все ж впливає, але на процеси струмопроходження, які за кімнатної температури залежать від енергетичної топології домішкових (дефектних) станів. Дійсно, для спресованих зразків низькочастотні ділянки (частотнезалежні) реальної складової комплексного імпедансу ($Re Z(f)$) (рис. 2) вказують на те, що опір постійному струму після ультразвукової обробки в літєвому електроліті зменшується в 3 рази, а в гептані більше ніж на порядок. На рис. 3 наведені результати імпедансних вимірювань у вигляді діаграм Найквіста, побудованих у комплексній площині залежностей уявної частини імпедансу ($-Im Z$) від його реальної складової ($Re Z$). Бачимо, що для вихідного (неопроміненого) пірофіліту годограф імпедансу має (як і очікувалося [9]) дві дуги, кожна з яких відображає процеси струмопроходження відповідно через міжзеренні межі і об'єм частинки пірофіліту [10]. Після ультразвукового опромінення як в гептані, так і в літєвому електроліті діаграма Найквіста змінюється: з'являється третя вітка, що відображає зміну енергетичного рельєфу частинки пірофіліту внаслідок виникнення додатко-

вого бар'єра для перенесення заряду. При цьому слід зазначити, що загальне зниження бар'єрів більше після опромінення в гептані, ніж у літєвому електроліті.

Більшого впливу ультразвукової обробки пірофіліту в різних середовищах слід очікувати на термодинамічні параметри інтеркаляції, особливо на зміну енергії Гіббса ($\Delta G(x)$), що описано рівнянням:

$$\Delta G(x) = eE = \mu_i(x) - \mu_0 = kT \ln \frac{x}{1-x} + T\Delta\tilde{S} + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0, (1)$$

де E – електрорушійна сила; x – кількість впроваджених атомів “гостьового” компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу “господаря”; $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого “гостьового” компонента в матриці “господаря”, μ_0 – його хімічний потенціал у металевому аноді; k – стала Больцмана; N – кількість найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами пірофіліту; L – коефіцієнт, який визначають потенціальною функцією Ленарда–Джонса; E_0 – енергія взаємодії “гість–господар”. У цьому рівнянні, на відміну від відомого [11], ввели доданок $T\Delta\tilde{S}$. Він відображає ентропійний внесок, обумовлений як зміною ступеня коливального руху “гостьового” компонента, так і електронною підсистемою, і яким раніше необґрунтовано нехтували. Таким чином, ультразвукове опромінення може не тільки впливати на електронний домішковий спектр (II, III, IV члени рівняння (1)), але й стимулювати структурні зміни (I, II і V члени рівняння (1)), а також змінювати енергію взаємодії в системі “гість–господар” (II і VI члени рівняння (1)).

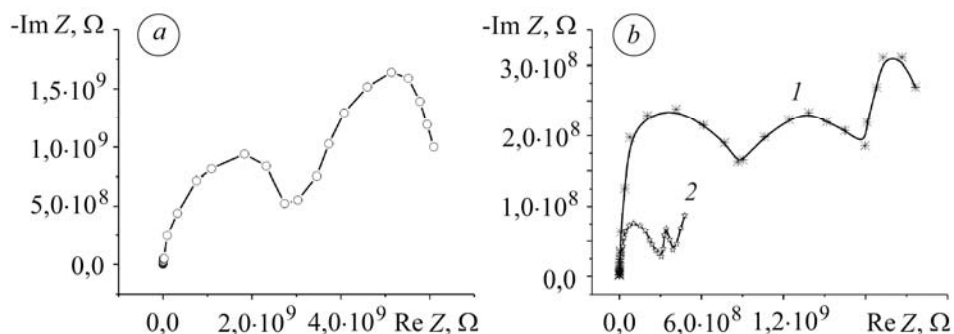


Рис. 3. Діаграми Найквіста для пірофіліту до (а) і після (б) ультразвукової обробки в 1М LiBF₄ у γ -бутиролактоні (1) і гептані (2).

Fig. 3. Nyquist diagrams of pyrophyllite before (a) and after (b) ultrasonic treatment in 1M LiBF₄ in γ -butyrolactone (1) and heptane (2).

Наведена (рис. 4) залежність зміни енергії Гіббса Li⁺-інтеркаляційної струмоутворювальної реакції від мольної концентрації “гостьового” літію x до і після ультразвукової обробки. Бачимо, по-перше, істотний вплив ультразвукової обробки на фазовий склад впроваджених з’єднань. Так, наприклад, обробивши пірофіліт у гептані, кількість фазових переходів I роду (інтервали (рис. 4) паралельні до концентраційної осі x [12, 13]) збільшується порівняно з вихідним пірофілітом. Перший інтервал $0,05 < x < 0,2$ формується внаслідок трансформації фазового переходу II роду у вихідному матеріалі $0,05 < x < 0,1$ і звуження інтервалу однофазних станів. Другий інтервал $0,3 < x < 0,6$ в опроміненому і вихідному матеріалах збігається, а третій $0,6 < x < 0,9$ і четвертий $x > 0,9$ в опроміненому пірофіліті замінюють останній інтервал у вихідному. Інтервал концентрацій “гостьового” літію для утворення нестехіометричних з’єднань інтеркалювання Li_{*x*}Al₂(OH)₂[Si₂O₅]₂ звужений з $0,1 < x < 0,3$ у вихідному пірофіліті до $0,2 < x < 0,3$ в опроміненому.

По-друге, ефективність ультразвукової модифікації для збільшення енергетично-го запасу з'єднань інтеркалювання залежить від середовищ обробки, серед яких гептан є кращим.

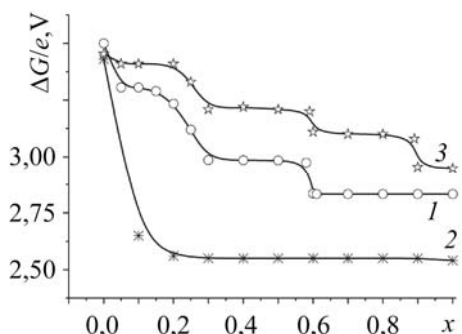


Рис. 4. Зміна енергії Гіббса літєвої інтеркаляції $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ до (1) і після ультразвукової обробки в 1М LiBF_4 у γ -бутиролактоні (2) і гептані (3).

Fig. 4. The Gibbs' energy change of the lithium intercalation in pyrophyllite before (1) and after ultrasonic treatment in 1M LiBF_4 in γ -butyrolactone (2) and heptane (3).

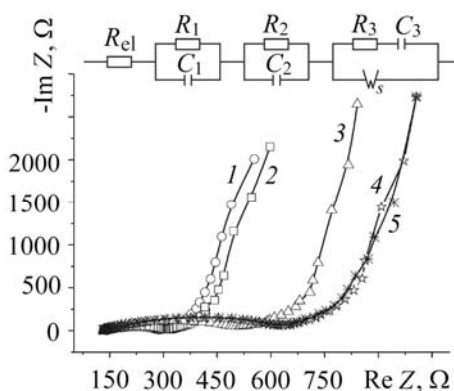


Рис. 5. Діаграми Найквіста літєвої інтеркаляції пірофіліту після ультразвукової обробки в гептані: 1 – $x = 0$; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,8; 5 – 1. На вставці – відповідна еквівалентна електрична схема.

Fig. 5. Nyquist diagrams of the lithium intercalation in $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ after ultrasonic treatment in heptane: 1 – $x = 0$; 2 – 0.2; 3 – 0.4; 4 – 0.8; 5 – 1. An equivalent electric circuit is placed in the insert.

ланцюга Рендлса–Ершлера $W_s \parallel (R_3 - C_3)$ паралельних ланок $R_1 \parallel C_1$ і $R_2 \parallel C_2$ моделює перенесення заряду відповідно через міжзеренні бар'єри (і, можливо, пасиваційну плівку) і область просторового заряду у частинці пірофіліту. Перевірка адекватності побудованої моделі до експериментальних даних показала хороші результати: коефіцієнт Крамерса–Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Комп'ютерна параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей за допомогою програмного пакета ZView 2.3 (Scribner Associates) дала можливість визначити кінетичні параметри процесу для всіх значень x . Принципово важливі для потужнісних характеристик джерел живлення параметри моделювання $C_3(x)$ та $R_3(x)$ схеми наведені на рис. 6. Як бачимо, ці кінетичні параметри істотно залежать від середовищ ультразвукової обробки. У цьому контексті слід зазначити, що перший зі зазначених параметрів, який у запропонованій еквівалентній електричній схемі моделює ємність щільної частини подвійного електричного шару (шару Гельмгольца) на межі розділу катод|електроліт, суттєво зростає після ультразву-

Кінетику Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення за кімнатної температури в $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ як до, так і після ультразвукової обробки (рис. 5) не можна описати класичною моделлю Рендлса–Ершлера [14], оскільки кут нахилу низькочастотних віток діаграм Найквіста до осі дійсної частини комплексного імпедансу відрізняється від 45° . Ці діаграми однотипні з відповідними діаграмами до опромінення. Найімовірнішою причиною цього є те, що дифузія катіонів літію в об'ємі частинок пірофіліту не описується ідеальним законом Фіка, тому потрібно розглядати дифузію в шарі скінченної товщини. Для цього під час побудови імпедансної моделі застосували кінцевий імпеданс Варбурга як структурний дифузний елемент [14]. У запропонованій еквівалентній електричній схемі (рис. 5) R_{el} – це опір електроліту, серія послідовно приєднаних до модифікованого

кової обробки в гептані, особливо для $x < 0,5$. Така аномально висока ємність шару Гельмгольца має важливе значення для ефективної роботи катода в імпульсному режимі через зменшення кінетичного контролю над струмами обміну.

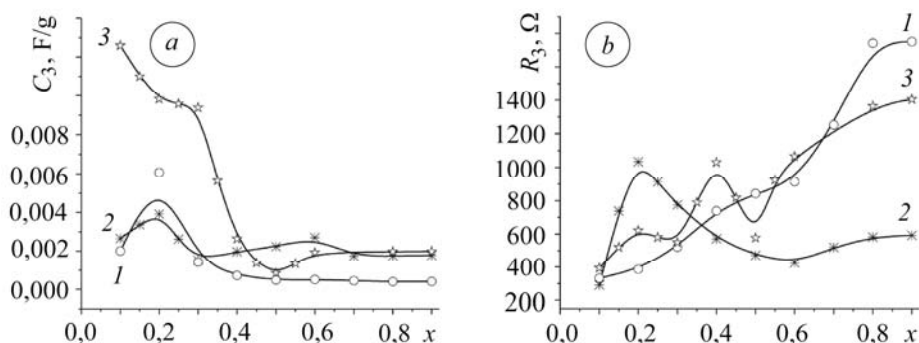


Рис. 6. Концентраційні залежності ємності шару Гельмгольца (а) та опору перенесенню заряду (b) для $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ до (1) і після ультразвукової обробки в 1M LiBF_4 у γ -бутиролактоні (2) і гептані (3).

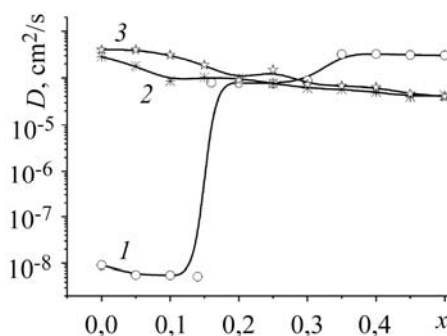
Fig. 6. Concentration dependences of Helmholtz layer capacitance (a) and charge transfer resistance (b) for the lithium intercalation in $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ before (1) and after ultrasonic treatment in 1M LiBF_4 in γ -butyrolactone (2) and heptane (3).

Другим із найважливіших кінетичних параметрів інтеркаляційного струмоутворення є опір перенесенню заряду (R_3) через межу розділу електрод|електроліт. Як видно з рис. 6b, після ультразвукового впливу в літєвому електроліті R_3 зменшується більш ніж вдвічі для $x > 0,5$, водночас після опромінення в гептані зміни не настільки істотні. Проте утворення в останньому випадку осциляційного характеру в інтервалах фазових переходів I роду може вказувати на існування околу точок упорядкування “гостьової” підсистеми, що корелює з мінімумами в $R_3(x)$.

Вищепроаналізовані параметри C_3 і R_3 відповідають, в основному, за кінетичний контроль катодного процесу. Водночас під час інтеркаляційного струмоутворення важливу, а часто і вирішальну (лімітувальну) роль відіграє дифузійний контроль. Він обумовлений опором дифузії впроваджуваного “гостьового” компонента (Li^+) в структурі енергогенерувальних частинок. Наведено (рис. 7) визначені з результатів імпедансних вимірювань залежності коефіцієнтів дифузії D від концентрації інтеркальованого літію для всіх досліджених тут матеріалів.

Рис. 7. Залежності коефіцієнта дифузії Li^+ від концентрації “гостьового” літію в пірофіліті до (1) і після ультразвукової обробки в 1M LiBF_4 у γ -бутиролактоні (2) і гептані (3).

Fig. 7. Dependence of the Li^+ diffusion coefficient on the “guest” lithium concentration in pyrophyllite before (1) and after ultrasonic treatment in 1M LiBF_4 in γ -butyrolactone (2) and heptane (3).



Тут необхідно відмітити такі два аспекти: абсолютні значення $D(x)$ для відповідного пірофіліту при $x > 0,3$ аномально високі, порівняльні, а іноді і перевищують коефіцієнти дифузії в рідинах; ультразвукова обробка як в літєвому електроліті, так і в гептані розширює область аномальних значень $D(x)$ на всю досліджену концентраційну вісь x , виконуючи таку ж функцію, що і введення літію в кількості $x \cong 0,3$.

Проектуючи першу особливість на відповідну $x-\Delta G(x)$ -діаграму, бачимо, що суттєве збільшення коефіцієнта дифузії відповідає концентраційному інтервалу першого фазового переходу I роду з подальшим його зростанням під час переходу до концентраційного інтервалу другого фазового переходу I роду. Для області концентрації “гостьового” літію у вихідному пірофіліті, де спостерігають фазовий перехід II роду і формуються однофазні стани інтеркалювання ($x < 0,3$), маємо коефіцієнти дифузії характерні для багатьох відомих сполук інтеркалювання [15]; спостерігають класичну поведінку $D(x)$ – з підвищенням кількості інтеркальованого літію коефіцієнт дифузії спадає через зменшення концентрації вакансій.

Друга з вищенаведених особливостей корелює з виявленою зміною фазового стану $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$, ініційованою ультразвуковим опроміненням.

Можливим поясненням аномально високого значення $D(x)$ могло би бути припущення про надвисокий “пришвидшувальний” дифузійний чинник Вагнера

($W(x) = \frac{F}{RT} x \frac{\partial E}{\partial x} > 1$) [15], добуток якого на “фізичний” коефіцієнт дифузії (компоненту D_0 , яку визначають співвідношенням Енштейна [12]) дає реальний (хімічний) коефіцієнт дифузії:

$$D = \frac{F}{RT} x \frac{\partial E}{\partial x} D_0 \quad (2)$$

де E – значення електрорушійної сили, яке задається співвідношенням (1). Термодинамічний чинник Вагнера вказує на вплив взаємодій “гість–гість” та “гість–господар” на дифузійні частинки. Його проаналізовано раніше [12, 16, 17]. Якщо взяти до уваги те, що хімічний коефіцієнт дифузії в різних катодних інтеркаляційних матеріалах коливається від 10^{-15} до 10^{-7} cm^2/s та може зростати більш ніж на два порядки за рахунок термодинамічного чинника Вагнера [15], то таке пояснення має право на існування. Тоді, виходячи з виразу (1), аномально високе значення $D(x)$ може бути обумовлене або змінами в домішковому енергетичному спектрі (II, III і IV члени рівняння (1)), або розширенням кристалічної решітки з суттєвою зміною енергії взаємодії “гість–господар” (V і VI члени рівняння (1)), або ж першим і другим чинниками одночасно.

ВИСНОВКИ

Ультразвукова обробка призводить до зміни енергетичного рельєфу частинки пірофіліту внаслідок виникнення додаткового бар’єра для переносу заряду. При цьому загальне зниження бар’єрів більше після опромінення в гептані, ніж після обробки в літєвому електроліті.

Внаслідок ультразвукової обробки трансформуються як значення, так і характер зміни енергії Гіббса для Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення і таких важливих кінетичних параметрів, як ємність шару Гельмгольца і опір перенесенню заряду на межі розділу пірофіліт||електроліт.

Аномально високі коефіцієнти дифузії літію в фазах впровадження $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ після ультразвукового опромінення для всіх досліджених значень x з інтервалу $0 < x < 1$ не мають аналогів серед відомих класичних механізмів дифузії і можуть бути з певною ймовірністю обумовлені “пришвидшувальним” дифузійним чинником Вагнера.

Вперше доведена можливість ефективного застосування ультразвукового опромінення пірофіліту для збільшення енергоємності під час Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення. Після ультразвукової обробки в гептані впродовж 60 min частотою 22 kHz питома енергія пірофіліту збільшується на 30%. Одночасно істотно зростає потужність внаслідок суттєвого зниження кінетично-дифузійного контролю струмоутворення.

РЕЗЮМЕ. Изучено влияние ультразвуковой обработки пирофиллита в разных средах на его структуру и перенесение заряда. Проанализированы инициирующие акустическим влиянием зависимости свободной энергии Гиббса, сопротивления перенесению заряда и емкости слоя Гельмгольца от количества “гостевого” лития x . Показано, что особенностью интеркаляционной кинетики в $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ есть аномально высокие коэффициенты диффузии катионов лития для всех исследованных значений x .

SUMMARY. The effect of ultrasonic treatment of natural mineral pyrophyllite in various media on its structure and processes of charge transfer was investigated. The dependences initiated by ultrasonic influence of the Gibbs' energy change, charge transfer resistance and Helmholtz capacitance of Li^+ -intercalation process versus its “guest” lithium x load degree were analyzed. It is shown that anomalously high value of lithium diffusion coefficient for all investigated values of x is the peculiarity of intercalation kinetics in $\text{Li}_x\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$.

1. Синтез новых катодных материалов для литиевых химических источников тока / Д. В. Онищенко, А. К. Цветников, А. А. Попович и др. // Электронный научный журнал “Исследовано в России”. – 2007. – № 118. – С. 1232–1242. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/118.pdf>.
2. Интеркаляционное токообразование в тальке, легированном кислородом и серой / А. Ю. Пидлужна, И. И. Григорчак, М. В. Никипанчук и др. // Электрохимия. – 2012. – 48, № 5. – С. 598–602.
3. Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: Справ. пос. / Под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.
4. Pedro J. Sanchez-Soto and Joze L. Perez-Rodriguez. Influence of grinding in pyrophyllite-mullite thermal transformation assessed by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopies // Chem. Mater. – 1977. – 9. – P. 677–684.
5. Островский И. В., Надточий А. Б., Подолян А. А. Стимулированное ультразвуком низкотемпературное перераспределение примесей в кремнии // Физ. и техника полупроводников. – 2002. – 36, № 4. – С. 389–391.
6. Влияние ультразвуковой обработки на деформационные эффекты и структуру локальных центров в подложке и приконтактных областях структур $\text{M}/n\text{-}n^+\text{-GaAs}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Cr}, \text{W}$) / И. Б. Ермолович, В. В. Миленин, Р. В. Конакова и др. // Там же. – 1997. – 31, № 4. – С. 503–508.
7. Effects of high intensity ultrasound on inorganic solids / K. S. Suslick, D. J. Casadonte, M. L. H. Green and M. E. Thompson // Ultrasonics. – 1987. – 25. – P. 56–59.
8. Резонансное и релаксационное поглощение ультразвука анизотропными янтеллеровскими центрами в GaAs / К. А. Барышников, Н. С. Аверкиев, А. М. Монахов и др. // Физика твердого тела. – 2012. – 54, № 3. – С. 442–449.
9. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И. Основы импедансной спектроскопии композитов. – Минск: Белорусский госуниверситет, 2005. – 130 с.
10. Barsoukov E. and Macdonald J. R. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application. – Canada: Wiley interscience, 2005. – 586 p.
11. Nagelberg S. and Worrell W. L. Alkali-metal-intercalated transition metal disulfides: A thermodynamic model // J. of Solid State Chemistry. – 1981. – 38. – P. 321–334.
12. McKinnon W. R. and Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation. – New York: Modern Aspects of Electrochemistry, 1983. – № 15. – P. 235–304.
13. Коровин Н. В. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы // Электрохимия. – 1998. – 34, № 7. – С. 748–754.
14. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. С. Саввова-Стойнова и др. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
15. Коровин Н. В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // Электрохимия. – 1999. – 35, № 6. – С. 738–746.
16. Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs // Z. Phys. Chem. – 1933. – 21, № 1–2. – S. 25–41.
17. Weppner W. and Huggins R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb // J. Electrochem. Soc. – 1977. – 124, № 10. – P. 1569–1578.

Одержано 11.07.2013