

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 78.67.Sc, 81.07.Bc, 81.20.Fw, 82.45.Yz, 82.47.Aa

## **Катодний матеріял літійових джерел струму на основі нанокомпозиту анатаз/брукіт**

В. О. Коцюбинський, І. Ф. Миронюк, В. Л. Челядин\*,  
М. Г. Мізілевська\*\*, О. Х. Тадеуш\*\*

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57,*

*76025 Івано-Франківськ, Україна*

*\*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3,*

*03680, МСП, Київ, Україна*

*\*\*ДЗ «Південноукраїнський національний педагогічний університет*

*імені К. Д. Ушинського»,*

*вул. Старопортофранківська, 26,*

*65020 Одеса, Україна*

Золь–гель-методою, що ґрунтуються на гідролізі  $TiCl_4$ , одержано нанокомпозит анатаз/брукіт з величиною питомої площині поверхні близько  $320\text{ m}^2/\text{г}$  та розмірами первинних частинок  $< 10\text{ nm}$ . Одержаній матеріял апробовано в якості основи катодної композиції літійових джерел струму. Проаналізовано структурні зміни катодного матеріалу після розряду та запропоновано модель, що інтерпретує одержані експериментальні результати.

The anatase/brookite nanocomposite with the value of the specific surface area of about  $320\text{ m}^2/\text{g}$  and the primary particles' sizes  $< 10\text{ nm}$  is obtained by sol–gel method based on the hydrolysis of  $TiCl_4$ . The resulting material is tested as a base for cathode composition of lithium power sources. The structural changes of cathode material after discharge are analysed, and a model interpreting the experimental results is proposed.

Золь–гель-методом, основанным на гидролизе  $TiCl_4$ , получен нанокомпозит анатаз/брукит с величиной удельной площади поверхности около  $320\text{ м}^2/\text{г}$  и размерами первичных частиц  $< 10\text{ нм}$ . Синтезированный материал апробирован в качестве основы катодной композиции литиевых источников тока. Проанализированы структурные изменения катодного материала после разряда и предложена модель, интерпретирующая экспериментальные результаты.

**Ключові слова:** нанокомпозит, анатаз, брукіт, гідроліз,  $TiCl_4$ , інтеркаляція, літійове джерело струму.

(*Отримано 30 березня 2015 р.*)

## 1. ВСТУП

На сьогодні нанодисперсний та наноструктурований діоксид титану знаходить застосування при створенні сенсибілізованих барвниками сонячних елементів [1], електрохромних покриттів [2], газових сенсорів [3], в пристроях генерації та накопичення водню [4]. Окрім того, значною перспективою володіють електродні матеріали для літійових та літій-йонних електрохімічних джерел струму на основі діоксиду титану [5]. Їх потенційні переваги — структурна стабільність при циклічних процесах заряду/розряду та відносно велика питома ємність [6, 7].

Фізико-хімічні властивості діоксиду титану в значній мірі залежать від його фазового складу та морфології. Для  $TiO_2$  характерними є декілька поліморфних модифікацій — анатаз, брукіт та рутил, з різними структурними та електронними характеристиками. В ряді випадків, зокрема при застосуванні  $TiO_2$  як фотокатализатора, важливим фактором є співвідношення вмісту фаз окремих поліморфів [8]. В першу чергу це зумовлюється особливостями фазових переходів між анатазом, брукітом та рутилом, коли в межах однієї частинки співіснують зони з різним типом структурного впорядкування, розділені високодефектними переходінми областями. При цьому поверхнево чутливі властивості матеріялу, зокрема каталітичні та електрохімічні, різко змінюються. Таким чином, на передній план виступає проблематика одержання нанодисперсного чи наноструктурованого діоксиду титану за умови фіксації метастабільних станів та нестійких фаз. В цьому розрізі можна виділити гідротермальний та золь-гель-синтези  $TiO_2$ . Особливості одержання та властивості композиту анатаз/брукіт гідротермальним методом детально розглядалися нами в [9]. Метою роботи, результати якої презентуються, стало одержання нанокомпозиту анатаз/брукіт золь-гель-методою та апробація синтезованого матеріялу в якості основи катодної композиції літійових джерел струму.

## 2. СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Золь-гель-синтез композиту анатаз/брукіт базувався на гідролізі тетрахлориду титану  $TiCl_4$  (Merck, 99,9 мас.%). Гідролізуvalальним агентом служила дейонізована вода, яка мікродозами вводилася в

$TiCl_4$  при температурі середовища  $20^{\circ}C$  за умови неперервного перемішування в закритих умовах. В результаті одержувався розчин гідроксидхлориду титану  $Ti(OH)_2Cl_2$  в соляній кислоті. Конденсаційний процес стимулювався збільшенням водневого показника реакційного середовища введенням розчину  $NaOH$  до досягнення значень  $pH = 7$ . Одержаній гель витримувався впродовж 3 год при температурі  $80^{\circ}C$ . Матеріял промивали дистильованою водою до відсутності іонів  $Na^+$  та  $Cl^-$  та прожарювали на повітрі при температурах  $80$  та  $150^{\circ}C$ .

Рентгенодифрактометричні дослідження одержаних зразків здійснювалися із застосуванням дифрактометра ДРОН-4-07 з фокусуванням рентгенівських променів за схемою Брегга–Брентано у випроміненні мідного аноду ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) та Ni-фільтром. Середній розмір частинок  $L$  розраховувався із застосуванням формули Шерпера:

$$L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_0},$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі Рентгенових променів,  $\Delta(2\theta)$  — ширина рефлексу на половині його висоти;  $\theta_0$  — кут дифракції.

Термодеривографічні дослідження синтезованих матеріалів здійснювалися за допомогою термічного аналізатора STA 499 F3 JUPITER в діапазоні температур  $20$ - $800^{\circ}C$ .

Дослідження структурно-адсорбційних характеристик матеріалів проводилося методою адсорбції азоту при температурі  $77 \text{ K}$  за допомогою сорбометру Quantachrome Autosorb Nova 2200e.

Морфологію частинок наноматеріалів досліджували методою сканувальної електронної мікроскопії, прилад JEOL JSM-6700F (з приставкою для енергодисперсійної спектроскопії JED-2300F).

Інфрачервоні спектри дослідних зразків реєстрували за допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet.

Катоди дослідних макетів електрохімічних джерел готувалися шляхом запресовування суміші синтезований матеріял (90 мас. %)/ацетиленова сажа (8 мас. %)/тефлон (2 мас. %) у струмознімач (нікелеву сітку). В якості електроліту застосовувався 1M розчин  $LiBF_4$  в  $\gamma$ -бутиrolактоні. Анодом служив металічний літій. Для детального дослідження перебігу процесів струмоутворювальних реакцій в електрохімічній системі розряд комірки здійснювали у гальваностатичному режимі при струмі  $C/25$ . Розряд відбувався при температурі  $20^{\circ}C$ .

Процес електрохімічного втілення іонів літію в кристалічну ґратницю основи катодного матеріялу можна описати так:  $TiO_2 + xLi^+ + xe^- = Li_xTiO_2$ . Характеристиками процесу розряду були ступінь втілення  $x$  (кількість молів іонів Літію, перенесених че-

рез електроліт в перерахунку на формульну одиницю діоксиду титану) та питома ємність С (mA·год/г).

### 3. СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ АНАТАЗ/БРУКІТ

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу, одержаний при температурі 80°C матеріял перевбуває в близькому до рентгеноаморфного стані, володіючи вираженими мотивами структури анатазу (рис. 1, а). Після витримки при температурі 150°C впродовж 1 год в системі спостерігається присутність двох рентгеноокристалічних фаз — анатазу та брукіту (рис. 1, б), відносний вміст яких становив приблизно 60 та 40 мол.%. Кристалографічні параметри фаз узагальнено в табл. 1. Усереднений розмір областей когерентного розсіювання для фаз анатазу та брукіту складав 4,4 та 7,5 нм відповідно.

Формування метастабільної фази брукіту в застосованих умовах синтезу можна пояснити наступним чином. Висока швидкість пе ребігу реакції гідролізу унеможлилює здійснювати швидкий роз

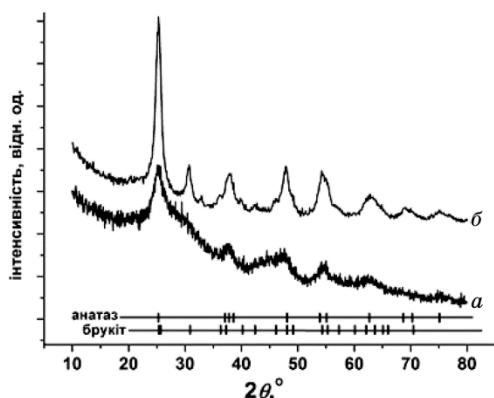


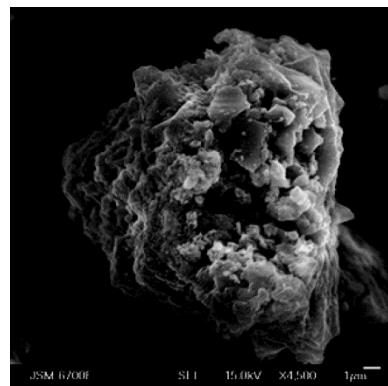
Рис. 1. Рентгеноdifрактограми нанокомпозитів анатаз/брукіт, одержаних сушінням вихідного ксерог'єлю при температурі 80 (а) та 150°C (б).

**ТАБЛИЦЯ.** Структурні параметри матеріялу після відпалу при температурі 150°C.

| Фаза   | Параметри гратниці, Å |               |               | Вміст, мол. % | Середній розмір ОКР, нм |
|--------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|-------------------------|
|        | a                     | b             | c             |               |                         |
| Анатаз | 3,805 ± 0,001         | —             | 9,474 ± 0,003 | 60,7 ± 2,0    | 4,4                     |
| Брукіт | 9,186 ± 0,005         | 5,450 ± 0,002 | 5,178 ± 0,002 | 39,3 ± 1,7    | 7,5                     |

поділ  $\text{TiCl}_4$  по реакційному середовищі. В такому випадку гідроліз відбувається в умовах локально змінної кислотності середовища з утворенням всього ряду гідрокомплексів — від  $[\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{3+}$  до  $[\text{Ti}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2]^0$ . Ймовірним стає формування та короткочасне існування з подальшою сольватациєю гідроксохлорокомплексів  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{OH}_2)_3]^+$ ,  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{OH}_2)_2]^0$ ,  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_3(\text{OH}_2)]^-$  та  $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  [10]. При формуванні золю відбуватиметься взаємодія комплексів всіх типів, проте у всіх варіантах утворюватиметься олігомерний зигзагоподібний ланцюг, сформований з об'єднаних неекваторіальними ребрами октаедрів  $[\text{TiO}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z]$ , що є передумовою нуклеації фаз анатазу чи брукіту. Поверхнева енергія для частинок брукіту приблизно в 2,5 рази вища, ніж для анатазу ( $1,0 \pm 0,2$  та  $0,4 \pm 0,1$  Дж/ $\text{м}^2$  відповідно [11]); тому в більшості випадків брукіт одержується в гідротермальних умовах при температурах 100–200°C [12].

Структури анатазу, брукіту і рутилу можна представити у вигляді тривимірних ланцюгів з октаедрів  $\text{Ti}^{4+}\text{O}_6$ . Центральний іон  $\text{Ti}^{4+}$  оточений шістьма аніонами  $\text{O}^{2-}$ , чотири з яких знаходяться в екваторіальній площині, а два — в аксіальніх вершинах. Поліморфні модифікації  $\text{TiO}_2$  відрізняються між собою взаємним розміщенням та типом спотворення кисневих октаедрів. У випадку анатазу кожен октаедр має 4 спільні ребра з іншими; октаедри з спільними ребрами, вирівняні вздовж кристалографічних напрямків [100] і [010], утворюючи ламаний подвійний ланцюг, перпендикулярний до осі [001]. Кристалічну структуру брукіту можна представити у вигляді подвійної щільної гексагональної упаковки Оксигенових аніонів, яка реалізується в площині (100) за схемою  $ABACABAC\dots$ , в якій половину сформованих октаедрів зайнято іонами титану з формуванням зигзагоподібних ланцюгів вздовж кристалографічно-



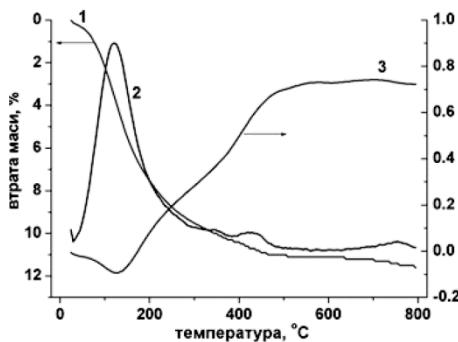
**Рис. 2.** Електронно-мікроскопічне зображення нанокомпозиту анатаз/брукіт, одержаного за температури у 150°C.

го напрямку [001]. В структурі рутилу кожен октаедр з'єднаний з 10 сусіднimi — з двома ребрами і з іншими вісімома — вершинами; октаедри з спільними ребрами вирівняні вздовж кристалографічного напрямку [001].

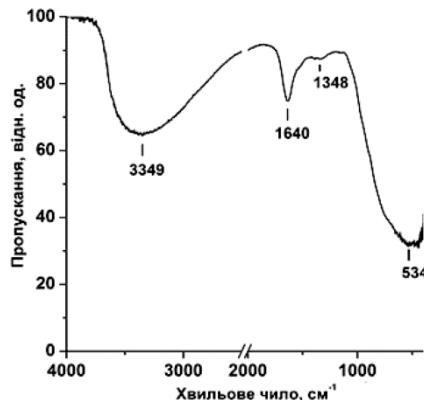
Відповідно до прямих спостережень, матеріял після відпалу при температурі 150°C представляє собою сукупність пористих агломератів розмірами декілька десятків мікрометрів (рис. 2). Виходячи зі значення величини питомої площин поверхні матеріялу — 320 м<sup>2</sup>/г в рамках сферичної моделі було оцінено розмір первинних частинок, який становив 4,7 нм. Одержаній результат узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу і свідчить про те, що середні розміри ОКР та первинних частинок близькі.

Згідно з результатами енергодисперсійної спектроскопії, на поверхні матеріялу присутні сліди атомів Na та Cl, проте істотних стехіометричних відхилень не зафіксовано, співвідношення вмісту атомів Титану й Оксигену близьке до 1:2.

Термогравіметрична крива для матеріялу, одержаного при 150°C, характеризувалася втратою маси для всього дослідженого інтервалу температур (рис. 3). На ДТА-залежності можна виділити ендотермічний пік в околі 150°C, який відповідав максимальній швидкості дегідратації та екзообласті при  $T > 500^{\circ}\text{C}$ , яка відображає перебіг фазового переходу анатаз  $\rightarrow$  рутил. При цьому основний етап втрати маси завершується саме перед активізацією фазової трансформації в діапазоні температур 450–500°C. Спостережувані залежності можуть бути пояснені, припустивши, що агломерати матеріялу сформовані з частинок розмірами 5–10 нм, між якими наявні мезопори діаметром < 5 нм заповнені молекулами води. Склад матеріялу, згідно з ТГ-даними, може бути записаний як TiO<sub>2</sub>·0,6H<sub>2</sub>O. Початок температурно-ініційованих фазових переходів анатаз  $\rightarrow$  рутил та брукіт  $\rightarrow$  рутил максимально ймовірний саме



**Рис. 3.** Результати термогравіметричного (1), диференційно-термогравіметричного (2) та диференційно-термічного аналізу (3) нанокомпозиту анатаз/брукіт.



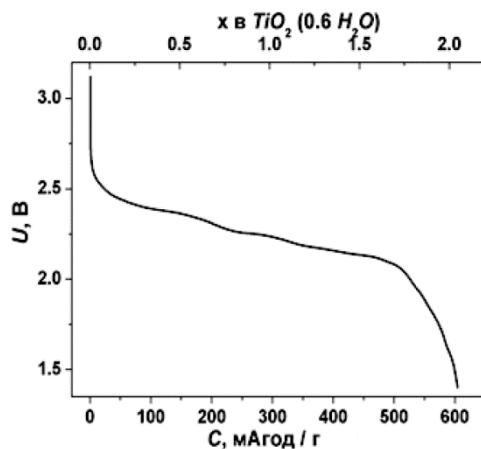
**Рис. 4.** ІЧ-спектр нанокомпозиту анатаз/брукіт, одержаного при температурі 150°C.

в приповерхневій області агломератів. Густина рутилу ( $4,25 \text{ г}/\text{см}^3$ ) максимальна порівняно з густинами анатазу та брукіту ( $3,87$  та  $4,11 \text{ г}/\text{см}^3$  відповідно). Ущільнення приповерхневої зони агломератів та вплив Ляпласового тиску уможливлює розтермінувати процес дегідратації матеріялу до температур, які відповідають фазові трансформації первинних частинок, що супроводжується ростом їх розмірів.

Дослідження методами ІЧ-спектроскопії (рис. 4) дозволили одержати додаткову інформацію про синтезовані матеріали та стан поверхні первинних частинок. Характерною особливістю одержаних ІЧ-спектрів були широкі смуги поглинання в околі  $1635$  та  $3400 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають резонансному поглинанню коливними модами зв'язків О–Н для адсорбованих недисоційованих молекул  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\delta\text{-H}_2\text{O}$ ) та хемосорбованих структурних гідроксильних груп  $\text{OH}^-$  ( $\nu\text{-OH}$ ), відповідно [13]. Адсорбційну смугу з максимумом при  $1348 \text{ см}^{-1}$  у спектрі за даними [14] можна поставити у відповідність з коливними модами зв'язку С–О–карбоксильних груп, хемосорбованих на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Широкий пік з максимумом при  $534 \text{ см}^{-1}$  об'єднує характеристичні для моди анатазу при  $144, 398, 518$  і  $639 \text{ см}^{-1}$  [15] та брукіту при  $450 \text{ см}^{-1}$  [16]. Розширення піків на ІЧ-спектрах пропускання характерне для структурно розупорядкованих матеріалів.

Матеріял апробували в якості основи катодної композиції ЛДС, розрядна крива представлена на рис. 5. Ступінь втілення при розряді до  $1,5 \text{ В}$  досягала значення  $2,0$ , що відповідало питомій ємності близько  $600 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ . Розрядна крива близька за характером до типу 'rocking curve', зменшення швидкості спаду потенціялю лежить в діапазоні  $2,0$ – $2,5 \text{ В}$ .

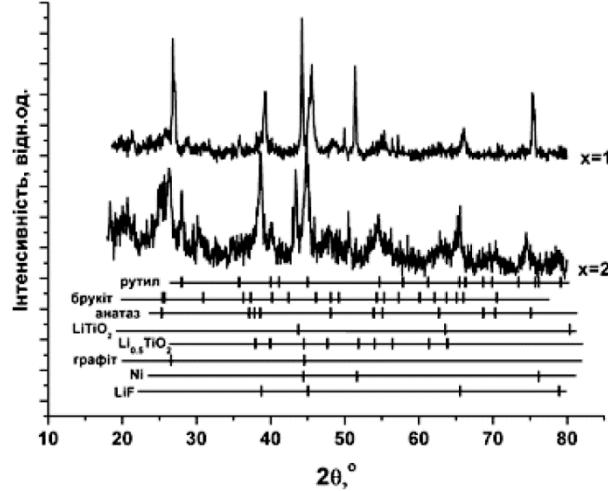
Для простеження структурних змін катодного матеріялу здійс-



**Рис. 5.** Розрядна крива ЛДС з катодом на основі нанокомпозиту ана-таз/брукіт, одержаного при температурі 150°C.

нювалися рентгеноdifрактометричні дослідження катодів ЛДС на різних стадіях розряду (рис. 6).

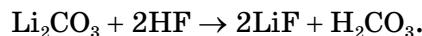
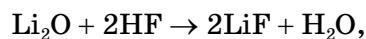
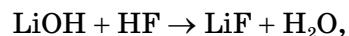
На дифрактограмах присутні рефлекси, що відповідали металічному нікелю (струмознімач) та струмопровідній добавці (графітизована сажа). При значенні ступеня втілення  $x = 1$  фіксувалися рефлекси, що відповідали анатазу та брукіту. У випадку ступеня  $x = 2$  виявилась присутність фази  $\text{LiTiO}_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ) [17]. Водночас, можна допустити наявність фази  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ . Зміни симетрії супроводжувалися



**Рис. 6.** Рентгеноdifрактограми катоду ЛДС на основі нанокомпозиту ана-таз/брукіт для ступенів втілення  $x = 1$  та  $x = 2$ .

зменшенням сталої кристалічної ґратниці матеріялу вздовж на-  
прямку [001] та збільшенням вздовж [010] [18]. Зробити висновки  
про структурні зміни фази брукіту з наявних даних не представля-  
ється можливим. При цьому в складі матеріялу чітко фіксувалася  
фаза фториду літію LiF.

Одержаній результат пояснюється в рамках наступної моделі.  
Для  $TiO_2$  з величиною питомої площині поверхні близько  $300\text{ m}^2\cdot\text{г}^{-1}$  в  
припущені близькості вмістів зв'язаної недисоційованої води та  
гідроксильних груп оціночні значення поверхневої густини хемо-  
сорбованих OH-груп становлять  $8\text{--}10\text{ nm}^{-2}$ . Реальність результатів  
підтверджується даними роботи [19], в якій для повністю гідрокси-  
льованої поверхні анатазу встановлено значення поверхневої гус-  
тини OH-груп  $12\text{--}14\text{ nm}^{-2}$ . Близькі значення ( $7\text{--}10\text{ nm}^{-2}$ ) були одер-  
жані авторами [20] методою ядерного магнетного резонансу. Відпо-  
відно до [21] дисоціативна адсорбція води має місце тільки на грани  
 $\{001\}$  кристалу анатазу, в той час, як на інші площини сорбуються  
молекули  $H_2O$ ; проте ці висновки в більшій мірі стосуються мікро-  
кристалічних зразків. Після компонування ЛДС адсорбовані в по-  
рах та каналах структури катодного матеріялу молекули  $H_2O$  пот-  
рапляють в електроліт, де дисоціюватимуть. Сіль  $LiBF_4$  сольватує в  
розвчині  $\gamma$ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів  
 $[Li(\text{ГБЛ})_2]^+$  чи  $[Li(\text{ГБЛ})_3]^+$ , де ГБЛ-молекула  $C_4H_6O_2$  [22], причому в 1  
М розчині  $LiBF_4$  15–25% молекул ГБЛ зв'язані в складі сольват-  
ційних комплексів. Додатково відбувається збагачення електроліту  
літійом в результаті розчинення анода при розряді модельного  
джерела. Таким чином, можна очікувати, що більшість молекул



Таким чином, процес розряду супроводжується як інтеркаляційним втіленням іонів  $\text{Li}^+$  в структуру, так і формуванням на поверхні літійвмісних фаз, зокрема  $\text{LiF}$ , що і пояснює перевищення теоретично передбачених максимально можливих значень ступеня втілення.

При значенні  $x = 2$  на дифрактограмах катодного матеріялу, крім зазначених вище фаз, зафіксовано присутність рутилу. Ймовірною причиною можна вважати ріст нестабільності структур як анатазу, так і рутилу при інтеркаляції іонів Літію, як результат релаксації системи.

#### 4. ВИСНОВКИ

Нанокомпозит анатаз/брукіт, синтезований золь–гель-методою, завдяки структурно-морфологічним характеристикам (величина питомої поверхні  $320 \text{ м}^2/\text{г}$ , розміри первинних частинок  $< 10 \text{ нм}$ ) є перспективним матеріалом для основи катодної композиції літійових джерел струму. Умовою ефективного застосування матеріялу є усунення як хемосорбованих на поверхні гідроксильних груп, так і структурно зв'язаних в порах молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. I. Halaoui, N. M. Abrams, and T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem. B*, **109**: 6334 (2005).
2. M. J. Chen and H. Shen, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **18**, No. 3: 275 (2005).
3. P. I. Gouma, M. J. Mills, and K. H. Sandhage, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 4: 1007 (2000).
4. X. Hu, B. O. Skadtchenko, M. Trudeau et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, No. 36: 11740 (2006).
5. R. Pitchai and M. Mack, *The BIG Batteries Industry Guide* (2010), pp. 4–10.
6. M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki et al., *J. Power Sources*, **126**: 139 (2004).
7. Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, and J. Maier, *Adv. Mater.*, **18**, No. 11: 421 (2006).
8. A. Di Paola, M. Bellardita, and L. Palmisano, *Catalysts*, **3**: 36 (2013).
9. M. G. Mizilevska, V. O. Kotsyubynsky, and O. Kh. Tadeush, *J. Nano- and Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 01028-1 (2015).
10. A. Pottier, C. Chaneac, E. Tronc et al., *J. Mater. Chem.*, **11**: 1116 (2001).
11. M. R. Ranade, A. Navrotsky, H. Z. Zhang, J. F. Banfield et al., *PNAS*, **99**, No. 2: 6476 (2002).
12. J. Xie, X. Lü, J. Liu, and H. Shu, *Pure Appl. Chem.*, **81**, No. 12: 2407 (2009).
13. M. Crisan, A. Jitianu, D. Crisan et al., *J. Optoelectron. Adv. M.*, **2**, No. 4: 339 (2000).
14. C.-C. Yang, Y.-H. Yu, B. van der Linden et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, No. 24: 8398 (2010).
15. R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov, and J. P. Pereira-Ramos,

- Proceedings of the International Workshop ‘Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing’ (4–9 September, 2004, Sofia, Bulgaria)*, p. 1–5.
- 16. T. Posch, F. Kerschbaum, D. Fabian et al., *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **149**: 437 (2003).
  - 17. T. A. Hewston and B. L. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, No. 2: 97 (1987).
  - 18. T. Ohzuku, T. Kodama, and T. Hirai, *J. Power Sources*, **14**: 153 (1985).
  - 19. R. Mueller, H. K. Kammler, K. Wegner, and S. E. Pratsinis, *Langmuir*, **19**, No. 1: 160 (2003).
  - 20. C. Doremieux-Morin, M. A. Enriquez, J. Sanz, and J. Fraissard, *J. Colloid Interface Sci.*, **95**, No. 2: 502 (1983).
  - 21. M. Niederberger, G. Garnweitner et al., *Chem. Mater.*, **16**: 1202 (2004).
  - 22. T. Fukushima, Y. Matsuda, H. Hashimoto, and R. Arakawa, *J. Power Sources*, **110**, No. 1: 34 (2002).
  - 23. C. A. Fateev and V. M. Rudakov, *Elektrokhimicheskaya Energetika*, **5**, No. 4: 256 (2005) (in Russian).
  - 24. *Fluorinated Materials for Energy Conversion* (Eds. T. Nakajima and H. Groult) (Amsterdam: Elsevier: 2005), p. 578.