

Мустяца О.Н., канд. хім. наук, Шевченко В.М., канд. хім. наук

ПОШУК ШЛЯХІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЄМНОСТІ НАТРІЙ-СІРКОВОГО АКУМУЛЯТОРА

Анотація. У статті наведено літературний огляд з проблеми підвищення питомої енергоемності натрій-сіркового акумулятора як перспективного хімічного джерела струму для електромобілів. Обґрунтовано напрям і об'єкти дослідження. Досліджено електропровідність, температури топлення матеріалів систем $\text{Na}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Tl}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{PbS}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ і визначено найбільш перспективні домішки для оптимізації роботи натрій-сіркового акумулятора.

Ключові слова: натрій-сірковий акумулятор, катодний матеріал, сульфіди металів, полісульфіди натрія, електропровідність.

Анотация. В статье приведен обзор литературы по проблеме, связанной с повышением удельной энергоёмкости натрий-серного аккумулятора – перспективного химического источника тока для электромобилей. Обоснованы направление и объекты исследования. Исследованы электропроводность, температуры плавления материалов систем $\text{Na}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Tl}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{PbS}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$ и определены наиболее перспективные добавки для оптимизации работы натрий-серного аккумулятора.

Ключевые слова: натрий-серный аккумулятор, катодный материал, сульфиды металлов, полисульфиды натрия, электропроводность.

Annotation. The article presents the review of literature covering the problems that relate to raising the specific power capacity of the sodium-sulphur accumulator – a promising chemical source of current for electric vehicles. The directions and objects for researches are justified. Electro conductivity, temperature of melting, materials of

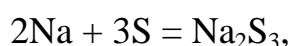
the system are researched: $\text{Na}_2\text{S-Cu}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S-Tl}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S-PbS}$; $\text{Na}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$ and the most perspective additions for optimizing the sodium-sulphur accumulator are defined.

Key words: sodium-sulphur accumulator; cathodic material; sulphide of metals; polysulphide of sodium; electroconductivity.

Вступ

Натрій-сірковий елемент у простійшому вигляді являє собою комірку, в якій анодом є рідкий натрій, а катодом – розплавлена сірка. Як електроліт застосовується твердий β -глинозем – $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ – з іонною провідністю по Na^+ .

Як вказувалось раніше [1], розряд натрій-сіркового акумулятора зупиняють на стадії утворення у катодному просторі трисульфиду натрія:



температура плавлення якого - 230°C .

Подальший розряд супроводжується утворенням твердого Na_2S_2 , температура плавлення якого 450°C (робоча температура акумулятора – 300°C), і плівка цієї сполуки пасивує поверхню контакту електроліту і окиснюється, що призводить до різкого погіршення електрохімічних характеристик акумулятора.

Як катодні струмопідводи застосовуються графітова повсть або губчасті і перфоровані метали (тантал, ніобій).

Роботи, які відомі на цей час, присвячені, в основному, вдосконаленню конструкції акумулятора [1-22].

Питому енергоємність натрій-сіркового акумулятора можна підвищити, якщо процес розряду його вести до стадії утворення Na_2S_2 , а ще краще до Na_2S . Щоби досягти цього, необхідно вводити у катодну суміш речовини, які б здатні були понизити температури плавлення Na_2S_2 і Na_2S до робочих температур акумулятора. Однак, в цьому напрямку відома лише одна робота [21], з якої

слід, що понизити робочу температуру акумулятора можна введенням сульфідів і полісульфідів алюмінія, галія, індія, вісмута або бору. На жаль, у цій роботі не вказується, до стадії утворення якого конкретно полісульфіду натрія можна проводити розряд акумулятора, а якщо врахувати високі температури плавлення сульфідів алюмінія, галія, індія, то до результатів цього дослідження треба підходити дуже обережно. Скоріше за все дослідниками була отримана гетерогенна суміш.

Другий шлях підвищення питомої енергоємності натрій-сіркового елемента – це отримання активної сірки, яка вміщує катодну домішку, що володіє електронною провідністю, для того, щоби виключити застосування графітової повсті або губчастих металів, які суттєво підвищують масу акумулятора. Роботи такого напрямку невідомі. Пропонується проводити розряд акумулятора до стадії утворення пентасульфіда натрія, або застосовувати суміш пентасульфіду натрія із вільною сіркою, яка у розплаві розшаровується [20]. В тому і іншому випадках значно знижується питома енергоємність акумулятора.

Обґрунтування напрямку роботи. Понизити температуру плавлення Na_2S_2 або Na_2S можна введенням добавок сульфідів металів. Основні вимоги, що висуваються до таких домішок, це їх доступність, нетоксичність, порівняно низька температура плавлення, невисока ціна, здатність утворювати із сульфідом натрію гомогенні системи у робочому температурному інтервалі акумулятора.

Із числа відомих сульфідів краще за всіх цим вимогам можуть відповідати сульфіди міді, талію, свинцю, сурми, вісмуту, миш'яку. Тому в даній роботі були досліджені електропровідність і температури плавлення розплавів систем:

$\text{Na}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Tl}_2\text{S}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{PbS}$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{S}_3$; $\text{Na}_2\text{S} - \text{As}_2\text{S}_3$.

Синтез препаратів

Сульфіди міді, талію, свинцю, сурми, бісмуту і арсену готувались безпосереднім стопленням розрахованих кількостей компонентів у вакуумованих (до 10^{-3} мм. рт. ст.) і запаяних ампулах у відповідності з

методиками [23, 24]. Для усунення вибухонебезпечності ампул, стоплення проводилося у режимі повільного (1 град./хв.) нагрівання до температур, що на 40-50 °С перевищують температури топлення сульфідів. За максимальних температур ампули витримувались біля години при періодичному перемішуванні вструшуванням. Для запобігання окиснення зразків у випадку розтріскування ампул, нагрівання і охолодження останніх здійснювали у кварцових реакторах, які попередньо також вакуумувались і заповнювались сухим очищеним аргоном.

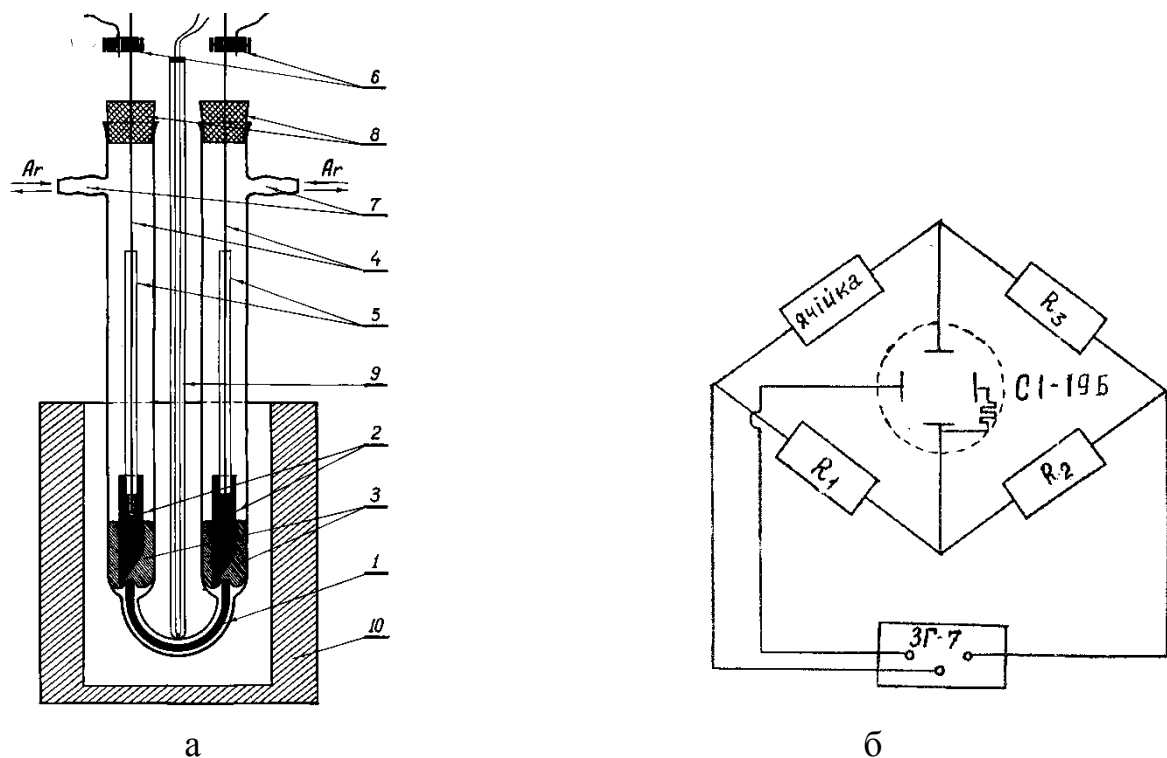
Для виготовлення сульфідів застосовувались препарати наступної кваліфікації: сірка – ОСЧ-14-4; мідь електролітична В-3; свинець – С-000; талій – Тл-III; сурма Су-00; вісмут “ч”; миш’як – ОСЧ-17-4. Сульфід натрію готували ступінчастим зневодненням девятиводного кристалогідрату $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, марки “чда”. Спочатку препарат витримували 9-10 діб в вакуумному ексікаторі над P_2O_5 за кімнатної температури. Потім препарат переносили в алундовий тигель, який розміщували у герметичному кварцовому реакторі з вловлювачем наповненим оксидом фосфору(V). Реактор заповнювався аргоном, після чого препарат (протягом 10-12 годин) підігрівали до 220-250 °С і витримували за цих умов до повної втрати води. Залишки вологи вилучали прожарюванням при 700 °С і наступною переплавою препарата. Отриманий таким чином сульфід натрія мав світло-жовте забарвлення. Всі наступні операції з ним і зберігання відбувались у сухому боксі. Зразки для вимірів готувались безпосереднім сплавленням розрахованих і ретельно зважених кількостей сульфіда натрію і сульфідів металів в корундизових тиглях з кришками в атмосфері аргону. Цим досягалась додаткове очищення матеріалів системи від органічних і летких домішок, а також видалення адсорбованої у порошках вологи. Склад зразків після дослідів уточнювався хімічним аналізом на сірку і метал.

Метод виміру електропровідності

Електропровідність відноситься до структурно-чутливих характеристик і з успіхом застосовується для визначення температур плавлення речовин.

Методика, що застосовувалась в нашому дослідженні, описана в роботі [25] і зводиться до виміру електроопору розплавів у кварцовому капілярі із застосуванням графітових електродів. Для виміру використовується міст Кольрауша (див. рис. 2), що живиться змінним струмом фіксованої частоти (1-5 кГц) від генератора ЗГ-7. Як нуль-інструмент служить осцилограф С1-19Б. Як змінні опори задіяні магазини МСР-63.

Для нагрівання й термостатування застосовувалася електрична піч опору з теплорегулюючим пристроєм. Температура у печі контролюється платина-платинародієвою термопарою (нижче 500°C застосовували ртутно-галієві термометри). Помилка у визначенні температури не перевищувала 0,5%.



а – 1- капіляр; 2 - графітові електроди-зонди; 3 – розплав; 4 - Мо- струмопідводи; 5 - кварцові капілярні чохла; 6 - латунні перехідники; 7 - штуцери; 8 - гумові пробки; 9 - термопара; 10 - термостат з нержавіючої сталі

Рисунок 1 – Кварцова капілярна комірка (а) для дослідження питомої електропровідності та мостова (компенсаційна) електрична блок-схема Кольрауша (б) для виміру опору

Електроопір, що вимірюється мостовою схемою, складається з наступних складових:

$$R_{\text{заг.}} = R_1 + R_2 + R_3 + R_4, \quad (1)$$

де R_1 - опір сполучних проводів, контактів, струмопідводів і самих графітових електродів; R_2 - опір розплаву між першим електродом і капіляром; R_3 - опір розплаву між другим електродом і капіляром; R_4 - опір розплаву, що знаходиться усередині кварцового капіляра. R_1, R_2, R_3 мали дуже малі значення у порівнянні з R_4 ($R_1+R_2+R_3 \ll 10^{-2}$ Ом). Опір розплавів у капілярі, змінювався в межах десятків і десятків тисяч Ом і помилка за рахунок конструкційних особливостей комірок зводилася, таким чином, до мінімуму ($< 2\%$).

Комірка калібрувалась за розплавом хлориду калію, кваліфікації "ХЧ". Для розрахунку константи посудини використовувались дані з електропровідності розплавленого хлориду калію, узяті з довідника (Морачевский А.Г. Справочник по расплавленным солям. Т.1. - Л.: Химия.- 1971.- 168 с.). Константа посудини (К) визначалася для різних температур.

Електропровідність досліджувалась наступним чином: заздалегідь розрахована кількість речовини, переплавлена в середовищі аргону, завантажувалась у прокалібровану посудину, що герметично закривалась, промивалась, заповнювалася інертним газом і містилась у піч. По досягненні потрібної температури розплав термостатувався, і вимірювався електроопір розплаву (R). Перед кожним виміром за допомогою спеціальної системи (див. рис. 2) капіляр промивався досліджуваним розплавом.

Залежність електроопору від температури визначалася як по охолодженню, так і по нагріванню. Після досліду електроди піднімалися, сплав видавлювався з капіляра й розливався по стінках посудини. Електропровідність розраховувалася за рівнянням:

$$\alpha = K/R, \quad (2)$$

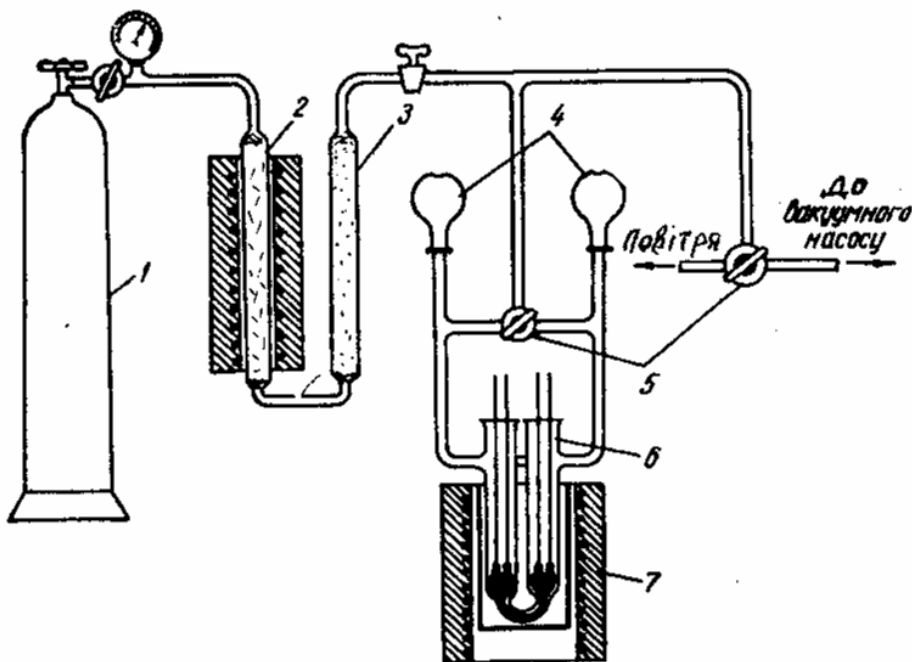
де α - питома електропровідність, К- константа посудини, R - опір розплаву (зразка).

Вплив сульфідів металів на електропровідність і температуру топлення сульфіда натрія

Система $\text{Na}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{S}$. Для дослідження електропровідності було виготовлено 12 зразків, що містили 10, 15, 25, 30, 33, 35, 40, 45, 50, 55 і 60 мас.% Na_2S .

Провідність всіх зразків зростає з підвищенням температури і понижується з підвищенням вмісту Na_2S в розплаві.

На рис. 3, а наведено ізотерми електропровідності розплавів системи Na_2S – Cu_2S (А) у співставленні з діаграмою стану (Б).



1 - балон з аргоном; 2 – колонка з мідними стружками; 3 - колонка з хлористим кальцієм; 4 - гумові груші; 5 - трьохходовий кран; 6 - посудина для виміру електропровідності; 7 - піч нагріву

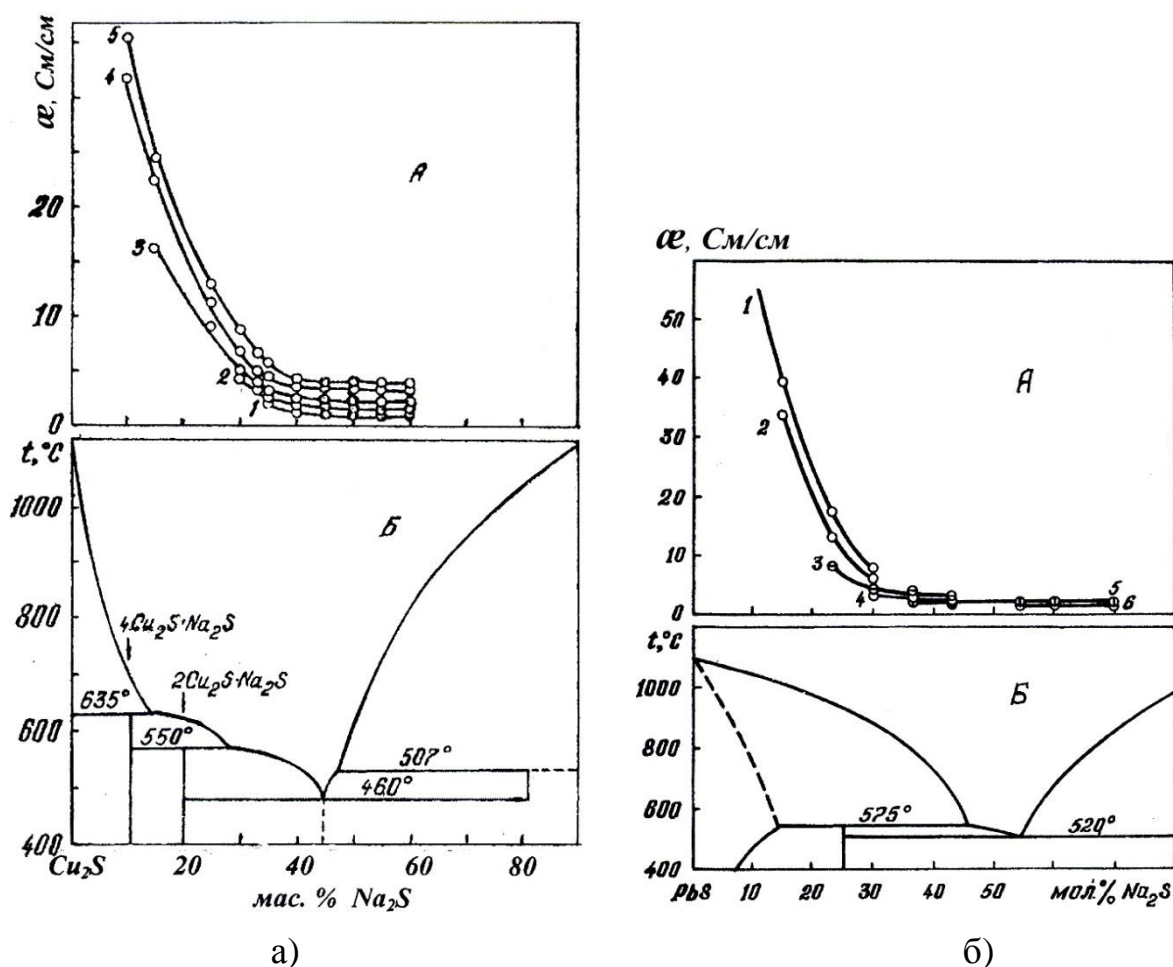
Рисунок 2 - Система очищення аргону, вакуумування й промивки капіляра.

Як видно з рисунку, найбільш низьку температуру плавлення ($460\text{ }^\circ\text{C}$) має евтектичний склад, що вміщує 44 мас.% (62,5 мол.%) Na_2S . Провідність його в інтервалі $460\text{-}950\text{ }^\circ\text{C}$ змінюється від 1,0 до 3,5 См/см. При температурі $550\text{ }^\circ\text{C}$ розплави є гомогенними в межах концентрацій 30-48 мас.% Na_2S , при $600\text{ }^\circ\text{C}$ – в межах 25-50 мас.% Na_2S .

Система Na_2S – PbS . Результати дослідження електропровідності розплавів цієї системи в межах концентрацій від 15 до 60 мол.% Na_2S у співставленні з діаграмою стану [28, 29] наведено на рис. 3, б. Підвищення концентрації Na_2S призводить до пониження електропровідності в зразках

системи до одиниць См/см. Найбільш низькою температурою плавлення (520 °С) володіє склад, що вміщує 54,4 мол.% (28 мас.%) Na_2S .

Система $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Електропровідність розплавів даної системи досліджена в інтервалі концентрацій від Sb_2S_3 до 100 мол.% Na_2S . Зразки, що вміщують більше за 50 мол.% Na_2S , мають величини електропровідності від 1 до 7 См/см в межах температур 550-1100 °С. Ізотерми електропровідності у співставленні з діаграмою складу [30] представлено на рис. 4,а.

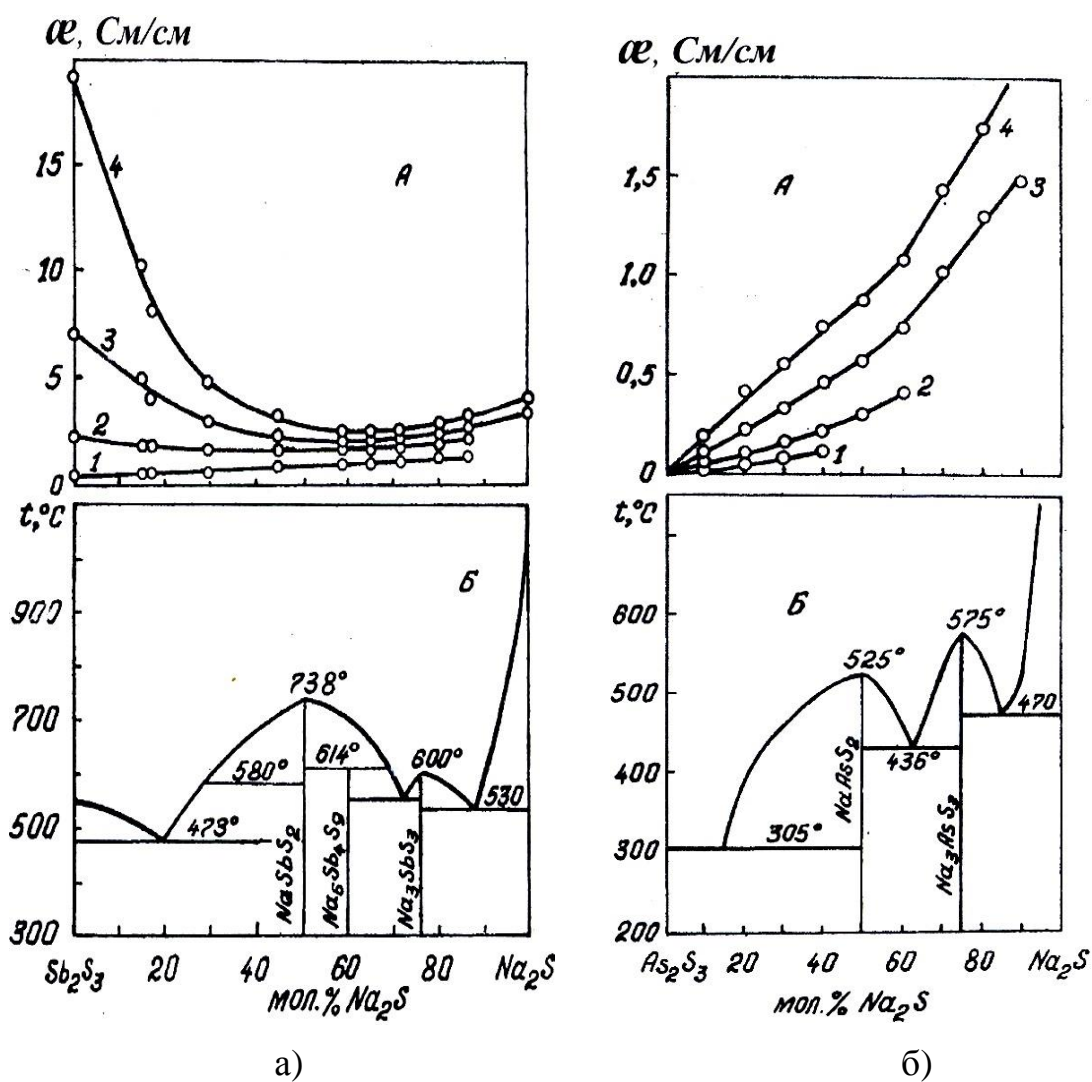


а) 1 – для 550; 2 – 600; 3 – 650; 4 – 750; 5 – 850 °С; б) 1 – для 1110; 2 – 1050; 3 – 960; 4 – 900; 5 – 800; 6 – 700 °С

Рисунок 3 - Ізотерми електропровідності розплавів (а) системи $\text{Na}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ (А) і (б) системи $\text{Na}_2\text{S}-\text{PbS}$ (А) у співставленні з діаграмами стану (Б)

З рисунку 4, а видно, що добавка 12 мол.% Na_2S (37,25 мас.%) понижує температуру плавлення сульфиду натрія до 530 °С.

Система $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$. У протилежність розплавам попередніх систем, електропровідність даної системи із збільшенням вмісту As_2S_3 не зростає, а зменшується, що пояснюється низькою провідністю As_2S_3 (соті См/см). Електропровідність же кожного зразка зростає з підвищенням температури і складає величини від 10^{-3} до одиниць См/см . В межах концентрацій Na_2S до 85 мол.% при 600°C розплави є гомогенними. Добавка 15 мол. % (35,8 мас. %) As_2S_3 знижують температуру плавлення Na_2S до 470°C . Ізотерми електропровідності розплавів даної системи у співставленні з діаграмою стану [31] представлено на рис. 4, б.



а) 1 – для 650; 2 – 850; 3 – 950; 4 - 1020 °С; б) 1 – для 450; 2 – 500; 3 – 600; 4 - 700 °С

Рисунок 4 - Ізотерми електропровідності розплавів (а) системи $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ (А) і (б) системи $\text{Na}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ (А) у співставленні з діаграмами стану (Б)

Система Na₂S–Bi₂S₃. Розплави даної системи за своїми властивостями нагадують розплави системи Na₂S – Sb₂S₃. Електропровідність їх складає **одиниці См/см**. Додаток 10 мол.% (42,3 мас.%) Bi₂S₃ утворює з Na₂S евтектику, що плавиться при 600 °С.

Система Na₂S – Tl₂S. Ця система детально описана в роботі [26]. Перевірка підтвердила результати цього дослідження. Електропровідність розплавів даної системи складають **одиниці См/см** – дивись таблицю 1. При температурі 600 °С розплави залишаються гомогенними аж до вмісту Na₂S в системі, які відповідають 75 мол.% (34,7 мас.% Na₂S).

Таблиця 1 - Електропровідність розплавів системи Na₂S – Tl₂S (указано мольні проценти)

10 % Na ₂ S		20 % Na ₂ S		30 % Na ₂ S		40 % Na ₂ S	
t,°C	α,См/см	t,°C	α,См/см	t,°C	α,См/см	t,°C	α,См/см
900	17,73	929	18,47	928	13,25	933	11,75
885	17,31	916	17,73	900	12,23	923	11,48
866	16,16	880	15,81	885	11,53	902	10,49
831	14,04	860	14,61	859	10,53	890	10,06
810	12,80	849	13,99	835	9,51	853	8,74
792	11,90	836	13,23	801	8,30	833	8,09
782	11,26	810	11,90	788	7,91	810	7,22
759	10,22	791	10,99	767	7,04	783	6,41
735	9,19	760	9,63	750	6,52	759	5,73
704	7,76	734	8,48	732	5,98	746	5,42
680	6,95	708	7,43	716	5,51	719	4,78
669	6,51	680	6,34	692	4,88	703	4,56
639	5,33	668	5,98	679	4,52	681	3,93
623	4,89	644	5,14	652	3,83	662	3,48
599	4,14	626	4,63	623	3,23	650	3,26
576	3,54	600	3,89	600	2,82	623	2,88
557	3,05	584	3,45	586	2,58	616	2,69
529	2,47	568	2,98	561	2,18	600	2,42
500	1,90	540	2,54	542	1,88	585	2,23
479	1,60	518	2,10	518	1,57	571	2,04
465	1,40	490	1,68	489	1,35	559	1,86
449	1,20	462	1,25	460	1,13	543	1,76
420	0,90	435	0,96	430	0,76	533	1,62
397	0,70	420	0,73	406	0,72	526	1,48

Кінець табл.1

50 % Na ₂ S		60 % Na ₂ S		70 % Na ₂ S		80 % Na ₂ S	
t,°C	α,См/см	t,°C	α,См/см	t,°C	α,См/см	t,°C	α,См/см
919	8,68	905	6,57	963	5,01	906	3,13
911	8,55	888	6,33	945	4,79	895	3,06
876	7,68	841	5,43	915	4,29	883	2,98
848	6,86	825	5,06	902	4,12	866	2,87
826	6,32	800	4,60	889	3,94	849	2,73
799	5,59	778	4,17	868	3,66	818	2,52
777	5,07	754	3,69	851	3,44	799	2,37
760	4,70	735	3,40	833	3,27	779	2,12
747	4,43	716	3,10	820	3,03	770	1,96
732	4,10	690	2,72	800	2,82	761	1,89
720	3,88	653	2,30	787	2,67	759	1,89
711	3,66	628	1,99	760	2,38	757	1,86
684	3,25	603	1,78	748	2,23	756	1,88
677	3,11	576	1,51	735	2,03	750	1,84
657	2,79	544	1,26	705	1,82	748	1,82
634	2,42	538	1,20	691	1,70	736	1,75
609	2,13	530	1,15	677	1,61	728	1,68
597	1,98	522	1,08	652	1,45	720	1,64
585	1,84	518	1,04	632	1,31	718	1,58
567	1,62			600	1,13	716	1,55
544	1,43			583	1,03	708	1,54
527	1,25			567	0,94	707	1,51
514	1,13			548	0,86	704	1,50
502	1,04			531	0,79		

Висновки

Досліджена електропровідність і температури топлення розплавів систем Na₂S – Cu₂S; Na₂S – Tl₂S; Na₂S – PbS; Na₂S – Sb₂S₃; Na₂S - Bi₂S₃; Na₂S - As₂S₃. Електропровідність розплавів вищечперелічених систем з підвищенням вмісту сульфиду натрія складає одиниці См/см, що співрозмірно з провідністю самого сульфиду натрія. Добавки сульфідів металів понижують температуру топлення Na₂S. Так, сульфід міді утворює з сульфідом натрія евтектику, що відповідає складу 44 мас.% (62,5 мол.%) Na₂S, і яка плавиться при температурі 460 °С. У випадку системи Na₂S – Tl₂S розплави залишаються гомогенними при температурі 600 °С аж до вмісту сульфиду натрія, який відповідає 75 мол.% (34,7 мас.%). Сульфід свинцю утворює з Na₂S евтектику при 520 °С і вмісті

сульфіду натрія 54,4 мол.% (28 мас.%); сульфід сурми – при 530 °С і 88 мол.% (62,75 мас.%) Na_2S ; сульфід бісмуту – при 600 °С і 90 мол.% (57,7 мас.%) Na_2S ; сульфід миш'яку – при 470 °С і вмісті Na_2S , який відповідає 85 мол.% (64,2 мас.%). Найбільш перспективними уявляються добавки сульфідів сурми і миш'яку.

Отримати катодні композиції на основі сульфідів натрія і сульфідів інших елементів, означених в даному дослідженні, які б плавилися в інтервалі 250-350 °С, виявилось неможливим.

Література

1. Weber Neill. "Proc. 21 st. Annual Power Sources Conf."/ Weber Neill, Kummer J.T.- Red Bank, New York, s.a., 37, 1967. "Advances Energy Convers. Eng.", New York, 913, 1967.
2. Gratch Serge. "7th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. / Gratch Serge, Petrocelli J.V., Tischer R.P., Minck R.W., Whabn T.J. - San Diego, Calif., 1972", Waschington, D.C., 38,1972.
3. Levine C.A. "7th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf./ Levine C.A., Hetz R.G., Brown W.E. - San Diego, Calif., 1972", Waschington, D.C., 50, 1972.
4. Cairns Elton J. "Progr. High. Temp. Phys. and Chem./ Cairns Elton J., Steunenber Robert K. - Vol. 5", Oxford e.a., 63, 1973.
5. Кимура Сюдзи. Пат. Японии/ Кимура Сюдзи, Фурусэ Такэси.- Кл. 57СО (Н 01m) № 47-25776, № 47-25777, № 47-25778, 1972.
6. Нинания Киёси. Пат. Японии/ Нинания Киёси. - Кл. 57АО (Н 01m 29/00), № 47-50412, 1972.
7. Нисимура Киёси. Пат. Японии/ Нисимура Киёси, Хасэтава Хикару, Такаги Масатака. - Кл. 57АО (Н 01m 29/00), № 47-48685, 1972.
8. Тэрадзаки Масанао. Пат. Японии/ Тэрадзаки Масанао. - Кл. 57АО (Н 01m 29/00), № 48-6728, № 48-14807, 1973.
9. Кимура Сюдзи. Пат. Японии/ Кимура Сюдзи, Мисимура Йоситака. - Кл. 57АО (Н 01m 29/00), № 48-6729, 1973.
10. Кимура Сюдзи. Пат. Японии/ Кимура Сюдзи, Аояма Сюдзи. - Кл. 57АО (Н 01m), № 48-8409, 1973.
11. Аояма Сюдзи. Пат. Японии/ Аояма Сюдзи. - Кл. 57АО (Н 01m), № 48-8410, 1973.
12. Аояма Сюдзи. Пат. Японии / Аояма Сюдзи, Хиран Тосіо. - Кл. 57АО (Н 01m), № 48-14808, № 48-14809, 1973.

13. Томинэ Кадзуо. Пат. Японии/ Томинэ Кадзуо. - Кл. 57АО (H 01m), № 48-15057, № 48-15058, 1973.
14. Икэда Хироносукэ. "Ом. Дэнки дзасси"/ Икэда Хироносукэ. - 60, № 1, 89, 1973.
15. Fally Jacques. Пат. Франции/ Fally Jacques, Lasennec Yvon, Gouteron Bernard.- Кл. H 01m 13/00, № 2093105, 1972.
16. Sudworth J.L. "Sulphur Inst. J."/ Sudworth J.L.- 8, № 4, 12, 1972.
17. Пат. США, кл. 136-6, (H 01m 29/00, 35/00), № 3672994, 1972.
18. Levine Charles A. Пат. США/ Levine Charles A., Fujioka George S.. - Кл. 136-6, (H 01m 35/02), № 3663294, 1972.
19. Fally Jacques. Пат. Франции / Fally Jacques, Lasennec Yvon, Lasne Claude. - Кл. H 01m 3/00, № 2110813, 1972.
20. Пат. Франции, кл. H 01m 43/00, № 2116459, № 2119117, 1972.
21. Werth John J. Пат. США, кл. 136-6 (H 01m 35/00), № 3718505, 1973.
22. Feher F. Z. anorg. und allg. Chem./ Feher F., Heider R., Barnert D., Luts H.D.- 399, № 1, 77, 1973.
23. Чижиков Д.М. Селен и селениды/ Чижиков Д.М., Счастливым В.П. Изд-во "Наука", М., 1964.
24. Чижиков Д.М. Теллур и теллуриды / Чижиков Д.М., Счастливым В.П. - Изд-во "Наука", М., 1966.
25. Великанов А.А. Известия ВУЗов. Цветная металлургия/ Великанов А.А., Мустьяца О.Н. - № 2, 61, 1972.
26. Великанов А.А. Отчет по НИР "Исследование возможности увеличения электрической ёмкости натрий-серного аккумулятора и электронной проводимости активных материалов, содержащих серу"/ Великанов А.А., Шевчук П.П. и др. Киевский госуниверситет, Киев, 1973.
27. Новоселов С.С. Сб. "Труды Всесоюзного института горной металлургии"/ Новоселов С.С., Копылов Н.И. -№ 7, 56, 1962.
28. Смирнов М.П. Известия ВУЗов. Цветная металлургия/ Смирнов М.П., Кудряшов Л.Н. - № 12, 36, 1956.
29. Хансен М. Структуры двойных сплавов / Хансен М., Андерко А. - М., 2, 1232, 1960.
30. Кузнецов В.Г. Ж. неорган. химии / Кузнецов В.Г., Канищева А.С., Салов А.В. - 17, № 1, 247, 1972.
- Чаус И.С. Укр. хим. журнал / Чаус И.С., Демченко Л.Е., Сухенко В.Д. - 40, № 5, 473, 1974.