

УДК 621.355.82

## РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО АККУМУЛЯТОРА В РОССИИ. К 100-ЛЕТИЮ СОЗДАНИЯ АККУМУЛЯТОРА

Л.Б.Райхельсон, З.П.Архангельская

ОАО «Аккумуляторная компания "Ригель"», Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 29.11.2000 г.

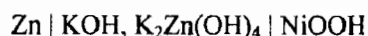
В обзоре, посвященном столетию никель-цинкового (НЦ) аккумулятора, рассмотрены этапы его развития. Первый этап (1900-1970 гг.) включает работы по выбору рациональной технологии изготовления и конструкции аккумулятора для возможных областей применения и решения проблем, возникающих при совместном функционировании цинкового и оксидоникелевого электродов. Второй этап (1970-2000 гг.) посвящен созданию НЦ аккумуляторов с удельной энергией от 50 до 75 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> и сроком службы от 50 до 450 циклов в зависимости от конкретного назначения.

In the review devoted to centenary of Nickel-Zinc rechargeable cell, the following steps of its development are examined. The first step (1900-1970) includes the works in the field of selection of the rational manufacturing technology and the cell design for the possible fields of application and solution of the problems appeared at the joint functioning of zinc and nickel oxide plates. The second step (1970-2000) is devoted to Nickel-Zinc cells creation having specific energy within the range 50 – 75 W·h·kg<sup>-1</sup> and service life within 50 – 450 cycles in dependence upon the exact field of application.

Никель-цинковый (НЦ) аккумулятор, вступая в свое второе столетие, продолжает привлекать к себе внимание высокой энергоемкостью, сочетающейся с повышенными мощностными характеристиками. Отличаясь высокой устойчивостью к воздействию механических нагрузок и длительной сохранностью заряженного состояния, он обладает сравнительно невысокой стоимостью. Столетний юбилей НЦ аккумулятор отмечает, находясь на уровне, конкурентоспособном по отношению к мировым достижениям в области источников тока на основе других электрохимических систем.

Развитие НЦ аккумулятора происходило параллельно с решением сложных электрохимических проблем, возникающих при совместном функционировании цинкового и оксидоникелевого электродов (ОНЭ).

Использование системы



для создания обратимо работающего источника тока впервые было предложено Т. Михайловским в английском патенте в 1899 г. [1] и в русском патенте в 1901 г. [2]. На основе этих патентов ирландский ученый Друм в 1933 г. [3] создал мощную аккумуляторную батарею емкостью 600 А·ч. В ней применялись трубчатые оксидоникелевые электроды и растворимый цинковый электрод с сетчатой никелевой основой, на которую при заряде осаждался металлический цинк в виде плотного осадка. Однако практического применения батарея не получила, так как ее емкость быстро снижалась из-за расслоения электролита и неравномерного осаждения цинка на электроде.

Дальнейшие работы по созданию НЦ аккумулятора проводились в России в довоенные годы А.Л.Марковичем [4], В.С.Даниель-Беком и Т.Н.Ка-

лайдой [5], которые подтвердили принципиальную обратимость никель-цинковой системы. В связи с использованием ОНЭ ламельной конструкции и монолитного цинкового электрода им не удалось тогда обеспечить устойчивую работу НЦ аккумулятора (срок службы составлял 10-15 циклов), но были выявлены причины возникающих трудностей: «отравление» ОНЭ в присутствии цинкатных ионов, значительные потери цинка на отрицательном электроде и последующая его пассивация.

Интерес к никель-цинковой системе возобновился только в 50-е годы в связи с разработкой пористого цинкового электрода и улучшенных гидратцеллюлозных сепараторов для серебряно-цинкового аккумулятора. В этот же период появилась возможность создания устойчиво работающего НЦ аккумулятора с ОНЭ безламельной конструкции, не подверженным «отравлению» в присутствии цинкатных ионов [6, 7].

Первое практическое применение НЦ аккумулятор, разработанный Н.А.Жулидовым в 1958 г. [8, 9], получил как источник питания для шахтных светильников. Им впервые в отрицательный электрод для снижения растворимости оксидных соединений цинка был введен гидроксид кальция и применен электролит пониженной концентрации. На основе этой разработки в 1964-1966 гг. Луганским заводом было изготовлено 2 млн батарей ЗНЦ-8 («Украина»), которые эксплуатировались в шахтах. Батареи при 8-часовом режиме разряда имели удельную энергию 40 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> и обеспечивали до 130-150 циклов. Впоследствии батарея была снята с производства в связи с ее заменой на герметичную никель-кадмиевую батарею, имевшую больший срок службы.

В этот же период В.В.Романов разработал НЦ аккумулятор емкостью 6,5 А·ч, имеющий срок служ-

бы 90-100 циклов [10]. Им впервые был предложен способ уравнивания степени заряженности положительного и отрицательного электродов путем проведения глубоких периодических разрядов до напряжения 0,1 В. Низкое перенапряжение выделения водорода на ОНЭ позволяет избежать осаждения на нем цинка при сдвиге потенциала в сторону отрицательных значений.

В конце 50-х годов работы по совершенствованию НЦ аккумулятора проводились также в Ленинградском научно-исследовательском аккумуляторном институте (ВНИАИ) (З.П.Архангельская и др.), в Горьковском политехническом институте (В.Н.Флеров с сотр.). Во ВНИАИ к тому времени уже имелся определенный опыт работ с обратимым пористым цинковым электродом для серебряно-цинковых (СЦ) источников тока, а также существовала технология изготовления ОНЭ с металлокерамической основой для никель-кадмиевых аккумуляторов. Поэтому для разрабатываемого НЦ аккумулятора была выбрана конструкция, аналогичная конструкции СЦ аккумулятора с уплотненным в сосуде электродным блоком.

Опыт разработки во ВНИАИ отечественного никель-цинкового аккумулятора НЦ-10 обобщен в работе [11]. Срок службы этого аккумулятора составлял 150 циклов, а удельная энергия – 55 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>. Он мог разряжаться токами, отвечающими режиму 1–2 С, и сохранял работоспособность при пониженных температурах (до минус 30°C). Основной проблемой на этой стадии разработки являлось прорастание дендритов цинка через сепараторы, что сопровождалось появлением утечек тока. Для предотвращения роста дендритов цинка использовали добавку в электролит лигносульфоната натрия, который, как позднее выяснилось, был недостаточно стоек и окислялся при взаимодействии с ОНЭ. В дальнейшем были применены более стойкие поверхностно-активные вещества (ПАВ), относящиеся к классу преднизолона [12, 13] и высокомолекулярных полимеров (полиэтиленоксид и блокполимеры на его основе [14]).

Большое значение для обеспечения обратимой работы НЦ аккумулятора имели исследования, позволившие разработать технологический процесс изготовления гидратцеллюлозной пленки, обладающей повышенной прочностью и химической стойкостью [15,16]. Анализ результатов исследований, выполненных в 60-70 годы [17], показал, что удельная энергия НЦ аккумулятора может достигать 75-80 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>, что ставит его на второе место среди традиционных источников тока с водным электролитом после СЦ аккумуляторов. Имея близкие с СЦ аккумуляторами значения рабочих напряжений, он в ряде случаев может заменять их, при этом не требуется разработка новых зарядных устройств. Это позволило определить области техники, в которых его целесообразно использовать.

Дальнейшее развитие НЦ аккумулятора происходило в направлении создания источников тока для электромобилей, автономных энергетических установок и портативной аппаратуры. Работы были сосредоточены на предприятиях НПО «Источник» (Ленинград) и НПО «Квант» (Москва).

#### ХАРАКТЕРИСТИКИ НЦ АККУМУЛЯТОРОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Основными задачами при создании НЦ источников тока для электромобилей являлось увеличение удельной энергии на первом этапе до 65-70 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> и срока службы до 300-500 циклов. Первыми отечественными аккумуляторами, разработанными в НПО «Источник» для электромобиля, явились НЦ-125 и НЦ-250. Аккумуляторы НЦ-125 в 1979 г. прошли испытания совместно с электромобилями заводов РАФ (г. Рига) и ВАЗ (г. Тольятти), а аккумуляторы НЦ-250 – с автофургоном завода ЕРАЗ (г. Ереван).

Характеристики аккумуляторов, представленные в табл. 1, подтверждают их преимущество по сравнению со свинцовыми батареями, которые при массовой энергии 35-40 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> за один цикл обеспечивают пробег электромобиля 45-50 км, а батарея из аккумуляторов НЦ-125 – 120-140 км.

Таблица 1

Характеристики НЦ аккумуляторов,  
выпускаемых ОАО «АК "Ригель"»

Типоразмер аккумулятора	Назначение	Удельная энергия, Вт·ч·кг <sup>-1</sup>	Срок службы, циклы	Интервал рабочих температур, °С	Режим разряда в долях емкости (С)
НЦ-125	Электромобили	50	150-200	+5 ÷ +40	0,2-2
НЦ-180	“	60	300	“	0,2-2
НЦ-250	“	50	150	“	0,2-2
НЦ-50	В подводных средствах движения	60	60	-4 ÷ +35	0,5-1
НЦ-200	“	75	50	“	0,5-1
НЦ-10	Питание портативной аппаратуры	50	150-200	-30 ÷ +50	1-2
НЦ-25	“	55	250-450	-40 ÷ +40	До 4

В 1980 г. на Олимпийских играх НЦ батареи в составе электромобиля РАФ-2210 успешно выполнили задачу по обслуживанию соревнований по марафонскому бегу и спортивной ходьбе.

В 1981-85 гг. завод «Ленинская Искра» (Ленинград), преемником которого является ОАО «АК "Ригель"», поставлял НЦ батареи заводу ВАЗ. При прак-

тической эксплуатации батарей в электромобиле подтвержден срок службы 150-200 циклов. В настоящее время они применяются в специальных типах электромобилей (спортивных, гоночных).

В 1991-94 гг. ОАО «АК "Ригель"» по заказу фирмы «Samsung» (Корея) разработан аккумулятор НЦ-180 со сроком службы 300 циклов для использования в электромобиле. Увеличение срока службы достигнуто созданием условий, при которых поддерживается сбалансированность процессов на цинковом электроде и ОНЭ.

В 80-х годах были созданы НЦ аккумуляторы, предназначенные для питания постоянным током силовых агрегатов автономных объектов. Основной задачей, которая решалась в процессе их создания, являлось обеспечение более высокой удельной энергии за счет ограничения ресурса. Повышенная энергоемкость аккумулятора НЦ-200 ( $75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ) была достигнута в результате оптимизации конструкции и изменения соотношения активных масс, а также благодаря усовершенствованию технологических процессов при изготовлении электродов. Для снижения до минимума газовой выделения применены эффективные ингибиторы (Pb, Cd). Поэтому газовыделение при хранении незначительно и полностью отсутствует при разряде. Аккумулятор обладает высокой устойчивостью по отношению к механическим воздействиям и допускает ускоренный заряд.

Аккумулятор НЦ-50 предназначен для применения в подводных средствах движения. Имеет стабильные характеристики в режимах до 1-2 С.

Используемые в портативной аппаратуре и средствах связи аккумуляторы НЦ-10 и НЦ-25 обладают хорошей работоспособностью при разрядах в широком интервале плотностей тока и температур (до минус  $40^\circ\text{C}$ ). Срок службы улучшенных образцов увеличен до 300-450 циклов. Общий срок хранения всех разработанных НЦ аккумуляторов в настоящее время составляет 5 лет, в том числе 2 года в заряженном состоянии.

Приведенные достаточно высокие энергетические и эксплуатационные характеристики промышленно выпускаемых НЦ аккумуляторов достигнуты в результате исследований, выполненных в 90-х годах в ОАО «АК "Ригель"».

Работы, проводимые по никель-цинковым источникам тока в НПО «Квант» (В.Е.Дмитренко, М.Д.Кочергинский и др.), были направлены главным образом на создание аккумуляторных батарей для электромобилей [18-20]. Основными проблемами при этом являлись достижение длительного срока службы и обеспечение ускоренного заряда [18-21].

Наряду с развитием НЦ аккумуляторов с уплотненным блоком пластин для решения этих задач в НПО «Квант» проводились исследования и опытно-конструкторские работы по созданию никель-цинкового аккумулятора с перемешиваемым электролитом [22]. Конструктивное оформление такого аккумулятора берет свое начало от аккумулятора

Друмма. Electroды аккумулятора расположены на расстоянии 1,4 мм друг от друга, что позволяет использовать макропористые сепараторы. Для обеспечения полного растворения активной массы при разряде цинкового электрода применяется небольшой избыток активной массы, что необходимо для получения качественных осадков цинка при их осаждении. Перемешивание электролита в межэлектродном пространстве во время заряда осуществляется путем вибрации пакета электродов. В [22] приведены характеристики аккумулятора емкостью 260 А·ч. Его удельная энергия составила  $50 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Срок службы – 600-2000 циклов в зависимости от конечной величины емкости. Пробег электромобиля за сутки достигал 300 км.

Разработанный аккумулятор по своим энергетическим характеристикам и сроку службы находился на уровне иностранных образцов (шведский аккумулятор «Wibrocell»). Однако промышленный выпуск батарей с вибрирующим пакетом электродов не производится, что связано с необходимостью проведения их доразрядов и сменой электролита.

Работы по созданию НЦ аккумулятора с уплотненным блоком электродов за границей в период 60-90-х годов проводили также для использования в средствах передвижения и в портативной аппаратуре [23]. Характеристики российских аккумуляторов и батарей находятся в настоящее время примерно на одинаковом уровне с иностранными, а в ряде случаев их превосходят. Удельная энергия составляет  $50-75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Ресурс при циклировании на полную емкость составляет 200 циклов, при циклировании на 75-80 % – 400 циклов. Этот ресурс недостаточен для того, чтобы обеспечить массовое использование НЦ батарей в электромобиле. Поэтому проблема увеличения срока службы остается актуальной.

#### ПУТИ УВЕЛИЧЕНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ НЦ АККУМУЛЯТОРОВ

Решение этой проблемы оказалось достаточно сложным в связи с одновременным влиянием на ограничивающую срок службы аккумулятора работоспособность цинкового электрода нескольких факторов, роль которых оценивается неоднозначно.

В качестве наиболее вероятной причины ухудшения состояния цинкового электрода рассматривается значительная растворимость цинка в щелочном электролите и переход части активной массы в поры положительного электрода [24], что ведет к «потере формы». Изменению формы цинкового электрода, по данным [25] способствует расслоение электролита, ведущее к возникновению внутриэлектродной потенциальной пары, а также влияние конвекции электролита [26].

Однако более подробное исследование динамики изменений, происходящих в цинковом электроде, позволяет установить, что хотя снижение растворимости цинковых ионов играет положительную роль,

но определяющее значение для сохранения цинковым электродом работоспособности имеет степень сбалансированности основных и побочных электрохимических реакций на цинковом электроде и на ОНЭ [27]. Влияние же других факторов, в том числе и растворимости цинка, имеет значение в той степени, в которой оно поддерживает или нарушает этот баланс.

Так, при наличии в цинковом электроде избытка активного материала растворение цинка и его осаждение в ОНЭ (которое происходит в начальный период циклирования) не приводит к «потере формы». Этот процесс начинается позже, когда межэлектродный перенос заканчивается. Преимущественное растворение цинка в верхней части электрода начинается и протекает симбатно с усилением дисбаланса в степени заряженности цинкового электрода и ОНЭ.

При зарядах аккумулятора в условиях перемешивания электролита, способствующего равномерному распределению тока, «потери формы» не наблюдается. Применение электролитов с пониженной растворимостью цинкатыных ионов (карбонатный или фторсодержащий электролиты) не предотвращает «потерю формы», а только замедляет этот процесс.

В противоположность этому изменение формы в значительной степени замедляется в случае подавления побочных процессов на электродах и выравнивания их скоростей, например, при понижении степени заряженности аккумулятора при циклировании с контролем конечного напряжения.

Сохранению формы цинкового электрода способствуют все факторы, оказывающие благоприятное влияние на равномерное распределение тока на поверхности электрода, в том числе введение добавок, повышающих перенапряжение выделения кислорода и водорода (металлические и органические ПАВ).

Таким образом, не отрицая влияния на изменение состояния цинкового электрода высокой растворимости цинка в электролите, необходимо сделать вывод, что проблема срока службы НЦ аккумулятора заключается в неполной обратимости цинкового электрода и ОНЭ и неодинаковой скорости протекающих на них побочных процессов.

В связи с этим для замедления изменения состояния цинкового электрода необходимо использовать все меры, поддерживающие сбалансированность основных и побочных процессов на электродах.

Нарушение баланса в состоянии электродов приводит к несоответствию степени заряженности противоположных участков положительного и отрицательного электродов. Оно проявляется, в первую очередь, в их верхней части: на отрицательном электроде с каждым циклом количество цинка, растворяющегося при разряде, начинает превышать количество, возвращающееся при заряде, что приводит к изменению его формы.

Дальнейшее функционирование НЦ аккумулятора происходит в условиях неравномерной поляризации обоих электродов. При этом, с одной стороны, создаются условия для неполного разряда ОНЭ, а с другой, для дальнейшего изменения формы цинкового электрода. Усиливающаяся при этом неравномерность в распределении тока на цинковом электроде с изменившейся формой приводит к локальной пассивации цинка на наиболее нагруженных участках его поверхности [27]. Многократное повторение этих процессов сопровождается снижением емкости аккумулятора.

Логическим продолжением исследований по стабилизации цинкового электрода и характеристик НЦ аккумулятора явилась разработка принципов их герметизации, что позволило также повысить степень сбалансированности процессов на электродах.

В герметизированных НЦ аккумуляторах, разработанных ОАО «АК "Ригель"», баланс между количествами выделяющегося и восстанавливающегося кислорода обеспечивается его ионизацией на цинковом электроде при его диффузии через микропористый сепаратор [28]. Хотя скорость ионизации кислорода на цинке невелика ( $0,2 - 0,8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), она достаточна для практически полного поглощения кислорода за период заряда и последующего разряда.

Исследования динамики выделения водорода и его поглощения на ОНЭ показало, что эти процессы могут быть сбалансированы при уровне его давления 100-200 кПа.

Установленная возможность элиминирования протекающих побочных процессов явилась предпосылкой для обеспечения сбалансированности основных процессов и стабилизации характеристик аккумуляторов. При этом благодаря применению более стойких микропористых сепараторов удается стабилизировать состав электролита за счет поглощения выделяющегося кислорода и замедления накопления карбоната калия.

Срок службы герметизированного НЦ аккумулятора составил 300-450 циклов [23]. Он может быть увеличен за счет повышения равномерности распределения кислорода в порах сепаратора и цинкового электрода.

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЦ АККУМУЛЯТОРОВ

Современный НЦ аккумулятор представляет собой высокоэнергоемкий источник тока, работающий в широком интервале токовых нагрузок и температур. Он может использоваться как в вентилируемом, так и в герметизированном состоянии, выдерживать длительное хранение в заряженном виде при незначительном саморазряде. Удельная энергия составляет  $50-75 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Срок службы в зависимости от условий применения – от 50 до 450 циклов. Однако ресурс аккумуляторов с набухающими гид-

ратцеллюлозными сепараторами можно считать в значительной степени исчерпанным.

Дальнейшее увеличение ресурса до 700 циклов и более может быть достигнуто в герметизированном варианте аккумулятора, где могут быть использованы современные микропористые химически стойкие сепараторы. Одновременно это позволит стабилизировать состав электролита за счет поглощения кислорода и снижения накопления карбоната калия. Значительные резервы связаны также с дальнейшим совершенствованием технологии изготовления ОНЭ и цинкового электрода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. № 15370 Англия. 1899.
2. Пат. 5100 Россия. 1901.
3. *Drumm J.J., Fay J.M.* The Railway Engineer. 1933. V.54, № 9. P. 258, 280-281.
4. *Маркович А.Л.* Сборник научно-технических работ по химическим источникам тока. Л.: Центральная аккумуляторная лаборатория, 1936. Вып.4. С.236.
5. *Калайда Т.Н.* Исследование новой системы щелочного аккумулятора, называемой никель-цинковый аккумулятор: Дис... канд. техн. наук. Л., 1939.
6. *Флеров В.Н.* // Журн. прикл. химии. 1959. Т.32, в.6. С.1306-1312.
7. *Флеров В.Н. и др.* // Вестн. электропромышленности. 1960. Вып.11. С.66.
8. А.с. № 116812 СССР. Щелочной аккумулятор / *Жулидов Н.А.* (СССР). Заявл. 07.04.58. Кл.21В-17.
9. *Жулидов Н.А., Ефремов Ф.И.* // Вестн. электропромышленности. 1963. Вып.2. С.74.
10. *Романов В.В., Хашев Ю.М.* Химические источники тока. М.: Советское радио, 1963. С.383.
11. *Архангельская З.П., Котоусов С.Г., Машевич М.Н.* // Новое в производстве аккумуляторов. М.: ВНИИЭМ, 1964. В.2. С.51-61.
12. А.с. № 486404 СССР. Способ изготовления безламельного окисно-никелевого электрода щелочно-никель-цинкового аккумулятора / *Бачаев А.А., Михаленко М.Г., Флеров В.Н.* (СССР). Заявл. 18.12.73. Кл. Н 01 т 35/02, Н 01 т 43/04; Бюл. изобр. 1975. № 36. С.137.
13. *Элькинд К.М., Бачаев А.А., Михаленко М.Г., Флеров В.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т.19, вып.7. С.1083.
14. А.с. № 465682 (СССР). Цинковый электрод для щелочного аккумулятора / *Алексеева М.Е., Згонник В.Н., Архангельская З.П. и др.* (СССР). Оpubл. 30.03.1975. Кл. Н 01 т 35/02, Н 01 т 43/02; Бюл. изобр. 1975. № 12. С.103.
15. *Кузнецова В.П., Торопцева Т.Н.* // Журн. прикл. химии. 1964. Т.37, вып.6. С.1334-1340.
16. *Животинский П.Б.* Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. Л.: Химия, 1978. 143 с.
17. *Архангельская З.П. и др.* // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информэлектро, 1978. С.47.
18. *Дмитренко В.Е., Титов А.В., Левинсон В.С., Никитина З.Я.* // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информэлектро, 1970. Вып.1. С.3.
19. *Лидоренко Н.С. и др.* Всемирный электротехнический конгресс. М.: Информ-электро, 1977.
20. *Лидоренко Н.С., Дмитренко В.Е., Никитина З.Я.* // Электротехн. пром-сть. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информ-электро, 1971. Вып.8. С.3.
21. *Дмитренко В.Е., Зубов М.С., Барсуков В.З., Сагоян Л.Н.* // Электрохимия. 1987. Т.23, вып. 9. С.1240.
22. *Кочергинский М.Д. и др.* // Электрохимия. 1980. Т.16, вып.8. С.1110.
23. *Кромптон Т.* Вторичные источники тока. М.: Мир, 1985. 301 с.
24. *Adler T.C., McLarnon E.R., Cairns E.J.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140, № 2. P.289-294.
25. *Базаров С.П. и др.* Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1983. С.68.
26. *Gunther R.G., Bendert R.M.* // J. Electrochem. Soc. 1987. V.134, № 4. P.782-791.
27. *Алексеева М.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, вып.6. С.940-941.
28. *Алексеева М.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, вып.10. С.1653-1656.
29. *Алексеева М.Е. и др.* // Журн. прикл. химии. 1997. Т.70, вып.12. С.1975-1980.