

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.Qr, 81.16.-c, 81.20.Ка, 82.45.Fk

## **Рентгенові та Мессбауєрові дослідження залізовмісної літій-манганової шпінелі**

І. М. Гасюк, А. М. Бойчук, В. В. Угорчук\*, Л. С. Кайкан\*, В. А. Цап,  
Т. Я. Бойчук

*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57,  
76000 Івано-Франківськ, Україна  
\*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

X-променевим та Мессбауєровим методами досліджено структурні аспекти заміщення залізом літій-манганової оксидної шпінелі, а також виконано тестування джерел струму з літійевим анодом та дослідженими сполуками у якості катодної підсистеми. Розраховано основні параметри кристалічної структури систем  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  та встановлено причини їх змін при збільшенні вмісту заліза. Результати структурного аналізу підтверджено Мессбауєровим методом. Показано, що питомі експлуатаційні параметри джерел струму знижуються внаслідок розупорядкування структури катодноактивного матеріалу при значних ступенях заміщення залізом.

Рентгеновским и мессбауэровским методами исследованы структурные аспекты замещения железом литий-марганцевой оксидной шпинели, а также выполнено тестирование источников тока с литиевым анодом и исследованными соединениями в качестве катодной подсистемы. Рассчитаны основные параметры кристаллической структуры систем  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  и установлены причины их изменений при увеличении содержания железа. Результаты структурного анализа подтверждены мессбауэровским методом. Показано, что удельные эксплуатационные параметры источников тока снижаются вследствие разупорядочения структуры катодноактивного материала при значительных степенях замещения железом.

Using X-ray and Mössbauer methods, structural aspects of iron introduction into the lithium-manganese oxide spinel are studied, and batteries with the lithium anode and the test compound as cathode subsystem are tested. The basic parameters of the crystal structure of  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  are calculated, and causes for their changes with increasing iron content are established. The

results of structural analysis are confirmed by Mössbauer method. As shown, the specific operating parameters of current sources are reduced due to disordering of the cathode active material structure in case of significant alloying with iron.

**Ключові слова:** шпінель, катіонні заміщення, стала ґратниці, розупорядкування, суперпарамагнетизм.

(Отримано 20 вересня 2013 р.; остаточн. варіант — 21 листопада 2013 р.)

## 1. ВСТУП

Основна задача технології літєвих джерел струму сьогодні полягає у формуванні високомісткісної інтеркаляційної матриці катода, що здатна зворотно накопичувати йони літію за електрохімічним механізмом. Значні успіхи досягнуто у вивченні інтеркаляційної здатності кристалів зі значним ступенем йонного зв'язку, який забезпечує стабільність кристалічної структури навіть при високих ступенях гостьового навантаження літієм. До таких сполук можна віднести і матеріали зі структурою шпінелі [1–4], застосування яких у ролі основи катодної композиції зумовлене, перш за все, алмазоподібною сіткою незаповнених тетра- та октавакансій, що слугують каналами для інтеркаляції–деінтеркаляції йонів літію. Серед основних недоліків використовуваної в промисловості літій-манганової шпінелі варто виділити фазову нестабільність при великих накопичених місткостях [5, 6], причиною чого є перехід значної частини йонів мангану в нижчий валентний стан, що призводить до індукування ефекту Яна–Теллера [7]. Аналіз сучасних публікацій показує [8–15], що усунути цю проблему вдається шляхом катіонного [8–12], аніонного [13] чи комплексного заміщення в обох підґратницях шпінелі [14, 15]. Так, заміщення мангану мультивалентними металами дозволяє підвищити середній ступінь окиснення мангану [16], що сприяє структурній стабільності інтеркаляційної матриці навіть при великій кількості циклів впровадження–екстракції літію. Крім того, вибором умов синтезу можна контролювати розподіл йонів мангану за окта- і тетрапозиціями, що сприяє «згладжуванню» розрядних характеристик електрохімічних систем, побудованих на їх основі. Враховуючи ізоморфність структур літій-манганової та літій-залізної шпінелі та достатнє апробування останньої як катодно-активного елемента, нами виконано синтезоване заміщення частини мангану на йони заліза, що дозволило одержати високомісткісну інтеркаляційну матрицю, яка має прийнятні електрофізичні параметри та високі експлуатаційні параметри при використанні їх у ролі катодів для літєвих джерел струму [17, 18].

Для з'ясування механізмів впливу заміщення йонами заліза структури  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  на електрохімічні та електрофізичні властивос-

ті, в роботі виконано рентгеноструктурні та Мессбауєрові дослідження залізовмісної літій-манганової оксидної шпінелі.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Нестехіометричні катіонзаміщені манганові оксошпінелі загального складу  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  ( $y = 0, 1, 0, 5, 1, 0$ ) синтезували за стандартною керамічною технологією. Як вихідні матеріали для твердофазної реакції використано оксиди  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  та гідроксид  $\text{LiOH}$  марки ЧДА. Після помелу протягом 2 годин у кульовому млині формувалась шихта, яку попередньо відпалювали протягом 5 годин за температури 1173 К. Частково феритизовані брикети знову піддавали помелу (сухому), одержаний порошок змішувався з пластифікатором (10% -розчин полівінілового спирту). Далі суміш проходила додаткову гомогенізацію в процесі перетирання через калібрувальну сітку з діаметром 0,5 мм. З одержаної маси пресувались зразки у вигляді таблеток діаметром 16 мм і висотою 2 мм при тиску 50 МПа. Одержані таким способом вироби остаточно спікали в печі при температурі 1473 К протягом 6 годин. Таблетки розтирали до утворення однорідного полікристалічного порошку, який далі досліджували Рентгеновим та Мессбауєровим методами.

Для визначення структури та фазового складу одержані зразки тестували Рентгеновою дифракційною методою за кімнатної температури за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінення) в діапазоні кутів  $20^\circ < 2\theta < 110^\circ$ . Оброблення Рентгенових дифрактограм здійснювали за допомогою прикладного пакета FullProf.

Мессбауєрівські спектри поглинання  $\text{Fe}^{57}$  одержані на спектрометрі MS1104-Em при температурі 300 К. Значення ізомерного зсуву визначали відносно  $\alpha\text{-Fe}$  з використанням джерела  $\gamma$ -квантів  $\text{Co}^{57}$  у матриці Cr. Математичну процедуру розділення спектрів та обчислення їх параметрів виконували з використанням універсальної комп'ютерної програми Univem MS-2,07.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні Рентгенові дифрактограми та результат їх наближення до теоретично розрахованих профілів, присутніх в синтезованих системах фаз, представлено на рис. 1. Додержання всіх технологічних етапів керамічного синтезу та висока температура остаточно спікання таблеток дозволили одержати практично однофазну полікристалічну сполуку, про що свідчать результати оброблення рентгенограм у прикладному пакеті FullProf.

Введення найменшої кількості заліза призводить до утворення гетерофазної системи, в якій основною фазою ( $\cong 93\%$ ) є фаза шпінелі

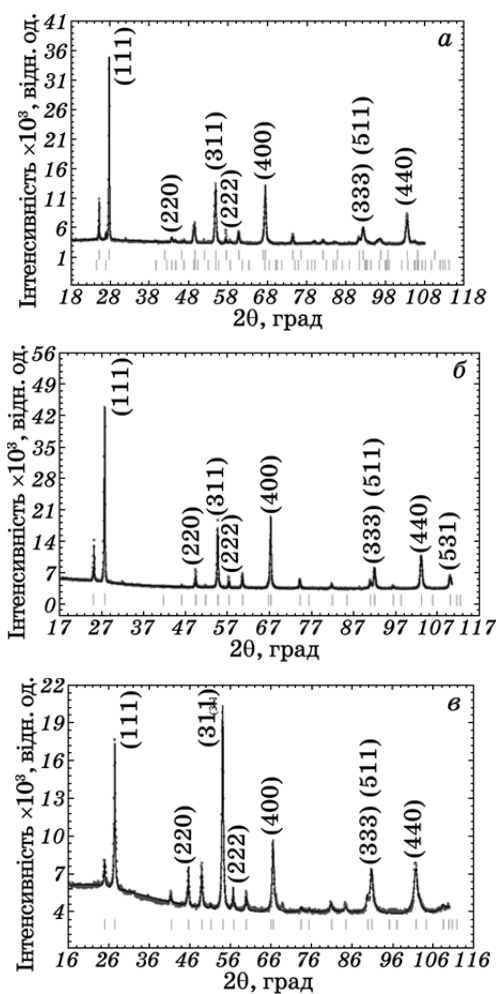


Рис. 1. Дифрактограми зразків  $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$  (а),  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$  (б) та  $\text{LiMnFeO}_4$  (в).

(просторова група  $Fd\bar{3}m$ ), а також присутня фаза оксиду мангану, який ми використовували при синтезі (рис. 1, а). Зразки зі ступенями заміщення  $y = 0,5$  та  $y = 1,0$  ідентифіковані як монофазні шпінельні структури (рис. 1, б, в). Основні параметри уточнення структури представлено в табл. 1.

Залежність параметра ґратниці від ступеня заміщення залізом представлено в табл. 2.

Ефекти структурного розупорядкування літій-манганової шпінелі при гетеровалентних катіонних заміщеннях можна пояснити на основі наступних міркувань. Стехіометрична  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  містить у собі статистично розподілені катіони  $\text{Mn}^{4+}$  та  $\text{Mn}^{3+}$ , що забезпечує

**ТАБЛИЦЯ 1.** Основні параметри уточнення структури зразків шпінелі  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$  (для однієї елементарної комірки).

Атом	Позиція	Координати атома			Заселеність			R-фактор		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>y</i> = 0,1	<i>y</i> = 0,5	<i>y</i> = 1,0	<i>y</i> = 0,1	<i>y</i> = 0,5	<i>y</i> = 1,0
Li	8 <i>a</i> (тетра)	0,125	0,125	0,125	7,84	8	5,6			
Li	16 <i>d</i> (окта)	0,500	0,500	0,500	0,16	0	2,4			
Mn	8 <i>a</i> (тетра)	0,125	0,125	0,125	0	0	0			
Mn	16 <i>d</i> (окта)	0,500	0,500	0,500	15,2	12	8	10,6	10,1	10,9
Fe	8 <i>a</i> (тетра)	0,125	0,125	0,125	0,16	0	2,4			
Fe	16 <i>d</i> (окта)	0,500	0,500	0,500	0,64	4	5,6			
O	32 <i>c</i>	0,2633	0,2633	0,2633	32	32	32			

виконання умови електронейтральності елементарної ґратниці та сумарний заряд мангану в формульній одиниці на рівні <sup>+7</sup>. Неізовалентне заміщення залізом може призводити до зростання сталої ґратниці за рахунок двох факторів. По-перше, слід врахувати достатню відмінність в йонних радіусах  $\text{Mn}^{4+}$  (0,052 нм) та  $\text{Fe}^{3+}$  (0,067 нм): займаючи в структурі шпінелі регулярні позиції мангану, більший за розмірами йон заліза спричиняє збільшення радіуса ближньої координаційної сфери та розширення кисневих поліедрів, що призводить також до зміни кисневого параметра.

Друга причина може полягати у вирівнюванні зарядового стану катіонної та аніонної підґратниць. Оскільки всі етапи спікання зразків відбувалися на повітрі, то вміст кисню в усіх синтезованих системах можна вважати однаковим, що є наслідком заліковування кисневих вакансій при досягненні динамічної рівноваги з атмосферою. Збільшення вмісту заліза в цьому випадку, найімовірніше, призводить до утворення катіонних вакансій, кількість яких пропорційна його вмісту, чим і пояснюється зростання сталої ґратниці зразків 2 та 3. Найбільш ймовірний розподіл катіонів за підґратницями шпінельної фази, розрахований за повнопрофільним аналізом дифрактограм у середовищі FullProff, представлено в табл. 3.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Стала ґратниці синтезованих зразків.

Склад зразка	Стала ґратниці, нм
1 — $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	0,8246
2 — $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	0,8266
3 — $\text{LiMnFeO}_4$	0,8302
Похибка	0,0001

ТАБЛИЦЯ 3. Розподіл атомів за підґратницями.

Зразок	Розподіл за підґратницями
1 — $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	$(\text{Li}_{0,98}\text{Fe}_{0,02})_A[\text{Li}_{0,02}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{1,9}]_B\text{O}_4$
2 — $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	$(\text{Li})_A[\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]_B\text{O}_4$
3 — $\text{LiMnFeO}_4$	$(\text{Li}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_A[\text{Li}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}]_B\text{O}_4$

Оскільки при малих ступенях заміщення йонам заліза вигідніше знаходитись у достатньо великих за розмірами октапозиціях, їх наявність в тетрапозиціях у зразку  $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ , найімовірніше, пов'язано з випаданням фази оксиду мангану. При цьому частина непрореагованого заліза займає вакантні місця в тетрапідґратниці, що можуть виникнути внаслідок втрати частини літію при високій температурі синтезу.

Варто відмітити, що в представленому нормованому за киснем розподілі вміст літію розрахований з його маси у вихідній шихті. Проте, його точний вміст у кінцевій сполуці визначити використаним методом доволі складно, оскільки літій має найменший атомний фактор розсіяння Рентгенових променів. Тому результати Рентгенових досліджень потребують підтвердження, яке, у випадку наявності в структурі заліза, може бути зроблено на основі Мессбаєрових досліджень.

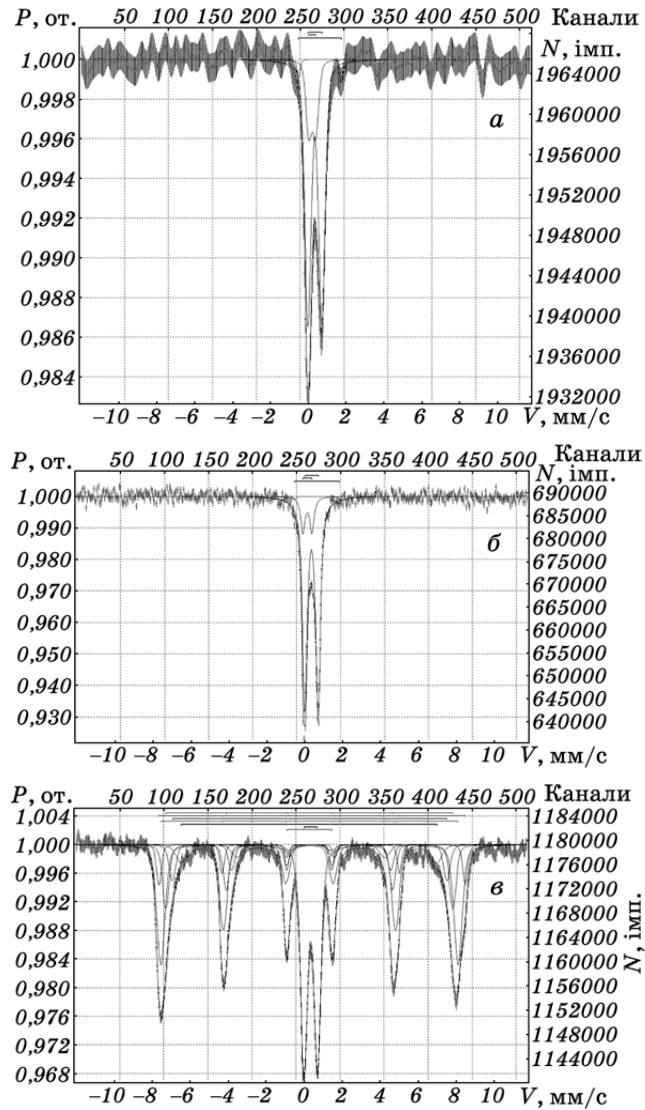
На рисунку 2 представлено експериментальні спектри поглинання  $\text{Fe}^{57}$  для всіх трьох синтезованих систем.

При малих ступенях заміщення спектри складаються виключно з парамагнітних дублетів, в той час як спектри системи 3 є суперпозицією п'яти магнітних секстетів, що характеризують оточення  $\text{Fe}^{3+}$  в окта- та тетрапідґратницях, та двох парамагнітних дублетів. Параметри всіх спектрів представлено в табл. 4.

Для пояснення спостережуваних значень магнітних полів у зразках з низькими дозами синтезно введеного заліза використано модель Джилео, згідно з якою магнітний катіон, що має менше ніж два магнітні зв'язки з йонами другої підґратниці (або має повністю діамагнітне оточення), не дає внесок у сумарну намагніченість і поводить себе як парамагнітний йон. Саме тому на спектрі присутні парамагнітні компоненти з параметрами  $I_S = 0,35$  мм/с та  $Q_S = 0,74$  мм/с. Дублет з квадрупольним розщепленням, близьким до 2,3 (що є характерним для всіх ступенів заміщення) можна вважати ознакою наявності двовалентного заліза, концентрація якого в октаедричній підсистемі достатньо мала. Внаслідок великого йонного радіуса  $\text{Fe}^{2+}$  (0,83 нм) знаходження останнього в тетрапозиціях зразка з найбільшим ступенем заміщення малоймовірне, а для інших двох систем така ситуація в принципі неможлива, оскільки залізо в тетрапозиціях або повністю відсутнє, або присутнє в незначній кі-

лькості.

Поява третього дублета визначається значною кількістю діаманітних катіонів, оскільки деякі йони  $Fe^{3+}$  ізолюються від інших магнітних йонів і мають короткосяжне магнітне впорядкування. Це сприяє росту магнітних кластерів різних розмірів, відомих як суперпарамагнітні кластери, які мають малоінтенсивну магнітну взаємодію з оточенням, але можуть мати будь-який тип магнітного



**Рис. 2.** Експериментальні Мессбауєрові спектри зразків шихтового складу  $LiMn_{1.9}Fe_{0.1}O_4$  (а),  $LiMn_{1.5}Fe_{0.5}O_4$  (б) та  $LiMnFeO_4$  (в).

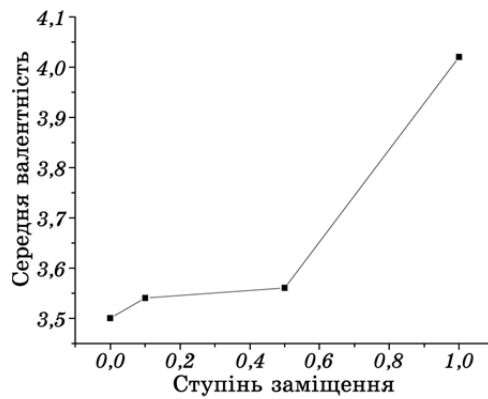
ТАБЛИЦЯ 4. Параметри Мессбауєрових спектрів досліджуваних систем.

$\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	$I_S$ , мм/с	$Q_S$ , мм/с	$H$ , кЕ	$G$ , мм/с	$S$ , %
DOUBLET 1	0,3449	0,7427		0,4074	77,75
DOUBLET 2	0,2064	0,3664		0,3648	19,62
DOUBLET 3	0,6155	2,2629		0,2099	2,63
<hr/>					
$\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	$I_S$ , мм/с	$Q_S$ , мм/с	$H$ , кЕ	$G$ , мм/с	$S$ , %
DOUBLET 1	0,3539	0,7059		0,2944	86,61
DOUBLET 2	0,1411	0,4775		0,2727	13,39
DOUBLET 3	0,6497	2,3468		0,1746	0,73
<hr/>					
$\text{LiMnFeO}_4$	$I_S$ , мм/с	$Q_S$ , мм/с	$H$ , кЕ	$G$ , мм/с	$S$ , %
SEXTET 1	0,2751	-0,0045	469,51	0,4120	14,45
SEXTET 2	0,3856	0,0698	500,97	0,3077	6,85
SEXTET 3	0,3291	-0,0824	449,11	0,4158	8,50
SEXTET 4	0,2815	0,0013	486,09	0,5155	34,09
SEXTET 5	0,2993	-0,0876	417,75	0,6587	6,42
DOUBLET 1	0,3454	0,7057	-	0,4428	27,79
DOUBLET 2	0,2656	2,3481	-	0,2523	1,89

впорядкування всередині кластера. Зменшення вмісту дімагнітного мангану при зростанні ступеня заміщення залізом спричиняє зменшення інтенсивності цього дублета в зразку 2 відносно зразка 1. Парамагнітний дублет може виникати внаслідок наявності достатньо малих частинок (5–15 нм), що також є проявом суперпарамагнетизму. Проте, наявність частинок такого розміру в наших зразках є малоюмовірною, оскільки керамічний метод синтезу і спікання при високій температурі призводять до агломерації частинок та утворення субмікронних кристалітів. Для зразка з найвищим ступенем заміщення залізом характерна наявність п'яти секстетів та двох парамагнітних дублетів. SEXTET 4 найімовірніше, відповідає за залізо в тетрапозиціях. В той же час, чотири інші секстети відповідають за йони заліза в октапозиціях, що мають у близькій шестирці тетраїонів 3, 4, 5 та 6 магнітних сусідів. DOUBLET 1 є наслідком немагнітного чи низького магнітного оточення октаїонів (1 або 2 магнітні тетракатіони).

Маючи розподіл за валентностями катіонів заліза в шпінельній фазі та використовуючи умову електронейтральності елементарної комірки можна розрахувати відносний вміст йонів тривалентного мангану в кожній з синтезованих систем. Ця інформація є корисною для електрохімічних досліджень, оскільки початкове значення концентрації тривалентного мангану в неінтеркальованому зразку





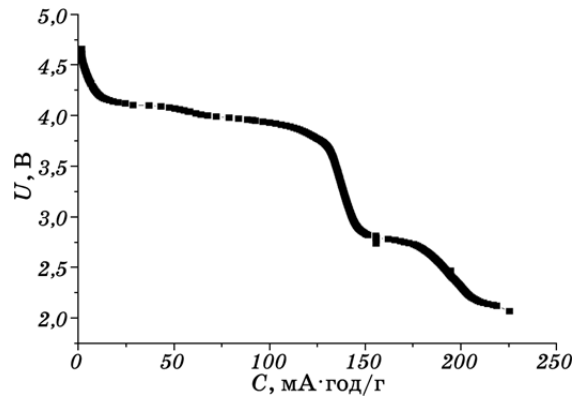
**Рис. 3.** Зміна середньої валентності мангану залежно від вмісту заліза.

визначатиме максимальну ступінь гостьового навантаження літієм, при якому буде виключено утворення термодинамічно вигідніших фаз, непридатних до впровадження та екстракції літію. Збільшення дози заміщення сприяє підвищенню середньої валентності мангану, що показано на рис. 3.

Розрахунок валентного стану мангану виконували з використанням умови електронейтральності в межах формульної одиниці, розрахованої за шихтою.

Гальваностатичну розрядну криву електрохімічної комірки з катодом на основі  $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$  представлено на рис. 4.

На розрядній кривій присутні кілька горизонтальних ділянок: в діапазоні напруг 4 В (найімовірніше, відповідає інтеркаляції літію в тетрапозиції шпінельної фази на початкових етапах розряду комірки), а також при нижчих напругах. Це може бути пов'язано з



**Рис. 4.** Розрядна характеристика електрохімічної комірки з катодом на основі  $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$ .

впровадженням йонів літію в інші структурні порожнини або його осіданням на поверхні катода. Останнє може пояснювати досягнення значень питомої місткості, що є вищими, ніж теоретично розраховані для літій-манганової шпінелі. Ще однією можливою причиною є трансформація структури та формування іншої фази. При цьому електрохімічна комірка показує достатньо високі питомі характеристики — накопичена місткість порядку 200 А·год./кг та питомої енергії близько 700 Вт·год./кг. Збільшення дози заміщення залізом призводить до зниження питомих експлуатаційних характеристик та трансформації розрядної кривої: зменшується чотиривольтова полого ділянка і одночасно зростає горизонтальне плато в області напруг 2 В, що більш притаманно для літій-залізної оксидної шпінелі. Очевидно, причиною цього є сильне розупорядкування структури літій-манганової шпінелі при великих ступенях заміщення йонами заліза.

#### 4. ВИСНОВКИ

На основі рентгеноструктурних та Мессбауєрових досліджень встановлено вплив заміщення залізом на кристалічну структуру та магнітну мікроструктуру літій-манганової шпінелі. Показано, що гетеровалентне заміщення йонів мангану призводить до розупорядкування структури вихідної шпінелі, що виявляється у різному розподілі катіонів за підґратницями, а також зростанні сталої ґратниці за рахунок появи катіонних вакансій. Результати рентгеноструктурного аналізу підтверджено Мессбауєровими дослідженнями. Показано, що поява магнітних секстетів у системі з найбільшим ступенем заміщення залізом пов'язана з наявністю заліза в тетрапідґратниці, в той час як парамагнітні дублети на спектрах двох інших систем є наслідком немагнітного оточення йонів заліза, які знаходяться в октапозиціях. Встановлено, що поява дублета з низьким квадрупольним розщепленням, найімовірніше, пов'язана з проявами явищ суперпарамагнетизму.

Електрохімічні комірки з катодом на основі досліджуваних сполук демонструють високі питомі експлуатаційні параметри, які знижуються по мірі збільшення вмісту Fe, причиною чого є блокування каналів для інтеркаляції літію внаслідок розупорядкування структури, яке спостерігається при більших дозах заміщення.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. L. Gautier, R. Anumada, E. Meza, and Gerard Poillerat, *Boletin de La Sociedad Chilena de Quimica*, 46, No. 3: 1137 (2001).
2. І. М. Гасюк, *Фізика і хімія твердого тіла*, 12, № 2: 275 (2011).
3. І. М. Гасюк, І. М. Будзуляк, С. А. Галігузова та ін., *Наносистеми, наноматеріали*, 1, № 1: 1-10 (2011).

- матеріали, нанотехнології*, **4**, № 3: 613 (2006).
4. J. Ma, C. Wang, and S. Wrollewski, *J. Power Sources*, **164**: 849 (2007).
  5. Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, No. 8: 2593 (1997).
  6. M. M. Thackeray, Y. Shao-Hom, A. J. Kahaian et al., *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**: 7 (1998).
  7. Z. Li, J. Yang, J. Wang et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, **162**: 44 (2012).
  8. M.-W. Jang, H.-G. Jung, B. Scrosati, and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, **220**: 354 (2012).
  9. J. Molenda, J. Marzec, K. S. Wierczek et al., *Solid State Ionics*, **175**: 297 (2004).
  10. J. L. Wang, Z. H. Li, J. Yang et al., *Electrochim. Acta*, **75**: 115 (2012).
  11. R. Thirunakaran, R. Ravikumar, S. Vijayarani et al., *Molybdenum, Energy Conversion and Management*, **53**: 276 (2012).
  12. A. Iturrondobeitia, A. Goni, V. Palomares et al., *J. Power Sources*, **216**: 482 (2012).
  13. T.-J. Kima, D. Sona, J. Chob, and B. Park, *J. Power Sources*, **154**: 268 (2006).
  14. F. A. Amaral, N. Bocchi, R. F. Brocenschi et al., *J. Power Sources*, **195**: 3293 (2010).
  15. T. Li, W. Qiu, H. Zhao, and J. Liu, *J. University of Science and Technology Beijing*, **15**, No. 2: 187 (2008).
  16. L. Xiong, Y. Xu, T. Tao, and J. B. Goodenough, *J. Power Sources*, **199**: 214 (2012).
  17. А. М. Бойчук, М. Я. Січка, П. О. Сулим та ін., *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**, № 2: 357 (2012).
  18. І. М. Гасюк, В. В. Угорчук, А. М. Бойчук, Ю. В. Яворський, *Катодний матеріал літійового джерела струму чотиривольтового класу*, Пат. 72404 України (МПК H01L21/00, C01D15/00) (Опубл. 27.08.12, Бюл. № 16).

## REFERENCES

1. J. L. Gautier, R. Anumada, E. Meza, and Gerard Poillerat, *Boletin de La Sociedad Chilena de Quimica*, **46**, No. 3: 1137 (2001).
2. І. М. Гасюк, *Фізика і Хімія Твердого Тіла*, **12**, No. 2: 275 (2011) (in Ukrainian).
3. І. М. Гасюк, І. М. Будзюляк, С. А. Халіхузова et al., *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **4**, No. 3: 613 (2006) (in Ukrainian).
4. J. Ma, C. Wang, and S. Wrollewski, *J. Power Sources*, **164**: 849 (2007).
5. Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, No. 8: 2593 (1997).
6. M. M. Thackeray, Y. Shao-Hom, A. J. Kahaian et al., *Electrochem. Solid State Lett.*, **1**: 7 (1998).
7. Z. Li, J. Yang, J. Wang et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, **162**: 44 (2012).
8. M.-W. Jang, H.-G. Jung, B. Scrosati, and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, **220**: 354 (2012).
9. J. Molenda, J. Marzec, K. S. Wierczek et al., *Solid State Ionics*, **175**: 297 (2004).
10. J. L. Wang, Z. H. Li, J. Yang et al., *Electrochim. Acta*, **75**: 115 (2012).
11. R. Thirunakaran, R. Ravikumar, S. Vijayarani et al., *Molybdenum, Energy Conversion and Management*, **53**: 276 (2012).
12. A. Iturrondobeitia, A. Goni, V. Palomares et al., *J. Power Sources*, **216**: 482

- (2012).
13. T.-J. Kima, D. Sona, J. Chob, and B. Park, *J. Power Sources*, **154**: 268 (2006).
  14. F. A. Amaral, N. Bocchi, R. F. Brocenschi et al., *J. Power Sources*, **195**: 3293 (2010).
  15. T. Li, W. Qiu, H. Zhao, and J. Liu, *J. University of Science and Technology Beijing*, **15**, No. 2: 187 (2008).
  16. L. Xiong, Y. Xu, T. Tao, and J. B. Goodenough, *J. Power Sources*, **199**: 214 (2012).
  17. A. M. Boychuk, M. Ya. Sichka, P. O. Sulym et al., *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, **13**, No. 2: 357 (2012) (in Ukrainian).
  18. I. M. Hasyuk, V. V. Uhorchuk, A. M. Boychuk, and Yu. V. Yavors'kyy, *Katodnyy Material Litiyevoho Dzherela Strumu Chotyryvol'tovoho Klasu*, Pat. 72404 Ukraine (MPK H01L21/00, C01D15/00) (Publ. 27.08.12, Bul. No. 16) (in Ukrainian).