

ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ Fe-ЗАМІЩЕНОЇ ЛІТІЙ-МАРГАНЦЕВОЇ ШПІНЕЛІ

**І. М. Гасюк¹, А. М. Бойчук¹, Т. Я. Бойчук¹, І. П. Яремій¹,
Л. С. Кайкан², В. В. Угорчук²**

¹*ДВНЗ «Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника»,
Івано-Франківськ, Україна,*

²*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
Київ, Україна*

Надійшла до редакції 04.12.2014

В роботі проведено порівняння параметрів кристалічної структури зразків модифікованої літій-марганцевої шпінелі, синтезованих різними методами. Встановлено, що при використанні золь-гель методу утворення однофазної шпінелі спостерігається за температури 873 К, а керамічного методу — при 1473 К. Досліджено вплив умов термічної обробки та вмісту заліза в зразках на параметри кристалічної ґратки та розподіл катіонів за підґратками шпінельної фази.

Ключові слова: шпінель, катіонне заміщення, область когерентного розсіювання, катіонний розподіл.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ Fe-ЗАМЕЩЕННОЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

**И. М. Гасюк, А. М. Бойчук, Т. Я. Бойчук, И. П. Яремий,
Л. С. Кайкан, В. В. Угорчук**

В работе проведено сравнение параметров кристаллической структуры образцов модифицированной литий-марганцевой шпинели, синтезованных разными методами. Установлено, что при использовании золь-гель метода образования однофазной шпинели наблюдается за температуры 873 К, а керамического метода — при 1473 К. Исследовано влияния условий синтеза и содержания железа в образцах на параметры кристаллической решетки и распределение катионов по подрешеткам шпинельной фазы.

Ключевые слова: шпинель, катионное замещение, область когерентного рассеяния, катионное распределение.

THE EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE STRUCTURE OF Fe-SUBSTITUTED LITHIUM MANGANESE SPINEL

**I. M. Gasyuk, A. M. Boychuk, T. Ya. Boychuk, I. P. Yaremiy,
L. S. Kaykan, V. V. Uhorchuk**

At this work are carried the comparison of the crystal structures of samples of modified lithium manganese spinel, synthesized by various methods. It was established, that the using of sol-gel method of formation of single phase spinel is observed at a temperature of 873 K, and with the using of the ceramic methods observed at 1473 K. The influence of heat treatment conditions and the iron content in the samples of the crystal lattice and the distribution of cations on sublattices spinel phase have been found.

Keywords: spinel, cation substitution, coherent scattering region, cation distribution.

ВСТУП

Створення потужних та високоємнісних літій-євих джерел струму (ЛДС) циклічного типу роботи є важливим напрямком сучасного матеріалознавства, який стимулює не тільки пошук нових матеріалів для електродів ЛДС, а й розвиток технологічних аспектів їх побудови. Катодна підсистема ЛДС сьогодні залишається найбільш цікавою з точки зору вивчення її фізико-хімічних властивостей,

які визначають придатність до інтеркаляції — деінтеркаляції іонів літію у структуру, формування якої, перш за все, визначається способом та умовами синтезу.

У випадку використання як основи катодної композиції шпінельних сполук [1—3], традиційний керамічний метод синтезу дозволяє отримати монофазні системи, варіюючи температурою та способом охолодження як параметри кристалічної ґратки, так і морфологію

отриманих порошків. Проте, висока температура остаточного спікання приводить до утворення кристалітів мікронного розміру [4], а використання вихідних прекурсорів для синтезу різної дисперсності в принципі не дозволяє отримати монодисперсну шпінель.

Публікації останніх років показують, що більш раціональним є золь-гель синтез [5—8]. Його беззаперечними перевагами перед керамічним методом є енергоощадність, зумовлена істотно нижчою температурою остаточного відпалу та невеликий розкид за розмірами утворених частинок. Крім того, забезпечується високий рівень стехіометрії за рахунок відсутності втрати літію та кисню при низьких температурах відпалу. Джерела струму з катодом на основі нанорозмірних матеріалів можуть працювати в режимі високих значень робочих струмів, що зумовлено великою площею контакту на межі електрод-електроліт та значним вкладом розвиненої поверхні в процеси накопичення іонів літію [9—11].

В роботі проведено порівняння структурних параметрів зразків літій марганцевої шпінелі, заміщеної залізом, отриманих керамічним та золь-гель методом синтезу.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки серії 1 марганцевих оксошпінелей загального складу $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ ($y = 0,1; 0,5; 1,0$) синтезовані за стандартною керамічною технологією. Вихідними матеріалами були оксиди Fe_2O_3 , MnO_2 та гідроксид LiOH марки ЧДА. Після помолу протягом 2 годин в кульовому млині формувалась шихта, яка попередньо відпалювалась прогом 5 годин за температури 873 К. Частково феритизовані брикети знову піддавалися помолу (сухому), отриманий порошок змішувався з пластифікатором (10 %-й розчин полівінілового спирту). Далі суміш проходила додаткову гомогенізацію в процесі перетирання через калібровочну сітку з діаметром комірок 0,5 мм. З отриманої маси пресувались зразки у вигляді таблеток діаметром 16 мм і висотою 2 мм при тиску 50 МПа. Отримані таким способом вироби остаточо спікалися в печі при температурі 1473 К протягом 6 годин.

Золь-гель синтез нанодисперсних порошків $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ відбувався за наступною процедурою. Спочатку отримувались 0,2 М розчини прекурсорів $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, розрахованих в стехіометричному співвідношенні, в дистильованій воді при температурі 333 К. Розчини змішувались шляхом покрпельного додавання з одночасним перемішуванням в магнітній мішалці. До отриманого колоїду додавався аміак для досягнення рівня $\text{pH} = 4$, після чого його поміщали в термостат для висушування і формування золю, а потім гелю при температурі 333 К. Далі проводився відпал останнього при різних температурах 673, 873 та 1073 К.

Для визначення структури та фазового складу отримані зразки досліджувались рентгенівським дифракційним методом при кімнатній температурі з допомогою дифрактометра ДРОН 3 в хромовому (керамічні зразки) та мідному (золь-гель системи) випромінюванні. Обробка рентгенівських дифрактограм здійснювалася за допомогою комп'ютерної програми FullProf.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні рентгенівські дифрактограми полікристалічних зразків системи Li-Mn-Fe-O, синтезованої керамічним методом представлені на рис. 1.

Введення найменшої кількості заліза приводить до утворення гетеро фазної системи, в якій основною фазою ($\approx 93\%$) є фаза шпінелі (просторова група $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), а також присутня фаза оксиду марганцю, який використовувався нами при синтезі (рис. 1, а). Зразки з ступенями заміщення $y = 0,5$; та $y = 1,0$ ідентифіковані як монофазні шпінельні структури (рис. 1, б, в). Основні параметри уточнення структури представлені в табл. 1. Залежність параметра ґратки від ступеня заміщення залізом представлена на рис. 2.

Пояснення такого ефекту можна отримати при розгляді найбільш ймовірного розподілу катіонів за підґратками шпінельної фази, що розрахований за повнопрофільним аналізом дифрактограм у середовищі FullProf (табл. 2).

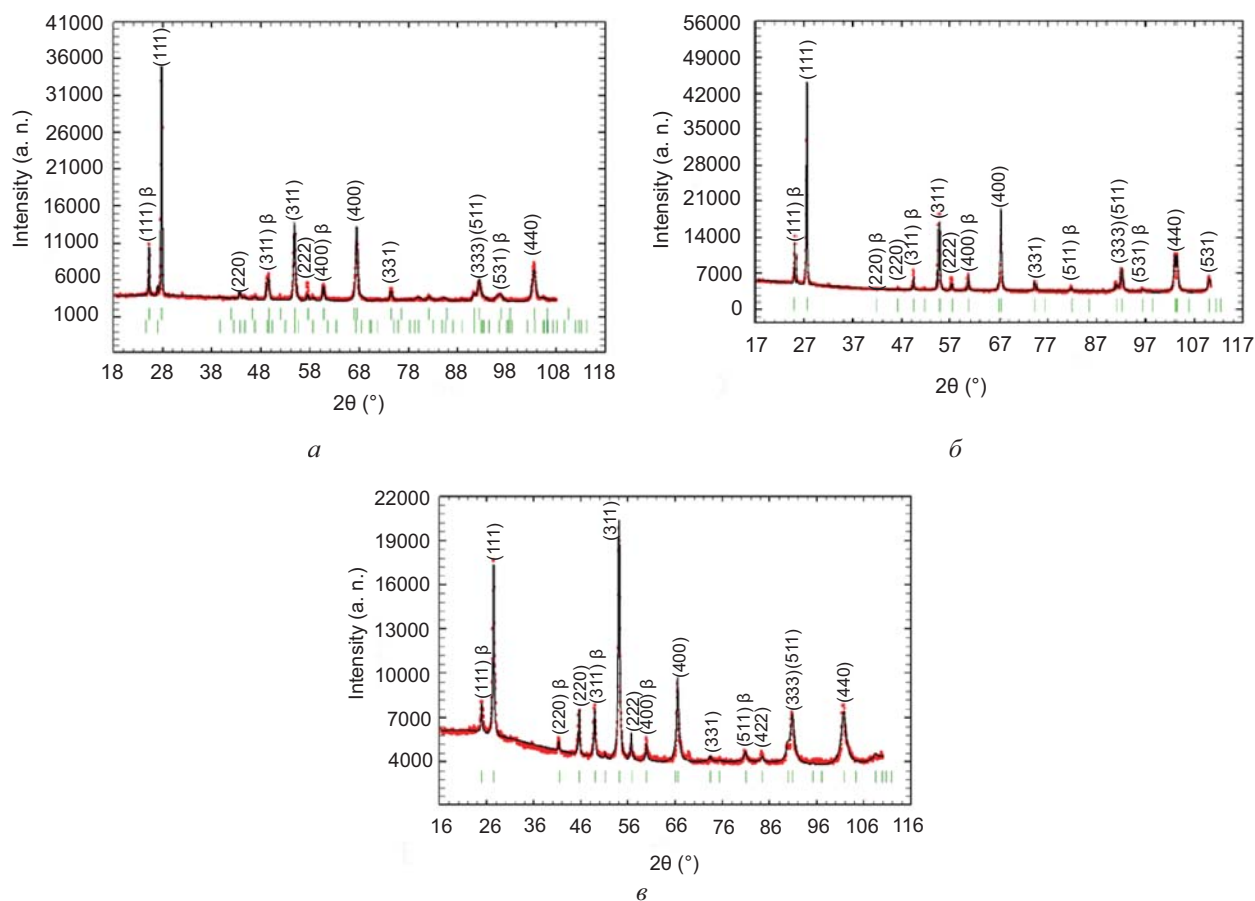


Рис. 1. Дифрактограми зразків $\text{LiMn}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ (а), $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ (б) та LiMnFeO_4 (в)

Локалізація заліза при низьких дозах заміщення переважно в октаедричних позиціях шпінельної фази приводить до деформації відповідної підґратки, в тому числі і за рахунок утворення іонів Fe^{2+} , що показано в попередніх роботах [12]. В системі LiMnFeO_4 деформована як окта-, так і тетрапідґратки, що приводить до найбільших значень сталої ґратки. В цьому випадку говорити про двовалентне залізо в тетраскоординованих позиціях не варто через низьку ймовірність

займати маленькі за розмірами тетрапустоти іонами з великим радіусом.

Золь-гель синтез нанодисперсних порошків шпінелі проводився з різною кінцевою температурою відпалу, що дозволило встановити вплив температурного фактору на структурні параметри отриманих матеріалів. Вибір температури відпалу проводився на основі аналізу дериваграм, зображених на рис. 3.

Таблиця 1

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

Атом	Позиція	Координати атома			Заселеність			R-фактор		
		x	y	z	y = 0,1	y = 0,5	y = 1,0	y = 0,1	y = 0,5	y = 1,0
Li	8a (тетра)	0,1250	0,1250	0,1250	7,84	8	5,6	10,6	10,1	10,9
Li	16d (окта)	0,5000	0,5000	0,5000	0,16	0	2,4			
Mn	8a (тетра)	0,1250	0,1250	0,1250	0	0	0			
Mn	16d(окта)	0,5000	0,5000	0,5000	15,2	12	8			
Fe	8a (тетра)	0,1250	0,1250	0,1250	0,16	0	2,4			
Fe	16d(окта)	0,5000	0,5000	0,5000	0,64	4	5,6			
O	32c	0,2633	0,2633	0,2633	32	32	32			

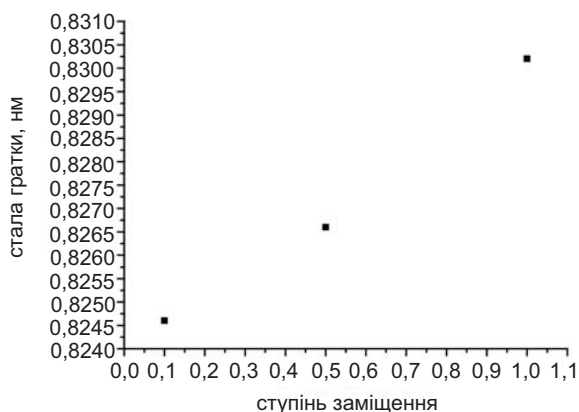


Рис. 2. Залежність параметра ґратки синтезованих матеріалів від ступеня заміщення залізом

Таблиця 2

Розподіл атомів за підґратками

Зразок	Розподіл за підґратками
1 — $\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	$(\text{Li}_{0,98}\text{Fe}_{0,02})_{\text{A}}[\text{Li}_{0,02}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{1,9}]_{\text{B}}\text{O}_4$
2 — $\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	$(\text{Li})_{\text{A}}[\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]_{\text{B}}\text{O}_4$
3 — LiMnFeO_4	$(\text{Li}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{\text{A}}[\text{Li}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}]_{\text{B}}\text{O}_4$

Достатньо велика маса зразка (крива ТГ на рис. 3) втрачається в діапазонах температур 423—473 К та 623—673 К.

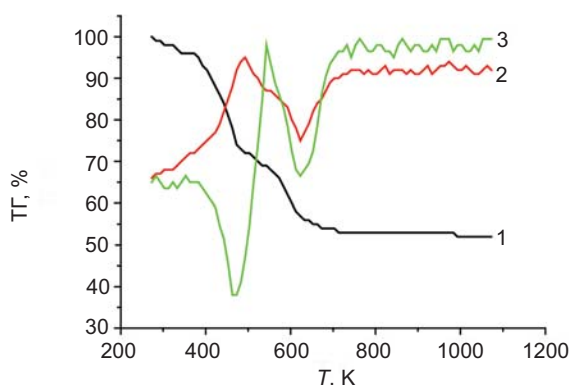


Рис. 3. Криві ТГ(1), ДТГ(2) та ДТА(3) золь-гель синтезованих зразків

Піки на кривих ДТА вказують на перебіг двох екзотермічних реакцій в цих температурних межах. Можна припустити, що перша втрата маси і виділення теплоти пов'язане з втратою значної кількості води з висушеного гелю, інша — з вигоранням залишків нітратів. Вище температури 673К помітних піків на всіх трьох кривих немає, таким чином, були обрані температури відпалу не нижче 673 К. Рентгенівські дифрактограми

зразків з різним ступенем заміщення залізом, отримані при температурі відпалу 673 К, показані на рис. 4.

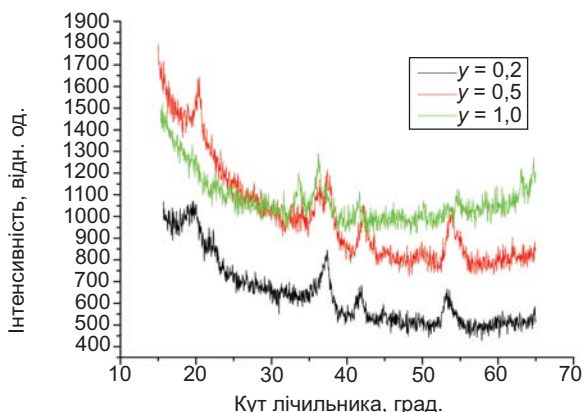


Рис. 4. Дифрактограми зразків загального складу $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$, відпалених при температурі 673 К

На експериментальних дифрактограмах присутні піки літій-марганцевої шпінелі, проте ріст ступеня заміщення залізом приводить до появи додаткових рефлексів, що відповідають іншим сполукам. Крім того, зразок з найвищим ступенем заміщення виявився не повністю кристалізованим. Тому було проведено додаткове спікання при вищих температурах для встановлення параметрів структури синтезованих матеріалів.

Рентгенограми зразка з заміщенням залізом величиною $y = 0,05$ представлені на рис. 5.

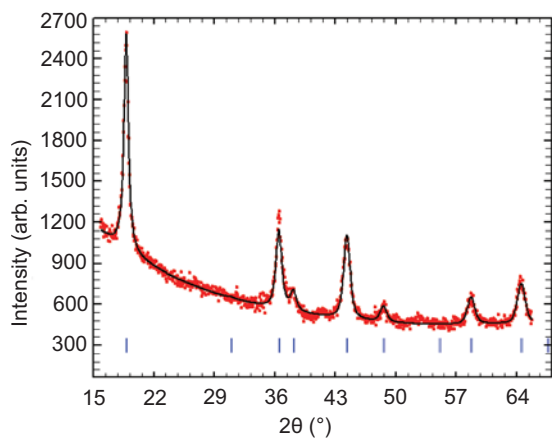
Відпал при температурах 873 К і 1073 К приводить до утворення однофазних шпінельних сполук, причому підвищення температури впливає на ширину рефлексів на дифрактограмах.

Зростання ступеня заміщення до величини $y = 0,2$ приводить до утворення двофазної системи при низьких температурах відпалу. Побічною фазою виявляється гематит. Проте при спіканні за температури 1073 К вона не ідентифікується, що показано на дифрактограмах (рис. 6).

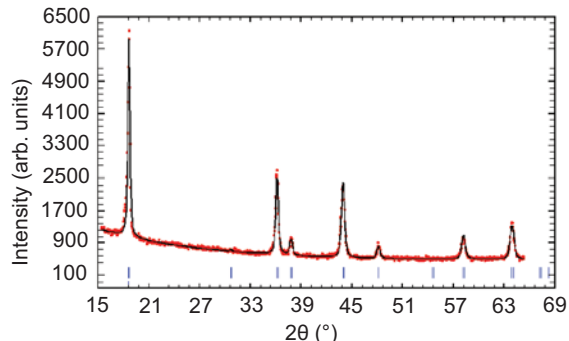
Проводились також дослідження структури літій-марганцевої шпінелі з вищими ступенями заміщення. Для них спостерігалась подібна ситуація з точки зору впливу заміщення на фазовий склад та впливу температури відпалу на моночи гетерофазність системи. В табл. 3 представлені параметри

уточнення структури для всіх досліджуваних систем. В ній подані очікувані склади відповідно до шихти та розрахований за повнопрофільним аналізом Рітвелда реальний вміст катіонів в межах підгрупок шпінельної фази.

Очікуваний вміст катіонів дещо відрізняється від отриманого внаслідок наближення експериментальних дифрактограм до теоретичних профілів фаз, присутніх в наших системах. Стала ґратки зростає при збільшенні вмісту заліза для кожної з температур

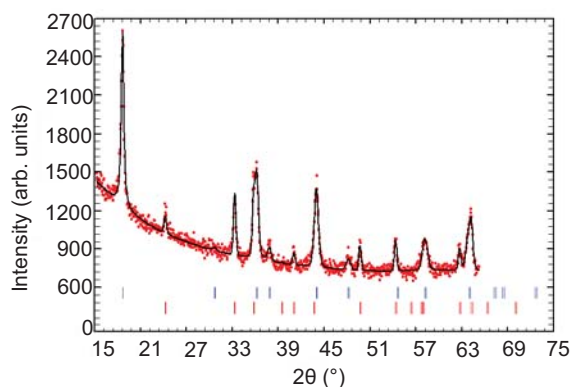


a

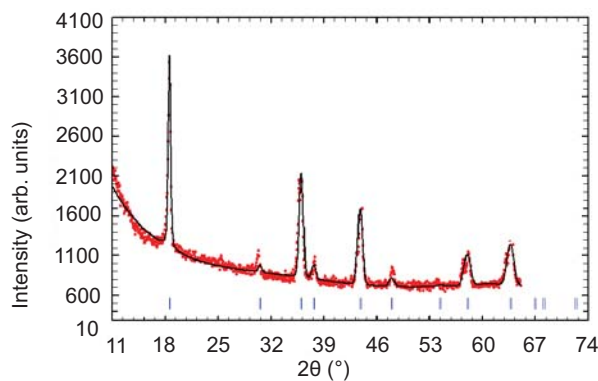


б

Рис. 5. Дифрактограми зразка $\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ при температурі відпалу 873 К (*a*) та 1073 К (*б*)



a



б

Рис. 6. Дифрактограми зразка $\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$ при температурі відпалу 873 К (*a*) та 1073 К (*б*)

Таблиця 3

Параметри уточнення структур досліджуваних зразків

Температура відпалу, К	Склад за шихтою	Фазовий склад		Стала ґратки, А	Розподіл катіонів за підґратками А — тетра, В — окта
		Шпінель	Побічна фаза		
873	$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	+	–	8,1689	$(\text{LiFe}_{0,04})_A[\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{1,94}]_B\text{O}_{3,96}$
1073	$\text{LiMn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$	+	–	8,2354	$(\text{LiFe}_{0,04})_A[\text{Fe}_{0,02}\text{Mn}_{1,94}]_B\text{O}_{3,99}$
873	$\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	+	Гематит	8,2315	$(\text{LiFe}_{0,12})_A[\text{Fe}_{0,07}\text{Mn}_{1,98}]_B\text{O}_4$
1073	$\text{LiMn}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	+	–	8,2691	$(\text{LiFe}_{0,2})_A[\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{1,94}]_B\text{O}_{4,02}$
873	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	+	Гематит	8,2356	$(\text{LiFe}_{0,12})_A[\text{Fe}_{0,42}\text{Mn}_{1,51}]_B\text{O}_{4,00}$
1073	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	+	–	8,3044	$(\text{LiFe}_{0,37})_A[\text{Fe}_{0,12}\text{Mn}_{1,63}]_B\text{O}_{4,00}$

відпалу і в загальному є вищими для систем, відпалених при температурі 1073 К (рис. 7).

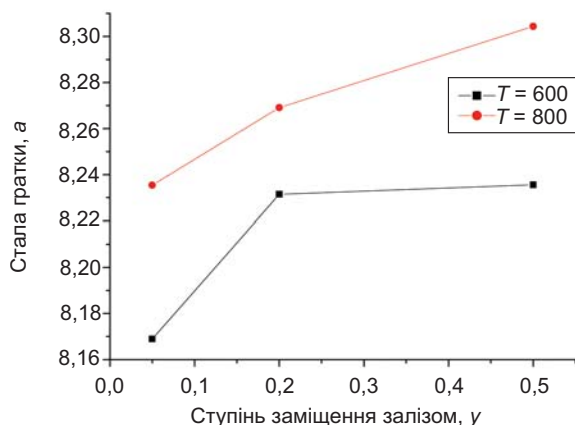


Рис. 7. Залежність сталої ґратки від вмісту заліза та температури відпалу систем

Такі результати можна якісно пояснити на основі міркувань про зниження вмісту гематиту в системах, відпалених при температурі 1073 К. Це приводить до збільшення вмісту заліза в шпінельній фазі та більшого розпорядкування структури шпінелі, що проявляється в утворенні дефектів та міжвузельних атомів в нестехіометричних системах. Атоми заліза локалізовані в межах обох підґраток, а при підвищенні температури відпалу кількість Fe зростає за рахунок добудови підґраток внаслідок руйнування фази гематиту, що підтверджено дифрактограмами.

На рис. 8 показана залежність розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) рентгенівських променів від температури відпалу.

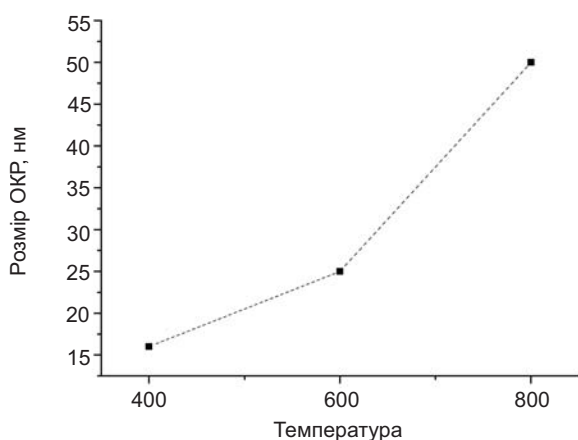


Рис. 8. Залежність розмірів ОКР від температури спікання шпінелі

Такі дані свідчать про те, що зростання температури відпалу закономірно приводить

до агломерації кристалітів та утворення частинок відносно великих розмірів. Тому практичнішим з точки зору використання в ЛДС високої потужності є зразки, відпалені при температурі 400, проте вони не є повністю кристалічними та однофазними.

ВИСНОВКИ

В роботі проведено порівняння структурних параметрів залізо-заміщеної літій-марганцевої шпінелі, синтезованої керамічним та золь-гель методами. Встановлено, що утворення монофазних шпінельних структур у випадку твердофазного синтезу спостерігається при температурі 1473 К, а при використанні рідкофазного методу вже за температури 1073 К. Показано, що попри відсутність втрати маси та перебігу теплових реакцій вище температури 673 К та 873 К отримані системи мають аморфну складову та фазу гематиту. На основі отриманих результатів можна зробити висновок про те, що використання енергоощадного золь-гель методу синтезу дозволяє отримати нанодисперсні порошки шпінелі, які можна використовувати в джерелах струму високої потужності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гасюк І. М. Складні шпінельні оксиди як перспективні матеріали електродів літійових джерел струму // Фізика і хімія твердого тіла. — 2011. — Т. 12, № 2. — С. 275—288.
2. Сычева В. О., Чуриков А. В. Литий-марганцевые шпинели: пути повышения стабильности и энергоёмкости // Электрохимическая энергетика. — 2009. — Т. 9, № 4. — С. 175—187.
3. Hong-Wei Chan, Jenq-Gong Duh, Shyang-Rong Sheen, Su-Yueh Tsai, Chi-Rung Lee New surface modified material for LiMn_2O_4 cathode material in Li-ion battery // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 9. — P. 1330—1334.
4. Бойчук А. М., Цап В. А., Бойчук Т. Я., Гасюк М. И. Керамический синтез и электрохимические свойства железосодержащей литий-марганцевой шпинели // Сборник научных трудов конференции «Высокие технологии в науке и технике». — Томск, 2013. — 118 с.
5. Wang F. X., Xiaoa S. Y., Shi Y. et al. Spinel

- LiNi_xMn_{2-x}O₄ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries // *Electrochimica Acta*. — 2013. — Vol. 93. — P. 301—306.
6. Lilong Xiong, Youlong Xu, Tao Tao, John B. Goodenough Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel LiMn₂O₄ used for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2012. — Vol. 199. — P. 214—219
 7. Xingkang Huang, Min Lin, Qingsong Tong, Xiuhua Li, Ying Ruana, Yong Yan Synthesis of LiCoMnO₄ via sol-gel method and its application in high power LiCoMnO₄/Li₄Ti₅O₁₂ lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2012. — Vol. 202. — P. 352—356.
 8. Seyedahmadian Masoud, Houshyarazar Shadi, Amirshaghghi Ahmad. Synthesis and Characterization of Nanosized of Spinel LiMn₂O₄ via Sol-gel and Freeze Drying Methods // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 34, No. 2. — P. 622—628.
 9. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nat. Mater.* — 2005. — Vol. 4, No. 5. — P. 366—377.
 10. Yi T., Dai C., Gao K., Hu X. Effect of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol-gel method // *J. Alloys Compd.* — 2006. — Vol. 425, No. 1—2. — P. 343—347.
 11. Wang X., Chen X., Gao L. et al. Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn₂O₄ spinel as cathode material // *J. Cryst. Growth*. — 2003. — Vol. 256, No. 1—2. — P. 123—127.
 12. Гасюк І. М., Бойчук А. М., Угорчук В. В., Кайкан Л. С., Цап В. А., Бойчук Т. Я. Рентгенівські та Мессбауерівські дослідження залізвмісної літій-марганцевої шпінелі // *МФІНТ*. — 2014. — Т. 36, № 1. — С. 77—88.
 - material in Li-ion battery // *Surface & Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 9. — P. 1330—1334.
 4. Bojchuk A. M., Cap V. A., Bojchuk T. Ya., Gasyuk M. I. Keramicheskij sintez i elektrohimiicheskie svojstva zhelezosoderzhashej litij-margancevoj shpineli // *Sbornik nauchnyh trudov konferencii «Vysokie tehnologi v nauke i tehnike»*. — Tomsk, 2013. — 118 p.
 5. Wang F. X., Xiaoa S. Y., Shi Y. et al. Spinel LiNi_xMn_{2-x}O₄ as cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries // *Electrochimica Acta*. — 2013. — Vol. 93. — P. 301—306.
 6. Lilong Xiong, Youlong Xu, Tao Tao, John B. Goodenough Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel LiMn₂O₄ used for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2012. — Vol. 199. — P. 214—219
 7. Xingkang Huang, Min Lin, Qingsong Tong, Xiuhua Li, Ying Ruana, Yong Yan Synthesis of LiCoMnO₄ via sol-gel method and its application in high power LiCoMnO₄ / Li₄Ti₅O₁₂ lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2012. — Vol. 202. — P. 352—356.
 8. Seyedahmadian Masoud, Houshyarazar Shadi, Amirshaghghi Ahmad. Synthesis and Characterization of Nanosized of Spinel LiMn₂O₄ via Sol-gel and Freeze Drying Methods // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2013. — Vol. 34, No. 2. — P. 622—628.
 9. Aricò A. S., Bruce P., Scrosati B. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nat. Mater.* — 2005. — Vol. 4, No. 5. — P. 366—377.
 10. Yi T., Dai C., Gao K., Hu X. Effect of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol-gel method // *J. Alloys Compd.* — 2006. Vol. 425, No. 1—2. — P. 343—347.
 11. Wang X., Chen X., Gao L. et al. Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn₂O₄ spinel as cathode material // *J. Cryst. Growth*. — 2003. — Vol. 256, No. 1—2. — P. 123—127.
 10. Yi T., Dai C., Gao K., Hu X. Effect of synthetic parameters on structure and electrochemical performance of spinel lithium manganese oxide by citric acid-assisted sol-gel method // *J. Alloys Compd.* — 2006. Vol. 425, No. 1—2. — P. 343—347.
 11. Wang X., Chen X., Gao L. et al. Citric acid-assisted sol-gel synthesis of nanocrystalline LiMn₂O₄ spinel as cathode material // *J. Cryst. Growth*. — 2003. — Vol. 256, No. 1—2. — P. 123—127.
 12. Gasyuk I. M., Bojchuk A. M., Ugorchuk V. V., Kajkan L. S., Cap V. A., Bojchuk T. Ya. Rentsgeniv'ski ta Messbaueriv'ski doslidzhennya zalizovmisnoi litij-margancevoj shpineli // *MFINT*. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 77—88.

LITERATURA

1. Gasyuk I. M. Skladni shpinel'ni oksidi yak perspektivni materiali elektrodiv litievih dzherel strumu // *Fizika i himiya tverdogo tila*. — 2011. — Vol. 12, No. 2. — P. 275—288.
2. Sycheva V.O., Churikov A. V. Litij-margancevye shpineli: puti povysheniya stabil'nosti i energoemkosti // *Elektrohimiicheskaya energetika*. — 2009. — Vol. 9, No. 4. — P. 175—187.
3. Hong-Wei Chan, Jenq-Gong Duh, Shyang-Roeng Sheen, Su-Yueh Tsai, Chi-Rung Lee. New surface modified material for LiMn₂O₄ cathode