УДК 538.971

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛІТІЙ МАРГАНЦЕВОЇ ШПІНЕЛІ $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 0,5$)

Б.К. Остафійчук[1], І.М. Будзуляк[1], Н.Я. Іванічок[1], І.М. Гасюк[1], Р.П. Лісовський[2], Б.І. Рачій[1], І.П. Яремій[1]

[1]*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (Івано-Франківськ) Україна*

[2]*Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України (Київ) Україна*

Надійшла до редакції 15.02.2012

Досліджено вплив умов синтезу літій-марганцевої шпінелі $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 0,5$) на питому ємність гібридних електрохімічних конденсаторів, в яких дана шпінель використовується в якості аноду. Встановлено, що структура і фазовий склад отриманої шпінелі є оптимальними в плані її використанні в парі з пористим вуглецевим матеріалом (ПВМ) в гібридних електрохімічних конденсаторах.

Ключові слова: впровадження літію, літій-марганцева шпінель, гібридні електрохімічні конденсатори.

Исследовано влияние условий синтеза литий-марганцевой шпинели $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 0,5$) на удельную емкость гибридных электрохимических конденсаторов, в которых данная шпинель используется в качестве анода. Установлено, что структура и фазовый состав полученного шпинели являются оптимальными в плане ее использования в паре с пористым углеродным материалом (ПВМ) в гибридных электрохимических конденсаторах.

Ключевые слова: внедрение лития, литий-марганцевая шпинель, гибридные электрохимические конденсаторы.

The effect of the lithium-manganese spinel $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 0,5$) synthesis conditions on the specific capacity of hybrid electrochemical capacitors, in which this spinel is used as the anode, has been researched. It is found that the structure and phase composition of the obtained spinel are optimal for its use together with a porous carbon material (PCM) in hybrid electrochemical capacitors.

Keywords: lithium intercalation, lithium-manganese spinel, hybrid electrochemical capacitors.

ВСТУП

У більшості випадків електрохімічне окислення/відновлення кристалічних речовин супроводжується незворотнім руйнуванням вихідної та формуванням кінцевої фаз. Проте, можливий і інший механізм реакцій – інтеркаляційний, коли електрохімічний процес супроводжується оборотним впровадженням атомів або йонів окислювача/відновника [1, 2]. При цьому спостерігається не руйнування, а лише деформація вихідної структури, що дозволяє їй повернутися в початковий стан в процесі деінтеркаляції. Власне такі системи представляють інтерес при їх використанні в хімічних джерелах струму в якості електродних матеріалів. Для проведення інтеркаляції необхідно, щоб матеріал-"господар" володів жорсткою структурою, стійкою до високого "гостьового" навантаження. Істотно впливає на процес електрохімічної інтеркаляції наявність йонів провідності в матриці матеріалу-"господаря", що характерно для літійвмісних шпінелей. Їх міграція визначається наявністю вакансій, каналів, вільних позицій між шарами, які в свою чергу формуються в процесі синтезу шпінелі. Тому дослідження впливу умов синтезу матеріалу на характеристики відповідних електрохімічних систем є важливою проблемою, на вирішення якої напрямлені зусилля багатьох дослідників [3 – 5].

В останні роки особливу увагу дослідників привертають хімічні джерела струму з використанням літій-марганцевої шпінелі $LiMn_2O_4$ і систем на її основі в якості електродів. На відміну від сполук кобальту і нікелю, ці сполуки нетоксичні і відносно дешеві. Наприклад, гі-

 © Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок, І.М. Гасюк, Р.П. Лісовський, Б.І. Рачій, І.П. Яремій, 2012

бридні суперконденсатори на основі водних електролітів, які складаються з літій-марганцевої шпінелі $LiMn_2O_4$ як позитивного електрода, і пористого вуглецевого матеріалу як негативного електрода, у одномолярному водному електроліті Li_2SO_4 володіють густиною енергії 35 Вт·год/кг і доброю циклічною поведінкою [6].

Система $LiMn_2O_4$ володіє структурою благородної шпінелі, причому іони літію, що входять у структуру, мають невелику енергію зв'язку і здатні покидати структуру під дією електростатичного поля, зумовленого зарядною напругою електрохімічної системи.

Нами з'ясовано вплив вмісту літію в $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 0{,}5$) на зміни її структури і, відповідно, на властивості гібридних електрохімічних систем, сформованих на її основі.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Синтез анодного матеріалу на основі літій-марганцевої шпінелі складу $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 0{,}5$) здійснювався за традиційною керамічною технологією [7] із оксиду марганцю (IV) MnO_2 і гідроксиду літію LiOH. Вихідні сполуки MnO_2 і LiOH бралися марки ЧДА. Склад шихти розраховувався згідно формули $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$, де x змінювався від 0,0 до 0,5 з кроком 0,1.

Суміш порошків піддавали помолу і гомогенізації у кульовому млині з додаванням дистильованої води. Після випаровування води формувалися брикети, які просушувалися на повітрі при 120 °С, а потім спікалися при температурі 900 °С протягом 5 год. Брикети, після охолодження в режимі виключеної пічки, розмелювалися, в результаті чого одержувався порошок з середнім розміром часток ~0,1 - 0,2 мкм; в якості зв'язуючої речовини використовувався 10% розчин полівінілового спирту. Спресовані таблетки діаметром 19,0 мм і висотою 3 мм спікалися на повітрі при температурі 1200 °С протягом 5 год, а потім повільно охолоджувалися разом з пічкою.

Рентгенофазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu та Cr випромінюванні в геометрії Брега-Брентано в діапазоні кутів $20° \le 2\theta \le 110°$. Обробка дифрактограм здійснювалась за допомогою програмного пакету FullProf.

Визначення питомої поверхні досліджуваних матеріалів проводили методом ізотермічної адсорбції азоту при температурі кипіння азоту $T = 77$ К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при 453 К впродовж 3 годин. Розрахунок питомої площі поверхні проводився за методом BET.

Гальваностатичні дослідження проводились в двоелектродній комірці типорозміру "2525" з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-2.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Підбір анодного матеріалу для електрохімічних гібридних конденсаторів в значній мірі пов'язаний з особливостями процесів інтеркалювання-деінтеркалювання літію у кристалічну структуру матриці (окислювача) в електрохімічній комірці. Як відомо [8 – 11], в якості неорганічних матриць у твердих анодах застосовуються оксидні композиції, що володіють шаруватою або канальною структурою. Оптимальні варіанти катодних речовин повинні мати таку структуру і таку електронну будову, які б забезпечували процес інтеркалювання без дестабілізації зон провідності і виключали можливості утворення інших, більш термодинамічно вигідних, структурних комбінацій. Шпінельна структура в цьому плані є досить привабливою тому, що наявні в ній внутрішні порожнини представляють собою "алмазоподібну" сітку із суміщених граней тетраедрів і октаедрів, що дозволяє літію майже вільно переміщатись в усіх трьох напрямах кристалічної структури.

Ренгенодифрактометричні дослідження показали наявність двох фаз практично у всіх синтезованих зразках, хоча переважаючою фазою все ж є літій-марганцева шпінель, яка належить до просторової групи Fd3m (надвпорядкування у розміщенні йонів літію в структурі немає). Іншими фазами в досліджуваній системі, крім шпінельної, є Mn_3O_4, і Li_2MnO_3. Розшифрування дифрактограм зразків за допомогою пакету програм FullProf, крім оцінки процентного вмісту фаз, дозволяє визначити сталу ґратки та розподіл катіонів за підґратками. Ступінь наближення теоретичних дифрактограм до експериментальних

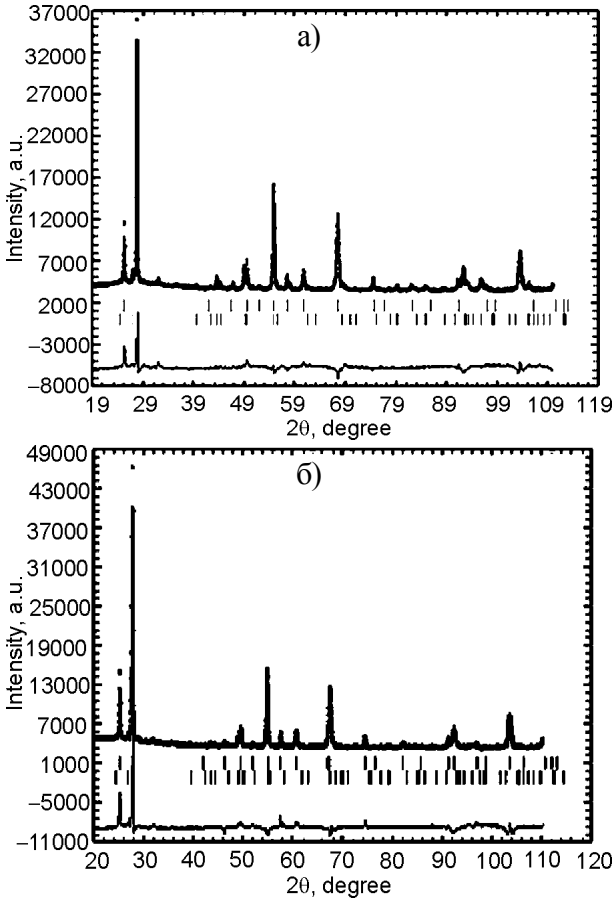

Рис. 1. Рентгенограми шпінелі $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$, де $y = 0,0$: а) після першого спікання при 900 °С, б) після другого спікання при 1200 °С.

для зразка з $x = 0,0$ показано на рис. 1. За даними рентгеноструктурних досліджень у вказаному зразку після першого спікання при 900 °С (рис. 2) наявні дві фази: шпінель $LiMn_2O_4$ і Mn_3O_4 (15%).

На рис. 3 представлено рентгенограму зразка з $x = 0,0$, синтезованого при $T = 1200$ °С і охолодженого разом з пічкою. У матеріалі даного зразка також наявні дві вище вказані фази, проте спікання при температурі 1200 °С призводить до зменшення кількості Mn_3O_4 від 15% до 6%. Очевидно, для утворення однофазної системи (шпінелі) час спікання потрібно збільшити. Дослідження зразка з $x = 0,2$ показало, що він є однофазним як при попередньому спіканні за $T = 900$ °С, так і при остаточному спіканні при $T = 1200$ °С. Для зразків з $0,3 \le x \le 0,5$, спечених при $T = 1200$ °С, кількість фази Li_2MnO_3 зростає від 19% до 45% (при переході від попереднього спікання при $T = 900$ °С до остаточного спікання при $T = 1200$ °С відносна кількість фази Li_2MnO_3 зменшується).

Залежність експериментально визначеного параметра ґратки a елементарної комірки шпінельної фази $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ від ступеня заміщення x представлено на рис. 2. Крім того, на рис. 2 представлені теоретично розраховані за формулою Пуа сталі ґратки.

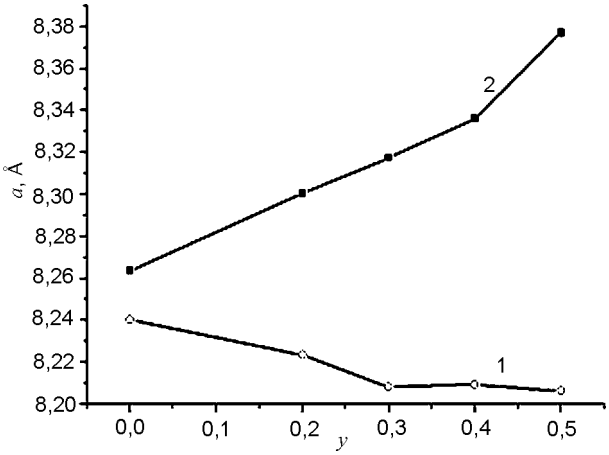

Рис. 2. Зміна експериментально визначеної (1) та теоретично обчисленої (2) сталих ґраток системи $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ від ступеня заміщення.

Як бачимо, із ростом заміщення експериментальна стала ґратки зменшується, а теоретична зростає. Для пояснення цього факту розглянемо процес формування шпінельної структури при спіканні детальніше.

Спікання шпінелі при високих температурах і подальше її охолодження супроводжується наступними процесами: перерозподілом іонів між підґратками; упорядкуванням йонів у межах окремих підґраток, анігіляцією або асоціацією точкових дефектів з утворенням кластерів, фазовим розпадом шпінелі, а також втратою летких катіонів (Li^+) та кисню [12].

Шпінелі, як правило, є твердими розчинами змінного складу, і саме рентгенівський метод фазового аналізу є найбільш об'єктивним, швидким і точним методом визначення як кристалічних фаз у гетерогенній суміші, так і розподілу іонів за підґратками. Оптимальне наближення теоретичної рентгенограми до експериментальної спостерігається при заповненні тетрапорожнин тільки йонами літію, а октапорожнин – іонами марганцю і літію; тобто очікувана структурна формула системи може бути записана у вигляді $(Li)_{тетра}[Mn_yLi_{2-y}]_{окта}O_4$. Уточнення катіонного розподілу при наближенні рентгенограм за умови змінних величин вмісту катіонів у підґратках показало, що в структурі спостеріга-

ється нестача йонів літію в порівнянні з очікуваним результатом, який повинен би мати місце, виходячи із складу шихти. Розраховану за допомогою програми FullProf залежність розподілу компонентів системи за підґратками від складу наведено на рис. 3.

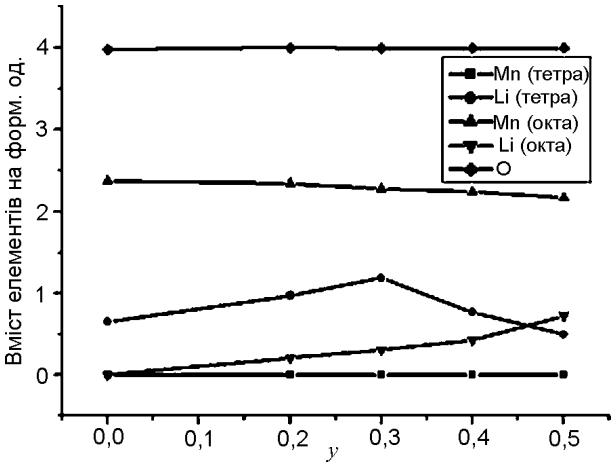

Рис. 3. Розподіл компонентів за підґратками в фазі шпінелі $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ залежності від ступеня заміщення йонами Li^+.

Як видно з рис. 3, для шпінелей, легованих іонами Li^+, спостерігається поступове зменшення вмісту Mn в октапідґратці. Іони літію Li^+ перерозподіляються за тетра- і октапідґратками; із ростом ступеня заміщення Mn концентрація Li^+ в октапідґратці зростає; у тетрапідґратці до значення $x = 0,3$ зростає, при значенні $x = 0,4$ і $x = 0,5$ зменшується. Це зумовлено тим, що спікання шпінелі при високих температурах і наступне її охолодження супроводжується втратою летких катіонів (Li^+) і кисню. Кисень, який вилітає атмосферу при високих температурах, в процесі охолодження надходить з атмосфери і впроваджується в структуру, відновлюючи аніонну підґратку. Вказаний кисень може займати як регулярні, так і нерегулярні положення, викликаючи цим незначні тетрагональні спотворення [13]. Нестача та надлишок кисню, а також його присутність в нерегулярних положеннях, викликає суттєві зміни електричних та електрохімічних властивостей досліджуваних матеріалів. У табл. 1 наведено нормований до стехіометрії розподіл катіонів за підґратками для даних систем.

Із даних розподілу катіонів (табл. 1) розрахована теоретична стала ґратки (рис. 4). Принципово різний хід експериментальних та теоретичних сталих ґраток пов'язаний як із

Таблиця 1

Фазовий склад системи Li-Mn-O та катіонний розподіл шпінелі $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$

y	Структурна формула та вміст (%) шпінельної фази	Інші фази, (%)
0,0	$(Li_{1,0})[Mn_2]O_{4-\beta} - 94$	$Mn_3O_4 - 6$
0,2	$(Li_{1,0})[Mn_{1,84}Li_{0,16}]O_{4-\beta} - 100$	–
0,3	$(Li_{1,0})[Mn_{1,76}Li_{0,24}]O_{4-\beta} - 81$	$Li_2MnO_3 - 19$
0,4	$(Li_{1,0})[Mn_{1,67}Li_{0,32}]O_{4-\beta} - 62$	$Li_2MnO_3 - 38$
0,5	$(Li_{1,0})[Mn_{1,50}Li_{0,50}]O_{4-\beta} - 55$	$Li_2MnO_3 - 45$

недостачею іонів, літію з великим йонним радіусом, що приводить до деформації ґратки шпінелі, так і з його переходом у фазу Li_2MnO_3 для зразків з $x > 0,3$.

У ґратці шпінелі при її деформації аніони мають можливість зміщуватися із своїх положень, завдяки чому дана структура допускає заміщення катіонів в широких межах. Параметром, який характеризує можливість зміщення аніона (кисневий параметр), пов'язаний із координатами йонів кисню *X, Y, Z*. Зростання кількості літію в структурі приводить до зміщення аніона O^{2-} в сторону розміщеного біля вершини елементарної комірки катіона Li^+ (рис. 4), що на залежності координат оксигену проявляється у зменшенні величин *X, Y, Z* при переході від зразків з $x = 0,0$ до $x = 0,3$. Починаючи з $x = 0,3$, величини *X*, *Y*, *Z* – зростають, тобто найменш деформована ґратка шпінелі спостерігається при $x = 0,3$, коли визначене з дифрактограм відношення сумарної кількості катіонів у октапідґратці до кількості катіонів у тетрапідґратці наближається до 2 (при стехіометричному складі дане відношення рівне 2).

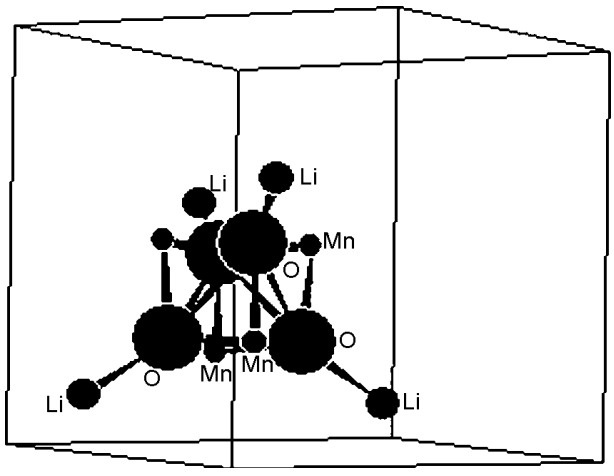

Рис. 4. Фрагмент кристалічної ґратки літій-марганцевої шпінелі.

Для визначення питомої поверхні досліджуваних зразків був використаний метод ізотермічної адсорбції азоту. Питома поверхня обчислювалася за допомогою багатоточкового методу BET при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P) - 1]$ від P_0/P, в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення P_0/P в межах від 0,05 до 0,35. Результати показали, що для всіх зразків питома поверхня приблизно дорівнювала 2 м^2/г (табл. 2).

Таблиця 2

Питомі енергетичні характеристики гібридних електрохімічних конденсаторів в залежності від складу катодної речовини

x	Насипна густина шпінелі, гр/см^3	Питома поверхня шпінелі, м^2/г	Час розряду комірки, t, с	Питома ємність, C, мА·год/г	Питома енергія, W, Вт·год/кг
0,0	1,55	1,5	1770	12,29	14,07
0,2	1,66	1,6	1902	13,21	15,12
0,3	1,48	2,0	2133	14,81	17,48
0,4	1,33	1,8	1637	11,37	13,24
0,5	1,31	1,6	1630	11,32	13,13

Досліджувані літій-марганцеві шпінелі були використані як анодний матеріал для гібридних електрохімічних конденсаторів системи шпінель/пористий вуглецевий матеріал в 3М водному розчині Li_2SO_4. Розрядні криві електрохімічних комірок представлені на рис. 5. Комірка показує оборотність з похилим профілем напруги при її середньому значенні близько 1,3 В, а максимальна напруга становить 1,8 В. Питомі енергетичні характеристики комірок з анодами на основі досліджуваних шпінельних систем представлені у табл. 2.

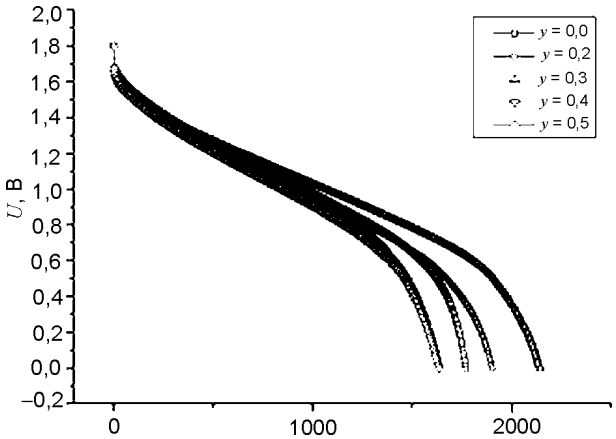

Рис. 5. Розрядні криві гібридних електрохімічних конденсаторів з анодами на основі шпінелі складу $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (x = 0,0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5). Струм розряду 10 мА.

Як видно табл. 2, найбільше питома поверхня, час розряду комірки та питома ємність спостерігається для зразка з x = 0,3, тобто того, який був найбільш близький по хімічному складу до стехіометричного.

ВИСНОВКИ

У роботі представлені результати вивчення фізико-хімічних властивостей синтезованих за традиційною керамічною технологією шпінелей складу $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 < x < 0,5$) за допомогою рентгенівської дифракції і електричних вимірювань.

У результаті проведеного комплексу електрохімічних та фізичних досліджень встановлені умови синтезу, при яких літій-марганцева шпінель може бути з успіхом застосована у ролі електродного матеріалу для електрохімічних гібридних конденсаторів високої питомої енергії з робочою напругою елемента для водних електролітів 1,8 В.

Встановлено, що оптимальні параметри для використання в якості анодів для гібридних конденсаторів мають синтезовані зразки, в яких розподіл йонів літію за підґратками найбільше відповідає стехіометричному складу.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОНМС України (М/130-2009).

ЛІТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение//Электрохимия. – 1998. – Т. 34, №7. – С. 741-747.
2. Таланов В.М., Ерейская Г.П., Федий В.С., Бергер Г.А. Фазовые переходы и процессы обратимой интеркаляции лития в марганцевой шпинели//Матер. VI Междунар. конф. “Фунда-ментальные проблемы электрохимической энергетики”. (Саратов, Россия) – 2005. – С. 375-379.
3. Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Потапенко О.В., Андрійко О.О. Електрохімічні властивості літій-марганцевих шпінелем залежно від складу вихідних компонентів при синтезі//Доповіді НАН України. – 2008. – № 7. – С. 124-129.
4. Abico H., Hibino M., Kudo T. Temperature dependence of the potential-composition profiles of $Li_xMn_2O_4$ spinel//Electrochem. and Solid-State Letters. – 1998. – Vol. 1, №3. – P. 114-116.

5. Качибая Э.И., Имнадзе Р.А. и др. Катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов на основе шпинелей типа $Li_xMn_{2-x}Me_yO_4$. Синтез, фазовый состав и структурные характеристики $Li_xMn_{2-y}Cr_yO_4$, $1.0 \le x \le 1.2$, $0 \le y \le 0.5$// Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 11. – С. 1365-1375.
6. Wang Y.-G., Yong-Yao Xia. A new concept hybrid electrochemical surpercapacitor: Carbon/ $LiMn_2O_4$ aqueous system//Electrochemistry Communications.– 2005.– Vol. 7. – P. 1138-1142.
7. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Кинетика процессов, происходящих при термической обработке ферритов//Физико-химические основы термической обработки ферритов. – Изд. Московского университета. – 1973. – С. 158-174.
8. Hong M.S., Lee S.H., Kim S.W. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide Activated Carbon Hybrid Capacitor//Electrochemical and Solid-State Letters. – 2002. – Vol. 5. – P. A227-A230.
9. Reddy R.N., Reddy R.G. Sol-gel MnO_2 as an electrode material for electrochemical capacitors //Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 124. – P. 330-337.
10. Mosqueda H., Crosnier O., Athoull L., Dandeville Y., Scudeller Y., Guillemet Ph., Schleich D., Brousse T. Electrolytes for hybrid carbon-MnO_2 electrochemical capacitors//Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 7479-7483.
11. Beliakov A.I. Asymmetric type electrochemical capacitors//Capacitor and Hybrid Power Sources. – 2002. – Vol. 7. – P. 12.
12. Качибая Э.И., Имнадзе Р.А., Паикидзе Т.В. Структура и электрические свойства допированных кобальтом литий-марганцевых шпинелей для перезаряжаемых литиевых источников тока//Электрохимическая энергетика. – 2002. – Т. 2, № 1. – С. 12-17.
13. Гасюк І.М., Будзуляк І.М., Галігузова С.А. Катодні матеріали літієвих акумуляторів струму на основі $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$//Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2006. – Т. 4, № 3. – С. 613-622.

LITERATURA

1. Korovin N.V. Elektrohimicheskaya interkalyaciya. Struktura interkaliruemyh materialov i ee izmenenie//Elektrohimiya. – 1998. – T. 34, № 7. – S. 741-747.
2. Talanov V.M., Erejskaya G.P., Fedij V.S., Berger G.A. Fazovye perehody i processy obratimoj interkalyacii litiya v margancevoj shpineli//Mater. VI Mezhdunar. konf. “Fundamentalnye problemy elektrohimicheskoj energetiki”. (Saratov, Rossiya) – 2005. – S. 375-379.
3. Globa N.I., Prisyazhnij V.D., Potapenko O.V., Andrijko O.O. Elektrohimichni vlastivosti litijmargancevih shpinelem zalezhno vid skladu vihidnih komponentiv pri sintezi//Dopovidi NAN Ukraïni. – 2008. – № 7. – S. 124-129.
4. Abico H., Hibino M., Kudo T. Temperature dependence of the potential-composition profiles of $Li_xMn_2O_4$ spinel//Electrochem. and Solid-State Letters. – 1998. – Vol. 1, № 3. – P. 114-116.
5. Kachibaya E., Imnadze R. i dr. Katodnye materialy dlya Li-ionnyh akkumulyatorov na osnove shpinelej tipa $Li_xMn_{2-x}Me_yO_4$. Sintez, fazovyj sostav i strukturnye harakteristiki $Li_xMn_{2-y}Cr_yO_4$, $1.0 \le x \le 1.2$, $0 \le y \le 0.5$//Elektrohimiya. – 2006. – T. 42, № 11. – S. 1365-1375.
6. Wang Y.-G., Yong-Yao Xia. A new concept hybrid electrochemical surpercapacitor: Carbon/ $LiMn_2O_4$ aqueous system//Electrochemistry Communications.– 2005.– Vol. 7. – P. 1138-1142.
7. Tretyakov Yu.D., Olejnikov N.N., Granik V.A. Kinetika processov, proishodyaschih pri termicheskoj obrabotke ferritov//Fiziko-himicheskie osnovy termicheskoj obrabotki fer-ritov. – Izd. Moskovskogo universiteta. –1973. – S. 158-174.
8. Hong M., Lee S., Kim S. Use of KCl Aqueous Electrolyte for 2 V Manganese Oxide Activated Carbon Hybrid Capacitor//Electro-chemical and Solid-State Letters. – 2002. – Vol. 5. – P. A227-A230.
9. Reddy R.N., Reddy R.G. Sol-gel MnO_2 as an electrode material for electrochemical capacitors //Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 124. – P. 330-337.
10. Mosqueda H., Crosnier O., Athoull L., Dandeville Y., Scudeller Y., Guillemet Ph., Schleich D., Brousse T. Electrolytes for hybrid carbon-MnO_2 electrochemical capacitors//Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 7479-7483.
11. Beliakov A.I. Asymmetric type electrochemical capacitors//Capacitor and Hybrid Power Sources. – 2002. – Vol. 7. – P. 12.
12. Kachibaya E.I., Imnadze R.A., Paikidze T.V. Struktura i elektricheskie svojstva dopiro-vannyh kobaltom litij-margancevyh shpinelej dlya perezaryazhaemyh litievyh istochnikov toka//Elektrohimicheskaya energetika. – 2002. – T. 2, № 1. – S. 12-17.
13. Gasyuk I.M., Budzulyak I.M., Galiguzova S.A. Katodni materiali litiєvih akumulyatoriv strumu na osnovi $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$//Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologiï. – 2006. – T. 4, № 3. – S. 613-622.