

УДК 669.017:621.793.1

Памяти Ю. Н. Тарана и Е. П. Калинушкина

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

ПИНЧУК С. И.^{1*}, д. т. н., проф.,
ЛЕВКО Е. Н.², к. т. н., доц.

^{1*} Кафедра покрытий, композиционных материалов и защиты металлов, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина, тел. +38(056) 374-83-42, e-mail: zmkpm@mail.ru

² Кафедра покрытий, композиционных материалов и защиты металлов, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина, тел. +38(050) 363-65-63, e-mail: elena.levko@mail.ru

Аннотация. Постановка проблемы. Весомым недостатком современных источников тока является недостаточная емкость батарей для обеспечения продолжительной работы прибора в автономном режиме. Проблема создания химических источников тока (ХИТ), которые будут обеспечивать продолжительную работу приборов в автономном режиме, является актуальной и решаемой. В источниках тока наиболее выражена зависимость эксплуатационных, в частности, электрохимических свойств электродов от структуры функционального покрытия. Поэтому анализ механизмов структурообразования при получении катодов и анодов позволяет создавать более высокотехнологичные источники тока с широким спектром эксплуатационных свойств, таких как скорость разряда, удельная емкость и др. **Цель работы** – исследовать влияние структуры однослойных и многослойных композитных углерод-керамических покрытий на эксплуатационные свойства катодов для ХИТ. **Выводы.** В ходе выполнения исследований установлены закономерности зависимостей между структурой исследуемых покрытий и электрохимическими свойствами катодов, что позволило оптимизировать электродную структуру новых катодных материалов, перспективных для применения в химических источниках тока. Экспериментальные исследования эксплуатационных характеристик «пилотных» образцов тонких батареек с новыми катодами показали высокую эффективность их применения в качестве ХИТ для микросистемной техники. Саморазряд их за первый месяц испытаний составил около 3 %.

Ключевые слова: тонкие однослойные и многослойные углерод-керамические покрытия; катодный материал; химические источники тока; вольт-амперное и гальваностатическое циклирование

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ КАТОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

ПИНЧУК С. Й.^{1*}, д. т. н., проф.,
ЛЕВКО О. М.², к. т. н., доц.

^{1*} Кафедра покриттів, композиційних матеріалів і захисту металів, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38(056) 374-83-42, e-mail: zmkpm@mail.ru

² Кафедра покриттів, композиційних матеріалів і захисту металів, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38(050) 363-65-63, e-mail: elena.levko@mail.ru

Анотація. Постановка проблеми. Вагомий недолік сучасних джерел струму – це недостатня їх ємність для забезпечення тривалої роботи приладів в автономному режимі. Проблема створення хімічних джерел струму (ХДС), що зможуть забезпечувати тривалу роботу приладів в автономному режимі, актуальна, що вирішується. У джерелах струму найбільш виражена залежність експлуатаційних, у тому числі, електрохімічних властивостей електродів від структури функціонального покриття. Тому дослідження та аналіз механізмів структуроутворення для одержання катодів і анодів дозволяє створювати більш високотехнологічні джерела струму із широким спектром експлуатаційних властивостей, таких як швидкість розряду, питома ємність та ін. **Мета роботи** – дослідити вплив структури одношарових та багатшарових композитних вуглець-керамічних покриттів на експлуатаційні властивості катодів для ХДС. **Висновки.** У ході виконання досліджень виявлено закономірності між структурою досліджуваних покриттів та електрохімічними властивостями катодів, що дозволило оптимізувати электродну структуру нових катодних матеріалів, перспективних для застосування в ХДС. Експериментальні дослідження експлуатаційних характеристик «пілотних» зразків тонких батарейок із новими катодами показали достатньо високу ефективність їх використання як ХДС для микросистемної техніки. Саморозряд їх за перший місяць досліджень склав близько 3 %.

Ключові слова: тонкі одношарові і багатошарові вуглець-керамічні покриття; катодний матеріал; хімічні джерела струму; вольт-амперне і гальваностатичне циклування

STRUCTURE AND NEW ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE CATHODE MATERIAL FOR THE CHEMICAL CURRENT SOURCES

PINCHUK S.I.^{1*}, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
LEVKO O.M.², *Cand. Sc. (Tech.), Ass. Prof.*

^{1*} Department of coatings, composite materials and the protection of metals, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Gagarina ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel:+38(056) 374-83-42, e-mail: zmkpm@mail.ru

² Department of coatings, composite materials and the protection of metals, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Gagarina ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38(050) 363-65-63, e-mail: elena.levko@mail.ru

Abstract. Articulation of the problem. Insufficient battery capacity for long-term durability in standalone mode is a highly significant issue in modern power supply cells. Manufacturing problems of electric energy chemical sources is topical and feasible problem. Chemical sources of electric energy have evident dependence between operational, electrochemical in particular, properties of cathodes and functional coating structure. Thus, analysis of structure formation mechanism during cathode and anode manufacturing allows to receive highly technological energy source with wide variety of operational properties, such as discharge rate, specific capacity and others. **Paper objectives.** Investigate influence of single-layered and multiple-layered composite carbon-ceramic coatings on cathode operational properties for electric energy chemical source. **Conclusions.** It was specified during the investigation, that there are dependence patterns between structure of investigated coatings and cathode electrochemical properties, which in turn helped to optimize electrode structure of new cathode materials, as a perspective material for electric energy chemical sources. Experimental investigation of operational properties of pilot samples of thin batteries with new cathodes showed high efficacy of its usage as electric energy chemical source for microsystem engineering. Self-discharge was around 3 % during first month of investigation.

Keywords: thin single-layered and multiple-layered composite carbon-ceramic coatings; cathode material; electric energy chemical source; voltampere and galvanostatic cycling

Введение

Важным направлением усовершенствования химических источников тока (ХИТ) и повышения их электрических и эксплуатационных параметров (емкости, скорости заряда-разряда, количества заряд-разрядных циклов и др.), а также уменьшения их габаритов вплоть до микронных размеров является разработка новых эффективных материалов для электродов – катодов и анодов.

В лабораториях кафедры материаловедения Национальной металлургической академии Украины, руководимой академиком Ю. Н. Тараном, а затем его учеником профессором Е. П. Калинушкиным, были синтезированы новые катодные материалы для ХИТ, представляющие собой однослойные покрытия на основе литий-марганцевой шпинели на алюминиевой подложке и многослойные композиционные углерод-керамические покрытия [1–3].

Наиболее важным для катодов являются электрохимические свойства таких покрытий. В настоящей публикации приведены данные их исследования.

Методы исследований

Для исследования синтезировали образцы катодов. Рабочая поверхность их составляла 2 см², активная масса литий-марганцевой шпинели (LiMn₂O₄) в однослойных покрытиях изменялась от 0,1 до 2,0 мг/см², в многослойных композитных

углерод-керамических покрытиях – от 4,0 до 8,0 мг/см² (в зависимости от условий осаждения на подложке).

Образцы синтезированных катодов хранили в сухом перчаточном боксе, в атмосфере аргона, при температуре 20...25 °С. Концентрация воды и кислорода в боксе не превышала 1 и 2 ppm, соответственно. В этих условиях проводили подготовку катодов к электрохимическим исследованиям, сборку электрохимических ячеек и их тестирование.

Сущность электрохимических исследований заключалась в определении электрохимических свойств синтезированных катодов с помощью проведения циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования определили заряд-разрядные характеристики, количество заряд-разрядных циклов, удельную емкость и др.

Электрохимическое тестирование проводили в герметичной трехэлектродной электрохимической ячейке, состоящей из исследуемого рабочего катода, вспомогательного электрода и электрода сравнения.

Электрод сравнения представлял собой металлический литий, накатанный на никелевую сетку. Электрод сравнения располагали непосредственно у поверхности рабочего электрода. Площадь поверхности электрода сравнения была большей, чем площадь поверхности рабочего электрода, что позволяло компенсировать падение напряжения в электролите.

В качестве электролита использовали соли LiPF_6 и растворители, состоящие из циклических и линейных карбонатов – пропиленкарбоната (ПК), этиленкарбоната (ЭК), этил-метил карбоната (ЭМК), а также диэтилкарбоната (ДЭК). Все электролиты и их составляющие имели низкое содержание воды.

Прибором для проведения электрохимических исследований служил электрохимический тестер *Massor* для определения заряд-разрядных циклов при различных плотностях разрядного тока.

Циклическая вольтамперометрия и гальваностатическое циклирование. На первом этапе после сборки электрохимических ячеек катоды характеризовали при помощи циклической вольтамперометрии со скоростью развертки потенциала от 1 до 10 мВ/с. Несколько циклов в диапазоне напряжений от 3,0 до 4,5 В использовали в качестве начальной обработки.

Форма вольт-амперной кривой (ВАК) на первом цикле отличалась от формы кривых на последующих циклах. Суммарное количество циклов составляло от 3 до 5 и зависело от установления стационарной неизменной формы ВАК.

Для определения скорости разряда (C-rate) и циклируемости катодных материалов проводили

серию зарядно-разрядных циклов, в которых заряд производили в гальваностатическом режиме с постоянным током (1 C-rate) с переходом в режим постоянного напряжения после достижения напряжения конца заряда 4,4...4,5 В. Потенциостатический режим заряда продолжали до спада тока до уровня 20...10 мкА. Суммарная длительность заряда не превышала трех часов. Разряд проводили при постоянном токе до напряжения 3,0 В. В зависимости от поставленной задачи ток разряда от цикла к циклу оставался постоянным – при определении циклируемости или изменялся в диапазоне от 50 до 120 мА – для определения работоспособности катода при различных скоростях разряда.

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 1 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) катода при различных скоростях развертки потенциалов в электролите 1,2 М LiPF_6 в ЭК/ПК/ДЭК, т. е. в смеси этиленкарбонат/пропиленкарбонат/диэтилкарбонат в объемном соотношении 1 : 1 : 3.

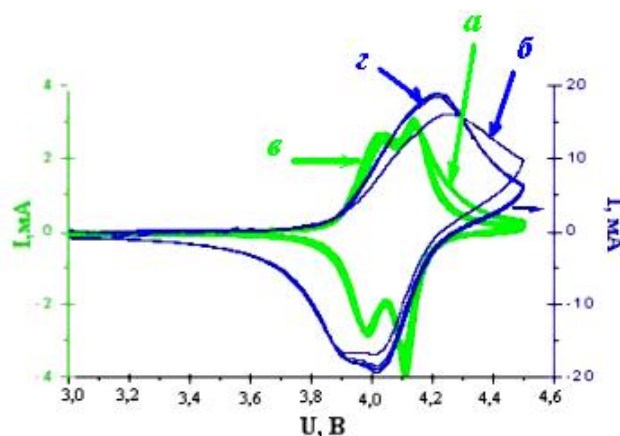


Рис. 1. Вольт-амперные кривые катода на основе шпинели LiMn_2O_4 : а, в и б, з – скорости развертки потенциалов 1 и 10 мВ/с соответственно / Fig. 1. Volt-ampere curves of a cathode based on spinel LiMn_2O_4 : а, б and в, з – the rate of potential sweep 1 and 10 mV/s respectively

Как видно из рисунка 1, в течение первого заряда формируется структура, способная к дальнейшему многократному циклированию, и первая зарядная кривая отличается от последующих. После двух – трех циклов ВАХ полностью совпадают.

С помощью потенциостатического циклирования определили емкость $Q_{\text{уд.разр.}}$, отдаваемую при различных разрядных токах, и зависимость разрядной емкости от скорости разряда C-rate (табл. 1, рис. 2).

Таблица 1

Электрохимические свойства катода на основе литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 / Electrochemical properties of the cathode based on the lithium manganese spinel

Сила тока, мА	$Q_{\text{уд. разр.}}$, мАч/г	C-rate	Время разряда, с
1	2	3	4
0,01	103,23	0,031	116 129

Окончание таблицы 1			
1	2	3	4
0,05	100,00	0,156	23 076
0,10	98,71	0,313	11 501
1,00	93,55	3,125	1 152
10,00	83,87	31,250	115
20,00	77,42	62,500	57
40,00	67,74	125,000	28
60,00	59,68	188,000	19
100,00	48,39	313,000	12
140,00	45,16	438,000	8

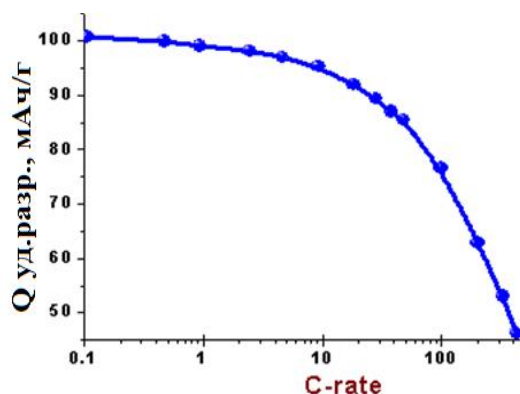


Рис. 2. Зависимость отдаваемой разрядной емкости от скорости разряда / Fig. 2. Dependence of given discharge capacity of the discharge rate

Анализ кривых позволил определить емкость, отдаваемую при данном разрядном токе, и пересчитать зависимость разрядной емкости от скорости разряда C-rate.

Результаты гальваностатического циклирования показали, что исследуемые катоды характеризуются хорошей скоростью разряда. Так, при малых токах разряда (0,01 и 0,05 мА) удельная емкость катодов изменялась от 100 до 110 мАч/г, C-rate – 0,03 и 0,16 соответственно. При повышенных токах разряда (100 и 140 мА) катоды обладают способностью к быстрым разрядам и достаточно высокой циклируемостью (более 800 циклов) благодаря хорошей адгезии активного вещества (литий-марганцевой шпинели) к алюминиевой подложке. При разрядном токе 100 мА разрядная емкость равна 0,150 мАч, время разряда 12 с, электрод отдает 48 % от исходной емкости; при токе разряда 140 мА разрядная емкость равна 0,140 мАч, время разряда 8 с, при этом электрод отдает 45 % емкости от исходной.

C-rate при повышенных токах разряда (100 и 140 мА) увеличивается и составляет 313 и 438 соответственно.

При длительном циклировании емкость катода незначительно снижалась и составляла 80 % от начальной, а после 800...900 циклов практически не изменялась.

Зависимость отдаваемой разрядной емкости от скорости разряда характеризует способность катодного материала работать при больших скоростях разряда.

Так, C-rate, равный 1,0, соответствует разряду за один час, а C-rate, равный 100 – разряду в течение 0,6 мин. При разряде в течение 0,6 мин. катод отдает почти 80 % исходной емкости.

Для установления взаимосвязи между структурой и свойствами катодов сопоставляли результаты микроструктурного анализа с данными электрохимических исследований (табл. 2 и 3).

Наилучшие результаты электрохимических исследований присущи катодам, представляющим собой тонкие однослойные покрытия литий-марганцевой шпинели с удельными массами 0,1 и 0,5 мг/см² и толщинами 0,8 и 4,0 мкм. При этом фазовый состав покрытий соответствовал 100 и 99 % литий-марганцевой шпинели, средний диаметр частичек шпинели составлял 0,35 и 0,48 мкм, объемная доля пор составляла 55 и 47 %, соответственно.

Данные катоды характеризуются высокой удельной разрядной емкостью, величина которой составила 115 и 110 мАч/г, количество заряд-разрядных циклов при этом достигало 800. При продолжительном циклировании емкость катодов снижалась незначительно и составила 80 % от исходной, а после 800–900 циклов заряда-разряда практически не изменялась.

При малых токах разряда (0,01 и 0,05 мА) катоды имели емкость от 100 до 105 мАч/г. При высоких токах разряда (100 и 140 мА) катоды способны к быстрым разрядам и выдерживают достаточно большое (> 800) количество заряд-разрядных циклов благодаря высокой адгезии покрытия к подложке.

Таблиця 2

Структурные составляющие однослойных покрытий и электрохимические свойства катодов / Structural components of single-layer coatings and electrochemical properties of cathodes

Параметры покрытия					Параметры катодов		
Удельная масса, мг/см ²	Толщина, мкм	Фазовый состав, % LiMn ₂ O ₄	Средний диаметр частичек шпинели, мкм	Объемная доля пор, %	Толщина, мкм	Удельная разрядная емкость, мАчас/г	Количество циклов заряд – разряда*
2,0	16,0	97	1,00	25	41	105	495
1,5	12,0	97	0,85	28	37	105	550
1,0	8,0	98	0,67	35	33	108	625
0,5	4,0	99	0,48	47	16	110	775
0,1	0,8	100	0,35	55	13	115	828

Примечание: *до потери 80 % емкости от начальной.

Таблиця 3

Структурные составляющие многослойных композитных углерод-керамических покрытий и электрохимические свойства катодов / Structural components of multi-layer composite carbon-ceramic coatings and electrochemical properties of cathodes

Параметры покрытия						Параметры катодов					
Удельная масса, мг/см ²	Толщина, мкм	Фазовый состав, % LiMn ₂ O ₄	Средние размеры, мкм			Объемная доля, %			Толщина, мкм	Удельная разрядная емкость, мАчас/г	Количество циклов заряд-разряда
			шпинели	углеродных волокон		шпинели	углерода	пор			
				длина	диаметр						
4	40	96	1,50	9,2	2,0	50	27	23	75	103	475
6	60	93	1,75	8,8	2,7	58	24	18	95	99	438
7	70	91	1,87	7,0	3,2	65	20	15	105	94	406
8	80	89	2,00	5,9	7,0	72	16	12	115	85	357

Наилучшие электрохимические свойства многослойных композитных углерод-керамических покрытий были установлены при удельной массе покрытия 4,0 и 6,0 мг/см² и толщинах 40 и 60 мкм. При этом структурные характеристики многослойных покрытий составляли: средний диаметр частичек шпинели 1,5 и 1,7 мкм, средние значения длины углеродных волокон – 9,2 и 8,8, мкм их диаметра – 2,0 и 2,7 мкм, пористости – 23 и 18 %, соответственно. Удельная разрядная емкость при этом составила 103 и 98,7 мАчас/г, а количество циклов заряд-разряда до потери 80 % емкости от начальной 475 и до 438 соответственно.

На рисунке 3 представлена зависимость отдаваемой разрядной емкости от скорости разряда в процессе длительного циклирования.

Кривые отражают параметры работы катодов на основе литий-марганцевой шпинели (C-rate электрода) при различных токах разряда в трехэлектродной ячейке.

Кривая *a* отражает среднее арифметическое из значений параметров 15 катодов с массой осажденного активного вещества от 1,0 до 1,5 мг/см²

разрядным током 20 мА разрядная емкость снижается более существенно.

Кривые *b* и *v* на рисунке 3 показывают, как изменилась разрядная емкость и скорость разряда электродов после 300 и 800 циклов зарядов-разрядов в трехэлектродной ячейке. При малых токах разряда (< 0,1 C-rate) потеря емкости электрода составила 6 % от начальной емкости после 300 циклов заряд-разряда и 20 % после 800 циклов заряд-разряда.

Отклонение от среднего значения показано пунктирными линиями и зависит в большей степени от массы осажденного активного слоя, т. е. массы катода и условий осаждения и в незначительной степени – от состава электролита. Увеличение массы активного слоя приводит к наклону кривой в сторону более малых значений C-rate.

Как следует из данных, приведенных на рисунке 3, после 300 циклов потеря емкости при скорости разряда C-rate, равной 100, уже достигла 30 % утилизации емкости от емкости на начальных циклах при том же значении тока разряда. Таким образом, в процессе циклирования происходит снижение удельной емкости.

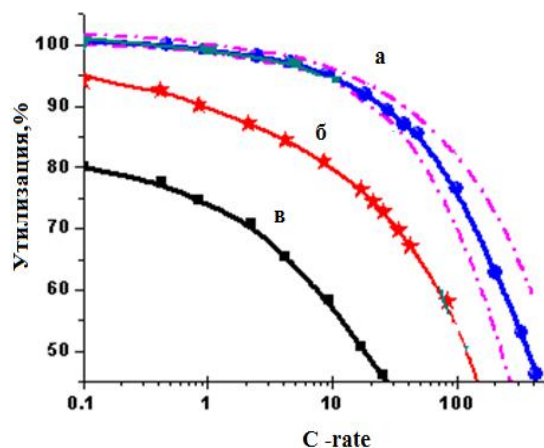


Рис. 3. Зависимость отдаваемой разрядной емкости катодов от скорости разряда: а – исходное состояние; б, в – после 300 и 800 циклов соответственно / Fig. 3. Dependence of the discharged cathode discharge capacity on the discharge rate: a - the initial state; b, c – after 300 and 800 cycles respectively

На рисунке 4 показано изменение разрядной емкости катодов при длительном циклировании токами разряда 0,2; 2,0 и 20,0 мА, которые соответствуют 0,8; 8,0 и 80 C-rate соответственно.

Анализ результатов показывает, что при длительном циклировании током 0,2 мА, разрядная

емкость незначительно уменьшается (приблизительно на 6 % от первоначального значения) на протяжении 800 циклов, а при циклировании разрядным током 20 мА разрядная емкость снижается более существенно.

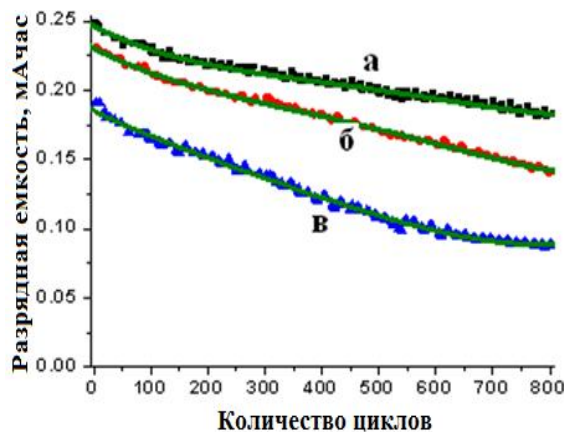


Рис. 4. Результаты длительного циклирования катодов при различных токах разряда: а – 0,2 мА; б – 2 мА; в – 20 мА / Fig. 4. Results of long cycling of cathodes for different discharge currents: a – 0,2 mA; б – 2 mA; в – 20 mA

Для проверки работоспособности новых катодов и эффективности их применения в ХИТ для микросистемной техники были собраны

экспериментальные опытные модели тонких батареек (рис. 5).



Рис. 5. Опытная модель тонкой батарейки с новым катодом на основе литий-марганцевой шпинели / Fig. 5. Experimental model of a thin battery with a new cathode based on lithium manganese spinel

Батареїки состояли из катодов (однослойных покрытий на основе литий-марганцевой шпинели, осажденных на алюминиевой подложке, толщиной 9 мкм), анодов (тонких покрытий оксида кремния, осажденных на медную фольгу, толщиной 15 мкм) площадью 2 см² и электролитов. Использовали стандартный электролит для литий-ионных источников тока (соль LiPF₆ в этиленкарбонате/диметилкарбонате). Масса катодов составляла 1,5...2,0 и 0,8...1,0 мг/см², масса анодов – 0,8 мг/см². Тыльные стороны подложек одновременно играли роль токовых коллекторов и защитных слоев. По периметру батарея была загерметизирована слоем полимера. Общая толщина батареек составила 50 мкм.

Результаты электрохимического тестирования показали, что батарееки обладают высокими разрядной емкостью 0,07 и 0,09 мАч/г и удельной энергией 150 и 190 Втч/л. Разрядная емкость может быть увеличена за счет применения катода с большей массой осажденного активного вещества и уменьшения толщины сепаратора и токовых коллекторов (металлических подложек катодов и анодов). Саморазряд батареек за первый месяц испытаний составил 3 %.

Выводы

1. Основные результаты исследования структуры и электрохимических свойств новых катодов на основе литий-марганцевой шпинели:

- в процессе синтеза катодов методом осаждения покрытий на подложке сохраняется структура шпинели, способная к обратимой электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции лития;

- удельная разрядная емкость осажденного материала составляет 115...105 мАч/г;

- циклируемость катодов хорошая – они выдерживают 800 и более заряд-разрядных циклов со снижением разрядной емкости до 60 % от исходной.

2. Установленные закономерности зависимостей между структурой и электрохимическими свойствами позволили оптимизировать электродную структуру новых катодных материалов, перспективных для применения в химических источниках тока.

3. Экспериментальные исследования параметров «пилотных» образцов тонких батареек с новыми катодами, которые представляют собой тонкие однослойные покрытия, полученные по технологии осажденного пара литий-марганцевой шпинели на алюминиевой подложке, показали эффективность их использования в качестве ХИТ для микросистемной техники. Тонкие батарееки общей толщиной 50 мкм и площадью 2 см² обладали высокими разрядной емкостью (0,07...0,09 мАч/г) и удельной энергией (150 и 190 Втч/л).

4. Саморазряд батареек за первый месяц испытаний составил 3 %.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Калинушкин Е. П. Некоторые особенности формирования тонких пленок на основе литированного диоксида марганца, полученных методом вакуумной конденсации / Е. П. Калинушкин, С. И. Пинчук, Е. Н. Левко, Н. М. Горуля // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2006. – № 4. – С. 77 – 82.

2. Kalynushkin Ye. Structure formation in the thin films cathodes materials produced by the method of vacuum condensation / Ye. Kalynushkin, S. Pinchuk, K. Kylyvnyk, O. Levko, N. Gorulya // International Conference Advances in Metallurgical Processes and Materials (May 27–30, 2007). – Dnipropetrovsk. – Vol. 2. – Pp. 144–149.

3. Калинушкин Е. П. Структурообразование в тонких пленках на основе литированного диоксида марганца, полученных методом высокоскоростного испарения в электронно-лучевом испарителе / Е. П. Калинушкин, С. И. Пинчук, Е. Н. Левко, Н. М. Горуля // Новини науки Придніпров'я. – 2006. – № 1. – С. 28–31.

REFERENCES

1. Kalynushkin E., Pinchuk S., Levko O. and Gorulya N. *Nekotorie osobennosti formirovaniya tonkih plenok na osnove litirovannogo dioksida margantsa, poluchennih metodom vakuumnoj kondensacii* [Some features of the formation of thin films on the basis of lithiated manganese dioxide obtained by the method of vacuum condensation]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metall Science and Heat Treatment of Metals]. 2006, no. 4, pp. 77–82 (in Russian)

2. Kalynushkin Ye., Pinchuk S., Kylyvnyk K. and Levko O. Gorulya Structure formation in the thin films cathodes materials produced by the method of vacuum condensation. International Conference Advances in Metallurgical Processes and Materials (May 27–30), 2007, Dnipropetrovsk, Ukraine, vol. 2, pp. 144–149.

3. Kalynushkin E., Pinchuk S., Levko O. and Gorulya N. *Strukturoobrazovanie v tonkih plenках na osnove litirovannogo dioksida margantsa, poluchennih metodom visokoskorostnogo isparenija v elektronno-luchevom isparitele* [Structure formation in thin films on the basis of lithiated manganese dioxide obtained by high-speed evaporation in electron beam evaporator]. *Novini nauki Pridniprov'ja* [Science News of the Prydneprovij]. 2006, no. 1, pp. 28–31. (in Russian)

Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, проф. В. З. Куцовой (Украина), д-ром техн. наук, проф. Г. Д. Сухомлиным (Украина).

Поступила в редколлегию 15.01.2017

Принята в печать 23.01.2017