

УДК 544.163.3

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВХОДЯЩИХ В $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , МАГНИТНЫМИ МЕТОДАМИ

А. С. Семёнова\*, М. А. Мелкозёрова\*, Е. В. Заблоцкая\*, Д. Г. Келлерман\*, Н. В. Косова\*\*,  
Е. Т. Девяткина\*\*

\*Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

\*\*Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,  
г. Новосибирск

E-mail: semenova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 22.12.09 г.

Твердофазным методом получены сложные оксиды состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . На основании результатов измерения магнитной восприимчивости сделан вывод о влиянии концентрации лития на соотношение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . Монотонное убывание величины  $g$ -фактора, установленное при изучении объектов методом ЭПР, свидетельствует об усилении локальных обменных взаимодействий при понижении температуры. Это согласуется с данными по магнитной восприимчивости, которые указывают на антиферромагнитное упорядочение при  $T = 4$  К.

*Ключевые слова:* катодные материалы, слоистая структура,  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , электронная структура, магнитные методы.

The complex oxides  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  were obtained by solid state method. The conclusion about influence of lithium concentration on  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$  ions ratio in  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  is made. Monotonous decrease of  $g$ -factor value identified by EPR method testifies the intensification of local exchange interactions with temperature descent. That is in agreement with magnetic susceptibility data indicating the antiferromagnetic ordering at  $T = 4$  K.

*Key words:* cathode materials; layered structure,  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , electronic structure, magnetic methods.

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес к оксидным соединениям  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) в большой степени обусловлен возможностью их использования в качестве катодных материалов для химических источников тока [1–2]. Особое внимание привлекают сложные оксиды  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  со слоистой структурой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) [3,4]. Избыток лития и присутствие в подрешётке переходного металла трёх катионов могут обеспечить лучшие электрохимические свойства, большую удельную ёмкость, уменьшение потерь ёмкости при циклировании, а также способность к циклированию при больших скоростях разряда [5, 6].

Протекание электрохимического процесса и функциональные свойства катодного материала в значительной мере зависят от степени структурного упорядочения и зарядового состояния ионов, эти величины можно получить из магнитных исследований. В данной работе приведены результаты исследования магнитной восприимчивости и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  с различным содержанием щелочного металла.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  с  $x = 0.1, 0.25, 0.33$  (по шихте) были синтезированы твердофазным методом путём нагревания смесей тройного гидроксида ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ) с  $\text{LiOH}$  при  $850^\circ\text{C}$ . Тройной гидроксид получали соосаждением по методике, описанной в [7]. Порошковые дифрактограммы измеряли на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{Cu K}\alpha$ -излучение). Расчёт параметров ячейки производили методом наименьших квадратов с помощью программы U-fit (табл. 1).

Содержание лития в образцах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре PERKIN ELMER 503. Магнитную восприимчивость измеряли SQUID-магнитометром MPMS-5XL (Quantum Design) в поле 1 кЭ, в температурном интервале 1.5–300 К. Измерения проводили после охлаждения образцов как без поля ( $zfc$ ), так и в магнитном поле 1 кЭ ( $fc$ ). Спектры ЭПР были получены на спектрометре CMS 8400 в 3-см диапазоне в интервале температур 150–350 К. ИК-спектры снимали на FTIR спектрометре фирмы Bomem в таблетках с  $\text{CsI}$ . Электрохимические испытания проводили в полуэлементах «катод + С (Super P, Timcal Co) /  $\text{LiPF}_6$  + этиленкарбонат + диметилкарбонат / Li»

Таблица 1

Параметры гексагональной решётки и результаты атомно-абсорбционного анализа синтезированных образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

$x$ в $\text{Li}_{1+x}\text{MeO}_2^*$ по шихте	Содержание лития в $\text{Li}_{1+x}\text{MeO}_2$ , %	$x$ в $\text{Li}_{1+x}\text{MeO}_2$ по данным атомно-абсорбционного анализа	$a$ , Å	$c$ , Å	$c/a$	$I_{003}/I_{104}$
0.1	6.72	0.03	2.8582(1)	14.2520(3)	4.986	2.03
0.25	7.14	0.07	2.8530(2)	14.2086(3)	4.980	1.37
0.33	7.32	0.10	2.8516(2)	14.1991(2)	4.979	1.67

\*Me —  $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$

с полипропиленовыми сепараторами при температуре 20°C на автоматизированной установке [8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным химического анализа все полученные образцы  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  содержат сверхстехиометрический литий (см. табл. 1). Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы однофазны и имеют гексагональную структуру ( $R\bar{3}m$ ) с параметрами решётки, указанными в табл. 1. Увеличение содержания лития сопровождается сжатием решётки как в гексагональной плоскости, так и вдоль оси  $c$ , следовательно, уменьшаются средняя длина связи металл-металл и межслоевые расстояния, что связано, по-видимому, с уменьшением степени ковалентности связи Me-O. Наблюдается тенденция к уменьшению отношения  $c/a$ .

Инфракрасные спектры всех образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  идентичны (рис. 1) и имеют полосы колебаний, соответствующие полосам  $\text{CoO}_6$  (400–700  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{LiO}_6$  (200–400  $\text{cm}^{-1}$ ) [9]. Таким образом, локальная структура не претерпевает существенных изменений с увеличением содержания лития. Интенсивность полос колебаний групп  $\text{CO}_3^{2-}$  в области 1430–1485  $\text{cm}^{-1}$  незначительна даже для образца с максимальным содержанием лития, что исключает возможность участия избыточного лития в образовании побочного продукта — карбоната лития.

В структуре  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , которая обычно рассматривается как результат упорядочения ионов щелочного и переходного элементов в плоскостях (111) исходной кубической решётки типа NaCl, слои, заполненные ионами лития, чередуются со слоями, содержащими переходные металлы.

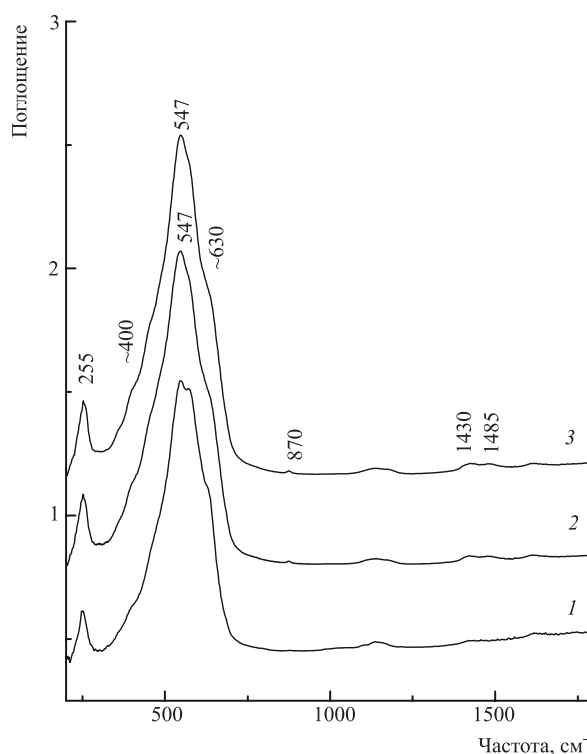


Рис. 1. ИК-спектры  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.03$  (1), 0.07 (2), 0.10 (3))

Введение в структуру избыточного лития может быть представлено как  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}]\text{O}_2$ , т. е. избыточный литий занимает позиции переходного металла. Присутствие лития в соседних слоях можно рассматривать как частичное разупорядочение гексагональной структуры. Величина  $c/a$  в  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (см. табл. 1) превышает  $2\sqrt{6} = 4.899$ , ожидаемую для разупорядоченной (кубической) структуры, но уменьшается с увеличением содержания Li, что, вероятно, обусловлено присутствием ионов  $\text{Li}^+$  в слоях, заполненных в основном переходными металлами (см. также [6]). С ростом содержания лития уменьшаются относительные интенсивности сверхструктурных (по отношению к NaCl) линий  $I_{003}/I_{104}$ ,

характеризующих степень структурного упорядочения в слоистых фазах  $\text{LiMO}_2$  (см. табл. 2), что означает наличие избыточного лития на позициях переходного металла.

Для стехиометрического состава  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  зарядовое состояние ионов металла, в соответствии с данными магнитных измерений [10], следующее:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . В сверхстехиометрическом (по литию)  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  сохранение зарядового баланса должно привести к повышению степени окисления ионов металлов. Энергетически более выгодным является процесс окисления ионов  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^{3+}$  [6]. Нужно отметить, что, согласно [11] формально трёхвалентные ионы никеля  $\text{Ni}^{3+}$  характеризуются электронной конфигурацией  $3d^8\bar{L}$ , где  $\bar{L}$  означает дырку в  $O$   $2p$ -состояниях вследствие переноса заряда на  $\text{Ni}$   $3d$ -состояния.

Степени окисления ионов переходных металлов в оксидных соединениях можно найти из анализа магнитной восприимчивости [12, 13], поскольку по величине магнитного момента можно судить о спиновом состоянии элементов:  $\mu^2 = \sum k_i n_i (n_i + 1)$ , где  $k_i$  — мольная доля магнитного иона в соединении,  $n_i$  — число неспаренных  $d$ -электронов у данного иона.

Зависимости от температуры магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  и обратной магнитной восприимчивости  $\chi^{-1}(T)$  для  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  даны на рис. 2 и 3 соответственно. При температурах выше 100 К зависимость  $\chi^{-1}(T)$  линейная, и магнитная восприимчивость может быть описана законом Кюри–Вейсса  $\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0$ , где  $C$  — константа Кюри,  $\Theta$  — константа Вейсса, а  $\chi_0$  — температурно-независимый вклад, включающий в себя диамагнитную составляющую и парамагнетизм Ван-Флека. Полученные константы, а также значения экспериментального магнитного момента ( $\mu_{\text{эфф}}^2 = C \cdot 3k/N_A \mu_B^2$ , где  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $k$  — константа Больцмана) представлены в табл. 2. С увеличением содержания лития происходит уменьшение константы Кюри, а следовательно, и магнитного момента, приходящегося на формульную единицу. Константы Вейсса также уменьшаются по абсолютной величине вследствие обменных взаимодействий при «разбавлении» переходных металлов литием. Отрицательный знак константы Вейсса указывает на антиферромагнитный характер обменных взаимодействий.

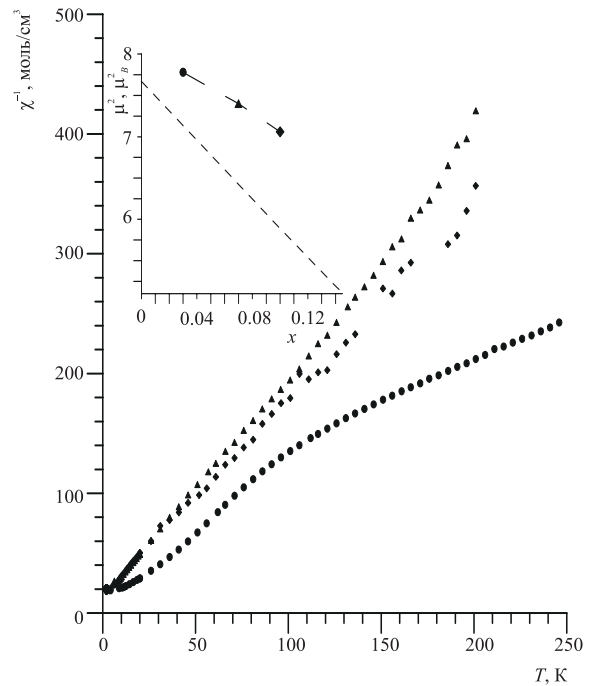


Рис. 2. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.03, 0.07, 0.10$ ). На вставке приведена расчётная (пунктирная линия) и экспериментальная зависимости квадрата магнитного момента от состава

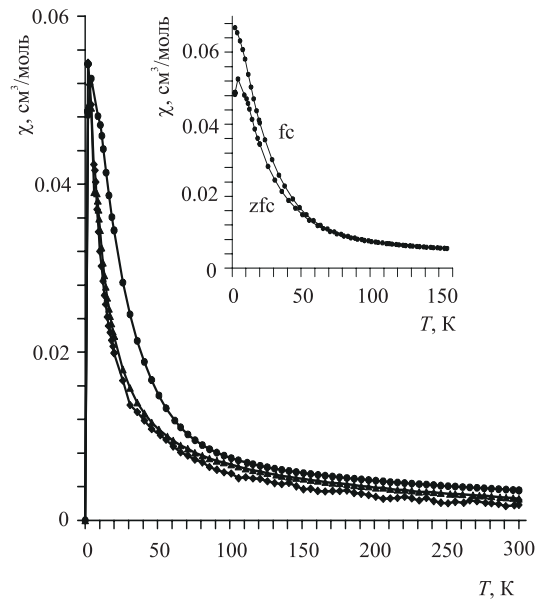


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.03, 0.07, 0.10$ ). На вставке приведена кривая магнитной восприимчивости, измеренной после охлаждения в нулевом магнитном поле (zfc) и в поле  $H = 1$  кЭ (fc)

Сопоставим условия зарядового баланса и возможные значения магнитных моментов в области существования исследуемых фаз. Запишем формулу соединения в общем виде  $\text{Li}^+ [\text{Li}_x (\text{Ni}_{1/3}^{\beta+} \text{Co}_{1/3}^{3+} \text{Mn}_{1/3}^{4+})_{1-x}]^{3+} \text{O}_2$ , тогда из условия

сохранения зарядового баланса получаем следующее уравнение:  $\beta - 4\alpha - \alpha\beta = 2$ . Если все ионы никеля находятся в степени окисления 2+, то состав по литию стехиометричен, и  $\alpha = 0$ . В противоположном случае, когда все ионы никеля находятся в степени окисления 3+, получаем, что максимальное количество лития, который может заместить ионы переходного металла, ограничено  $\alpha = 1/7$  или  $x = 0.143$ . Крайние состояния будут характеризоваться значениями квадрата магнитного момента  $7.67 \mu_B^2$  и  $5.14 \mu_B^2$  соответственно. Эти значения рассчитаны в том предположении, что магнитные моменты имеют чисто спиновую природу ( $\mu^2 = 3\mu_B^2$ ,  $8\mu_B^2$ ,  $0\mu_B^2$  и  $15\mu_B^2$  для  $\text{Ni}_{\text{LS}}^{3+}$ ,  $\text{Ni}_{\text{HS}}^{2+}$ ,  $\text{Co}_{\text{LS}}^{3+}$  и  $\text{Mn}_{\text{HS}}^{4+}$  соответственно). Для состава с  $x = 0.1$  теоретически рассчитанное соотношение ионов никеля в степенях окисления 2+ и 3+ следующее:  $\text{Ni}_{0.11}^{2+}\text{Ni}_{0.22}^{3+}$ , а значение квадрата магнитного момента составляет  $5.89\mu_B^2$ . В качестве альтернативы можно было бы предположить, что процесс зарядовой компенсации будет идти с образованием ионов  $\text{Co}^{4+}$ , но тогда при увеличении содержания лития наблюдалось бы значительное увеличение магнитного момента за счёт того, что ионы четырёхвалентного кобальта имеют больший магнитный момент по сравнению с  $\text{Co}^{3+}$ , магнитный момент которого равен 0. В действительности же, как это видно из рис. 2 (вставка), при увеличении содержания лития в образце магнитный момент уменьшается, что находится в соответствии с рассмотренной простой моделью. Следует, однако, отметить, что экспериментальные данные несколько выше расчётных. Это, по-видимому, связано с тем, что магнитные моменты имеют орбитальную составляющую и потому их значения отличаются от чисто спиновых, заложенных в расчётную зависимость  $\mu^2(T)$ .

Ниже температуры 100 К линейный ход образцовой магнитной восприимчивости  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  нарушается. При  $T < 10$  К температурные зависимости магнитной восприимчивости, измеренные после охлаждения в нулевом магнитном поле ( $zfc$ ) и в поле  $H = 1000$  Э ( $fc$ ), расходятся (рис. 3, вставка). На зависимости  $zfc$  зафиксирован острый пик ( $T \approx 4$  К), а  $fc$  имеет монотонный характер. Это свидетельствует о ферромагнитном характере упорядочения, а отрицательная величина температуры Вейсса указывает на присутствие преимущественно антиферромагнитных взаимодействий (табл.2). Аналогичное упорядочение описано, в частности, для  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  [14]. Для слоистых систем обменные взаимодействия в слое носят ферромагнитный, а межслоевые — антиферромагнитный характер [15].

Таблица 2

Магнитные постоянные: температура Вейсса, константа Кюри, экспериментальный магнитный момент исследуемых образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

$x$ в $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_2^*$ по шихте	$\Theta$ , К	$C$	$\mu^2, \mu_B^2$
0.03	-51.48	0.9833	7.87
0.07	-39.2	0.9281	7.42
0.10	-36.13	0.9186	7.35

\*M —  $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ .

Для всех образцов  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  при комнатной температуре наблюдались одиночные практически симметричные линии электронного парамагнитного резонанса лоренцевой формы со значениями  $g$ -факторов 2.01, 2.00 и 1.99 для  $x = 0.03$ , 0.07 и 0.10 соответственно. Типичный вид спектра приведён на вставке к рис. 4. Хотя ионы  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  являются магнитными, отчётливой  $\text{Mn-Ni}$  суперпозиции сигналов не обнаружено. При этом значения  $g$ -факторов, полученные для образцов с  $x = 0.03$ , 0.07, не характерны ни для одного из магнитных ионов. Для ионов никеля значения  $g$  значительно меньше величин, ожидаемых в октаэдрическом поле (для  $\text{Ni}^{2+}$   $g \approx 2.12-2.24$ , а для ионов  $\text{Ni}^{3+}$ , например, в  $\text{LiNiO}_2$ ,  $g = 2.137$  [16]). Для  $\text{Mn}^{4+}$  величина  $g$ -фактора, превышающая  $g = 2$ , невозможна, так как ионы с конфигурацией  $d^3$  обладают положительной константой спин-орбитальной связи [17]. По-видимому, в данном случае имеет место эффект «стягивания» сигналов за счёт сильного обменного взаимодействия между ионами разных магнитных типов с разными временами релаксации [18]. Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  релаксируют медленнее ионов никеля и дают больший вклад в суммарную линию. Поэтому значение  $g$ -фактора сигнала сдвинуто в сторону  $g$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ). Для образца с  $x=0.10$  значение  $g$ -фактора почти такое же, как для иона  $\text{Mn}^{4+}$ , поскольку именно здесь имеется максимальное количество очень быстро релаксирующего трёхвалентного никеля ( $d^7 LS$ ) [17].

Ширина резонансной линии также зависит от состава образца и составляет 930, 1000 и 1020 Гс для  $x = 0.03$ , 0.07 и 0.10 соответственно. Можно указать на два источника наблюдаемого уширения. Во-первых, это магнитное разбавление, связанное с увеличением присутствия немагнитных ионов  $\text{Li}^+$  на позициях переходных металлов. Во-вторых, уширение линии ионов  $\text{Mn}^{4+}$  происходит из-за связи последних с быстро флуктуирующими локальными полями, создаваемыми ионами  $\text{Ni}^{3+}$ , количество которых также определяется концентрацией лития в образце.

С понижением температуры до 150 К  $g$ -факторы монотонно уменьшаются (рис. 4). В магнитоцентрированных системах уменьшение величины  $g$ -фактора с понижением температуры обычно отмечается при антиферромагнитных локальных упорядочениях, при этом линия приобретает характерную анизотропию. Отсутствие искажений формы линии и её изотропность свидетельствуют об отсутствии локальных упорядочений в данном температурном интервале. Подтверждением может служить линейный характер температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости при  $T > 100$  К (см. рис. 3). Вероятно, наблюдаемые температурные изменения  $g$ -фактора связаны с уменьшением при понижении температуры орбитального вклада в момент ионов никеля, связанных обменными взаимодействиями с  $Mn^{4+}$ . В данном случае орбитальный вклад относится к вышележащим возбуждённым состояниям, которые примешиваются к основным [19]. В большей степени это характерно для ионов  $Ni^{2+}$ , и потому зависимость  $g$ -фактора от температуры для состава с максимальным содержанием лития ослабляется.

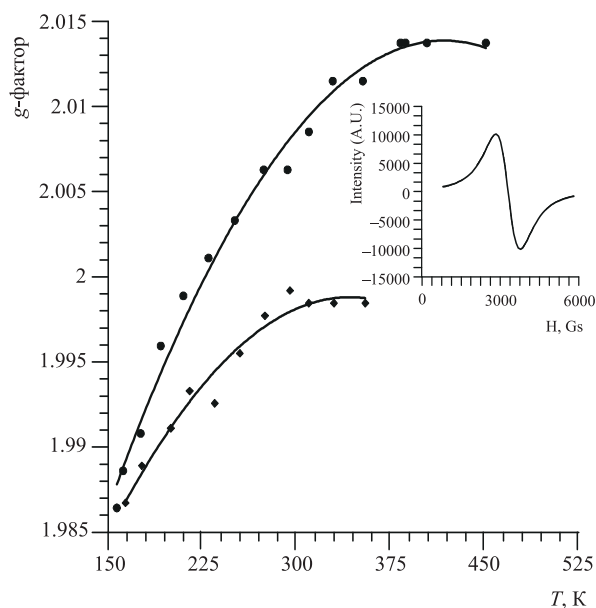


Рис. 4. Температурная зависимость  $g$ -фактора для образцов  $Li_{1+x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  ( $x = 0.03$ ,  $x = 0.10$ ). На вставке приведён спектр ЭПР для образца  $Li_{1+x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  ( $x = 0.03$ ) при 298 К, сплошной линией показана аппроксимация спектра лоренцевой линией

Изменение зарядового состояния ионов и степени структурного упорядочения указывает на присутствие избыточного лития на позициях переходного металла. Таким образом, формула  $Li[Li_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}]O_2$ , действительно, применима для описания составов с избыточным

литием. Катионное смешение, вызванное присутствием избыточного лития, оказывает определённое влияние на функциональные свойства катодных материалов. Об этом свидетельствуют результаты, полученные при циклировании образцов  $Li_{1+x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  (рис. 5). По данным электрохимических исследований первичная разрядная ёмкость составляет 150 ( $x = 0.1$ ), 145 ( $x = 0.25$ ) и 135 ( $x = 0.33$ ) мА·ч/г. Однако при дальнейшем циклировании сверхлитированные образцы характеризуются меньшим падением ёмкости, т. е. большей стабильностью. Для них также характерны меньшая поляризация и омическое сопротивление, что свидетельствует об уменьшении побочных реакций с электролитом.

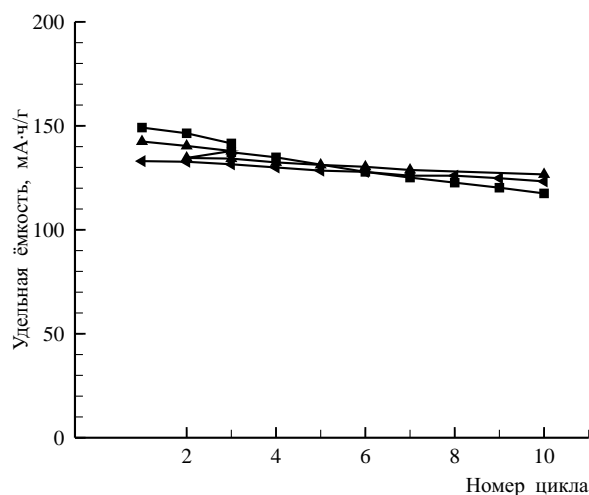


Рис. 5. Зависимость удельной разрядной ёмкости  $Li_{1+x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  от номера цикла ( $x = 0.003$  (■), 0.07.(▲), 0.10 (●))

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые исследования показали, что для описания составов с избыточным литием применима формула  $Li[Li_x(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}]O_2$ . Методом магнитной восприимчивости получена количественная информация об изменении степени окисления ионов переходных металлов, вызванного присутствием избыточного лития. В соответствии с данными ЭПР монотонное убывание величины  $g$ -фактора свидетельствует об усилении локальных обменных взаимодействий при понижении температуры. Сверхстехиометрический литий влияет на обменные взаимодействия и магнитное упорядочение в  $Li_{1+x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ammundsen B., Paulsen J. // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. P. 943–956.*

2. Hirakawa K., Kadwaki H., Ubukoshi K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. Vol. 54. P. 3526–3536.
3. Makimura Y., Ohzuku T. // J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 156–160.
4. Koyama Y., Makimura Y., Tanaka I., Adachi H., Ohzuku T. // J. Electrochem. Soc. 2004. Vol. 151. P. A1499–A1506.
5. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Kaichev V.V. // J. Power Sources. 2007. Vol. 174. P. 965–969.
6. Kim J.-M., Kumagai N., Kadoma Y., Yashiro H. // J. Power Sources 2007. Vol. 174. P. 473–479.
7. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Kaichev V.V. // J. Power Sources. 2007. Vol. 174. P. 735–740.
8. Эйхлер В. В., Лукашенко А. И., Макуха В. К., Косова Н. В. // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, №2. С. 135–138.
9. Stoyanova R., Zhecheva E., Friebel C. // J. Phys. Chem. Solids. 1993. Vol. 54. P. 9–13.
10. Shin Y.-J., Choi W.-J., Hong Y.-S., Yoon S., Ryu K. S., Chang S. H. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 515–521.
11. Kuiper P., Kruizinga G., Ghijsen J., Sawatzky G. A. // Phys. Rev. Lett. 1989. Vol. 62. №. 2. P.221–224.
12. Nitta Y., Okamura K., Haraguchi K., Kobayashi S., Ohta A. // J. Power Sources. 1995. Vol. 54. P. 511–515.
13. Greedan J.E., Raju N.P., Davidson I. J. // J. Solid State Chem. 1997. Vol. 128. P. 209–214.
14. Bos J.W.G., Hertz J.T., Morosan E., Cava R.J. // J. of Solid State Chemistry. 2007. Vol. 180. P. 3211–3217.
15. Kim J.-M., Chung H.-T. // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 49. P. 3573–3580.
16. Stoyanova R., Zhecheva E., Angelov S. // Solid State Ionics. 1993. Vol. 59. P.17–24.
17. Альтиуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
18. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов: В 2 т. М.: Мир. 1972. Т. 1. 651с.
19. Карлин П. Магнетохимия. М.: Мир. 1989. 399 с.