

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ІМПЕДАНСНА СПЕКТРОСКОПІЯ

### ДЖЕРЕЛ СТРУМУ $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$

З. Д. Ковалюк, І. В. Мінтянський, П. І. Савицький

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України,  
Чернівці, Україна,*

Надійшла до редакції 25.05.2015

Методом імпедансної спектроскопії досліджено систему  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma$ -бутиролактон/ $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ . Для різних стадій розряду дискових елементів «2325» представлені результати вимірювання кривих Найквіста. Зі спектру рентгенівської дифракції катодного матеріалу після повного розряду встановлено, що кінцевими продуктами реакції є металічні фази Bi, Cu та сульфід літію  $\text{Li}_2\text{S}$ . Проведено моделювання імпедансних спектрів на основі різних еквівалентних схем та оцінена їх прийнятність. Встановлено, що крім активного опору та елемента Варбурга, оптимальна схема системи включає два або три паралельні  $RQ$ -кола. Визначені параметри окремих елементів схем, знайдені коефіцієнти, які характеризують електродні реакції та інтерфейси.

**Ключові слова:** мідно-вісмутувий сульфід, імпеданс, рентгенівська дифракція, розряд.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### ИСТОЧНИКОВ ТОКА $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$

З. Д. Ковалюк, И. В. Минтянский, П. И. Савицкий

Методом импедансной спектроскопии исследовано систему  $\text{Li}/\text{LiBF}_4 + \gamma$ -бутиролактон/ $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ . Для различных стадий разряда дисковых элементов «2325» представлены результаты измерения кривых Найквиста. Из спектра рентгеновской дифракции катодного материала после полного разряда установлено, что конечными продуктами реакции являются металлические фазы Bi, Cu и сульфид лития  $\text{Li}_2\text{S}$ . Проведено моделирование импедансных спектров на основе различных эквивалентных схем и оценена их приемлемость. Установлено, что кроме активного сопротивления и элемента Варбурга, оптимальная схема системы содержит две или три параллельных  $RQ$ -цепи. Определены параметры отдельных элементов схем, найдены коэффициенты, характеризующие электродные реакции и интерфейсы.

**Ключевые слова:** медно-висмутувий сульфид, імпеданс, рентгеновська дифракція, розряд.

## ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

### OF $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ POWER SOURCES

Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyanskii, P. I. Savitskii

By using the impedance spectroscopy method the system  $\text{Li}/1\text{M LiBF}_4$  in  $\gamma$ -butyrolactone/ $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  is investigated. Measurements of the Nyquist plots are represented for different stages of discharge for disk-like 2325 batteries. From the  $X$ -ray diffraction spectrum of the cathode material after battery depletion it is established that the final products of the discharge reaction are metal phases of Bi, Cu and lithium sulphide  $\text{Li}_2\text{S}$ . A modeling of the impedance spectra was carried out on the basis of different equivalent circuits and their acceptability is estimated. We have determined that except for the active resistance and Warburg element, an optimum circuit of the system contains two or three parallel  $RQ$ -circuits. The parameters of the circuits' elements are determined and the coefficients describing the electrode reactions and interfaces are found.

**Keywords:** copper-bismuth sulphide, impedance,  $X$ -ray diffraction, discharge.

## ВСТУП

Літієві джерела струму володіють більшою питомою ємністю в порівнянні із електрохімічними системами з водним електролітом і успішно використовуються в портативних електронних пристроях. Попри очевидні переваги, вони мають й істотний

недолік — низькі допустимі струми навантаження. В роботах [1–6] нами встановлено, що перспективними активними катодними речовинами для таких елементів є селенід вісмуту  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , мідно-вісмутіві халькогеніди  $\text{CuBiSe}_2$ ,  $\text{CuBiSeS}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$  та  $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{Se}_{10}$ . Ще одним матеріалом, придатним для таких

застосувань, є Cu<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub>. Не відрізняючись кардинально по вмісту компонент від сполуки Cu<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>S<sub>10</sub>, цей сульфід має більшу густину (7,54 проти 6,39 г/см<sup>3</sup>), а, значить, при інших однакових умовах здатен забезпечити більш високі питомі об'ємні енергетичні параметри літійових елементів.

Метою даної роботи є дослідження експлуатаційних характеристик гальванічної пари Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub>, визначення механізму струмотворчої реакції, а також електронних та іонних властивостей системи з використанням методу електрохімічної імпедансної спектроскопії.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Мідно-вісмутувий сульфід Cu<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub> отримувалася шляхом двоетапного синтезу, який проводили в запаяних кварцових ампулах, вакуумованих до залишкового тиску  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. Спочатку сплавлялися металічні компоненти при температурі 1100 °C упродовж 3–4 годин. Після цього додавалася стехіометрична кількість халькогена і процес повторювали. Так як реакція утворення сполуки відбувається з виділенням тепла, то швидкість нагріву обмежувалася величиною 8–10 град/год. Час витримки при температурі синтезу становив 3 години.

Для отримання дрібнодисперсного порошку ( $d \leq 75$  мкм) синтезований матеріал після механічного подрібнення оброблявся в кульковому млині «Санд». Експерименти проводилися для дискових елементів стандартного типорозміру «2325» (Ø23, h2,5 мм). Катоди для них виготовлялися за порошковою технологією. Дискподібні електроди діаметром 19,5 та висотою 1,15 мм формувалися у спеціальній прес-формі під тиском  $\sim 10^3$  кг/см<sup>2</sup>. При цьому механічна міцність таблеток забезпечувалася введенням в'язучої речовини. Для ефективного використання Cu<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub> та протікання струмотворчої реакції у всьому об'ємі до катодної суміші добавлявся також випаровувач. Після термообробки у вакуумі при температурі 220 °C упродовж двох годин формувалася пориста структура електрода з відносним об'ємом пор близько 20 %. Як електролітну систему використовували 1М розчин тетрафторборату літію LiBF<sub>4</sub> в  $\gamma$ -бутиролактоні, а як

сепаратор — нетканий поліпропілен. Анод в формі диска діаметром 18 мм вирізався зі смуги металічного літію товщиною 0,80 мм. Енергоємність такого від'ємного електрода становить близько 415 мА·год, що забезпечило істотний ( $\geq 50$  мА·год) надлишок літію і тому ємнісні параметри досліджуваних елементів обмежувалися властивостями катодів.

Кристалічна структура активного катодного матеріалу після розряду встановлена із рентгенівських дифрактограм, отриманих в CuK $\alpha$ -випромінюванні за допомогою рентгенівського двокристалічного спектрометра ДРОН-УМ1. Діапазон кутів дифрагованого випромінювання складав  $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$  з кроком сканування  $0,05^\circ$  і експозицією по 5 с в кожній точці. Найвні фази були ідентифіковані порівнянням отриманих спектрів із даними таблиць JCPDS [7].

Спектри електрохімічного імпедансу вимірювали при кімнатній температурі у діапазоні частот  $10^{-2}$ – $10^5$  Гц на імпедансному спектрометрі «Solartron 1255», суміщеному з електрохімічним інтерфейсом «Solartron 1286». Амплітуда прикладеної змінної напруги складала 5 мВ. Охоплюючи широку область частот, такі виміри дозволяють отримати інформацію про кінетику реакції впровадження літію, яка визначається процесами перенесення заряду та дифузії в кристалічній ґратці. Імпедансні спектри моделювалися методом найменших квадратів на основі комплексної нелінійної програми ZsimpWin.

## РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені типові розрядні криві елементів до 1 В при різних струмах. Для з'ясування механізму струмотворчої реакції проведено рентгенодифрактометричні дослідження кристалічної структури катодного матеріалу після повного розряду. Представлений на рис. 2 спектр дозволив ідентифікувати дифракційні відбивання, що відповідають металічним фазам Bi, Cu та сульфиду літію Li<sub>2</sub>S, та запропонувати як механізм струмотворення наступну реакцію диспропорціонування вихідної речовини:



Ще одним підтвердженням цієї реакції є те, що напруга розімкнутого кола майже не

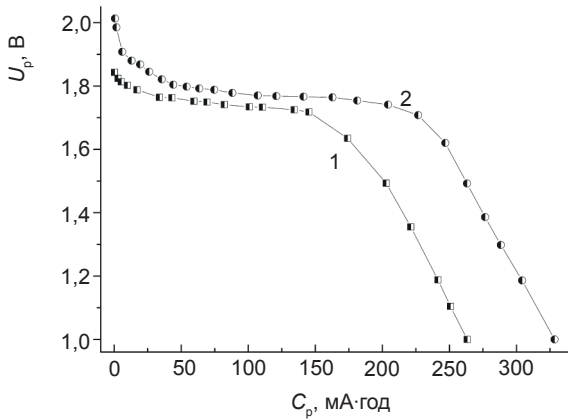


Рис. 1. Розрядні криві елемента  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  при різних струмах: 1 — 1 та 2 — 0,2 мА

змінюється до завершення розряду. З урахуванням ваги активного матеріалу, обчислена за реакцією (1) теоретична ємність досліджуваних елементів становить  $\approx 350$  мА·год, що добре узгоджується з експериментально отриманими значеннями.

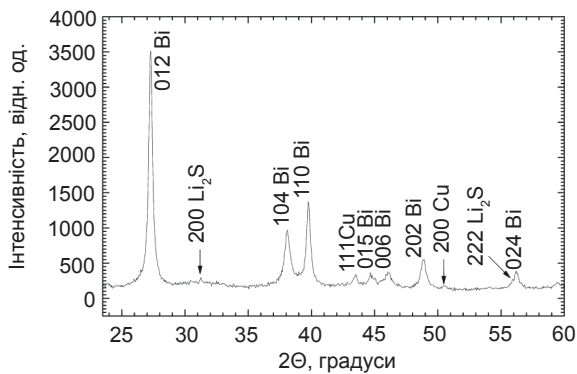


Рис. 2. Дифрактограма катодного матеріалу елемента  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  після повного розряду

На рис. 3 для джерела  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ , врівноваженого на протязі 96 годин, приведено кімнатно-температурні графіки Найквіста для різних стадій розряду. Зауважимо, що вивчення зміни імпедансу з глибиною розряду теж проводилося на стандартних елементах «2325», тобто у двохелектродній схемі. Тому отримані експериментальні спектри точно відображають імпеданс реальних елементів, тобто властивості джерела струму в цілому, але не дозволяють однозначно виділити його анодну та катодну складові. Співставити ж точні фізико-хімічні моделі окремим електродам можна при триелектродній конфігурації експерименту. Але для батарей з літєвим анодом виміри в такій схемі мають здебільшого наукове значення, бо не точно

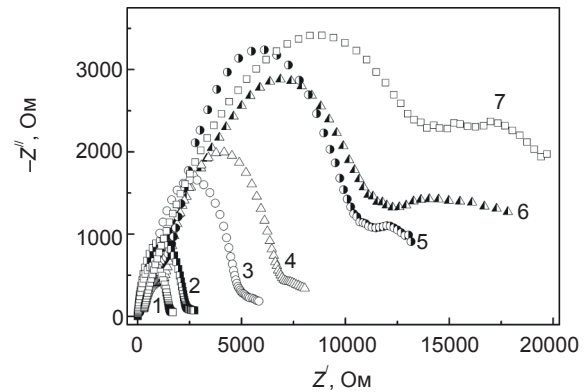


Рис. 3. Зміна графіків Найквіста системи  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  з глибиною розряду: 1 — 20, 2 — 48, 3 — 95, 4 — 122, 5 — 162, 6 — 260 та 7 — 323 мА·год

відображають процеси в реальному елементі. Зокрема, в триелектродній комірці неістотними є такі зміни в джерелі струму як забруднення електроліту з-за взаємодії зі змінними компонентами катоду, виникнення та зростання його дефіциту на пізніх стадіях розряду тощо.

На початковій стадії розряду графіки імпедансу містять одне велике деформоване півколо у високочастотній області, за яким на завершальному етапі слідує менше півколо в області низьких частот (рис. 3). Виразна дифузійна ділянка, яка характерна для шаруватих сполук впровадження, наприклад  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [2], при найнижчих частотах не спостерігалася. Діаметр першого півкола та загальний імпеданс зростають з глибиною розряду. При моделюванні імпедансних даних були використані дві еквівалентні схеми, які відрізняються тільки однією  $RQ$ -ланкою Войта (рис. 4). Вони включають дві або три паралельні  $RQ$ -комбінації, що послідовно з'єднані між собою. Позначення окремих складових такі:  $R_\Omega$  — омичний опір,  $Q$  — елемент постійної фази,  $W$  — елемент Варбурга,  $R_i$  — опір, що характеризує окрему границю розділу. Використання компоненти  $Q$  замість ємності дозволяє описати деформовану природу півклі. Загальний вираз для адмітансного відгуку  $Q$  (оберненого імпедансу) має вигляд [8]

$$Y_Q = Y_0 \omega^n [\cos(n\pi/2) + j \sin(n\pi/2)], \quad (2)$$

де  $Y_0$  та  $n$  — параметри підгонки,  $\omega = 2\pi f$  — кутова частота змінного зміщення, а  $j = \sqrt{-1}$ . В залежності від величини  $n$

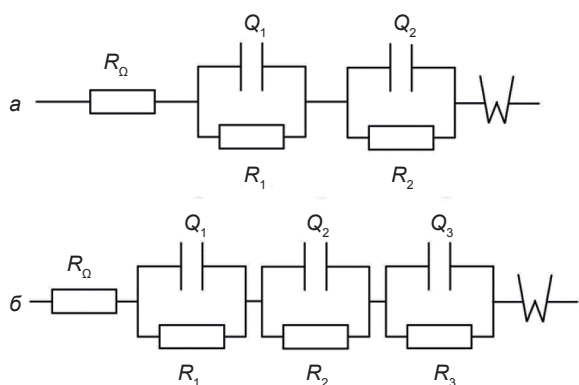


Рис. 4. Еквівалентні схеми для моделювання імпедансних спектрів

елемент  $Q$  відтворює різний відгук: при  $n = 1$  рівняння (2) відображає ємність, при  $n = 0$  — опір величиною  $R = Y_0^{-1}$ , а для  $n = 0,5$  — імпеданс Варбурга. Експериментальні та модельні імпедансні спектри на трьох стадіях розряду приведені на рис. 5, а значення параметрів підгонки — у табл. 1.

Для коректної роздільної оцінки параметрів позитивного та негативного електродів в даній роботі додатково проводилося

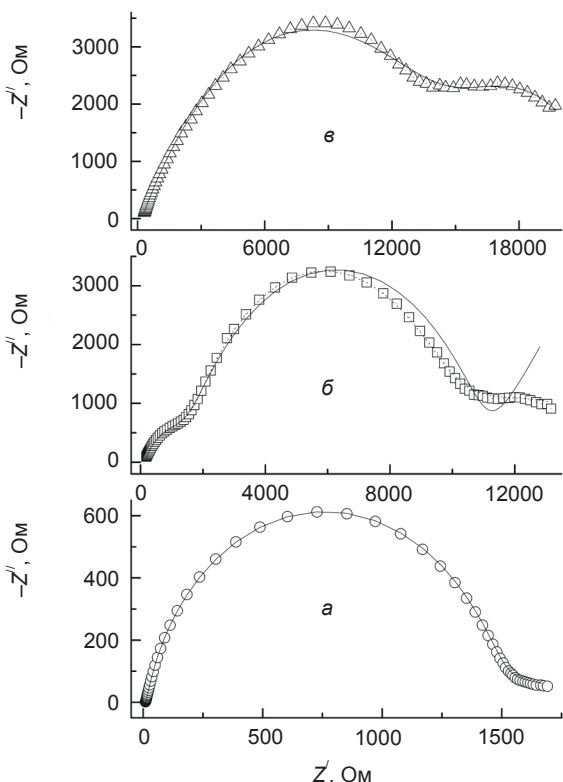


Рис. 5. Експериментальні та теоретичні імпедансні графіки для елемента  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  при різній глибині розряду: *a* — 20, *б* — 162 та *в* — 323 мА·год. Символи — виміряні спектри, суцільні лінії — спектри, розраховані на основі моделі *a* з рис. 4, штрихпунктирна лінія — спектр на основі моделі *б* з рис. 4

вивчення зміни імпедансних спектрів з часом зберігання елементів після завершення чергової стадії розряду. Звичайно, при зберіганні джерел струму пасиваційні плівки утворюються як на катоді, так і аноді, але плівка на металічному  $\text{Li}$  набагато істотніша із-за його високої реакційної здатності. Головною ж обставиною, що дозволяє розділити параметри окремих електродів, є те, що, на відміну від позитивного електрода, поверхня літійового анода весь час оновлюється (очищується) при розряді. Тобто після кожної стадії розряду релаксаційний процес фактично починається з чистої металічної поверхні і тому при зберіганні найбільше змінюється саме та частина імпедансних спектрів, яка пов'язана з літієм.

З часом зберігання після різних стадій розряду зростає діаметр великого високочастотного півкола (рис. 6), в той час як низькочастотне майже не змінюється. Такі тенденції дозволяють припустити, що ліве півколо відповідає імпедансу пасиваційної плівки на поверхні металічного літію, а праве відображає перенесення заряду в катоді. Цей висновок підтверджується й кількісними результатами комп'ютерного моделювання, узагальненими в табл. 2.

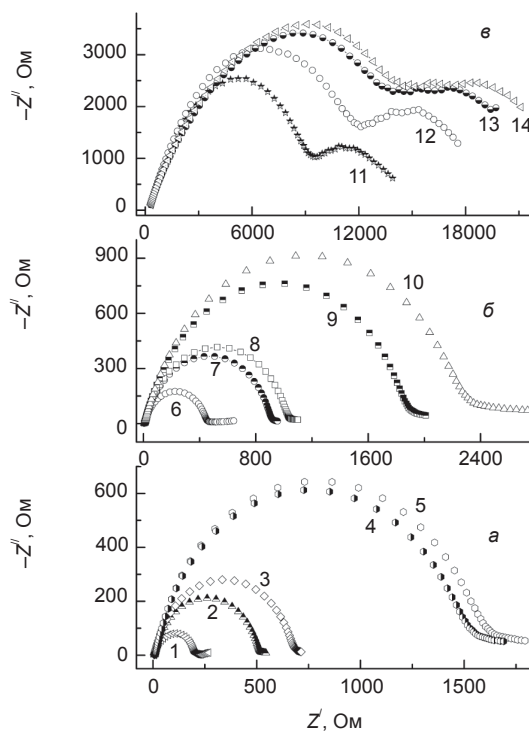


Рис. 6. Зміна спектрів імпедансу елемента  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  після різних стадій розряду (*a* — 20, *б* — 48 та *в* — 323 мА·год) з часом зберігання: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 25, 5 — 28, 6 — 0,5, 7 — 2, 8 — 4, 9 — 24, 10 — 96, 11 — 1, 12 — 6, 13 — 73 та 14 — 77 год

Таблиця 1

Зміна параметрів еквівалентної схеми елемента  $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  з глибиною розряду

$C^p$ , мА·год	$R_{\Omega}$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_3$		$R_3$ , Ом·см <sup>2</sup>
		$Y_0^1$ , с <sup>n<sub>1</sub></sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n_1$		$Y_0^2$ , с <sup>n<sub>2</sub></sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n_2$		$Y_0^3$ , с <sup>n<sub>3</sub></sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n_3$	
20	26,43	$6,291 \times 10^{-6}$	0,8848	4259	0,00175	0,3857	1136	–	–	–
48	15,31	$5,823 \times 10^{-6}$	0,856	6501	$1,04 \times 10^{-3}$	0,402	2074	–	–	–
95	161,0	$3,345 \times 10^{-6}$	0,819	12744	0,00049	0,5996	3338	$2,368 \times 10^{-6}$	0,5664	1218
122	388,3	$2,45 \times 10^{-6}$	0,847	$1,328 \times 10^4$	0,0001218	0,253	$1,24 \times 10^4$	$3,615 \times 10^{-7}$	0,7228	2508
162	261,1	$1,272 \times 10^{-6}$	0,8473	$2,101 \times 10^4$	$6,984 \times 10^{-5}$	0,3001	$2,597 \times 10^4$	$3,745 \times 10^{-7}$	0,724	3246
323	590,8	$2,427 \times 10^{-6}$	0,5053	$4,495 \times 10^4$	$1,389 \times 10^{-4}$	0,6045	$2,069 \times 10^4$	–	–	–

**Зміна параметрів еквівалентної схеми елемента Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>6</sub>S<sub>11</sub> при релаксації  
після різних стадій розряду**

C <sub>p</sub> , мА·год	Час релак- сації, год	R <sub>Ω</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	Q <sub>1</sub>		R <sub>1</sub> , Ом·см <sup>2</sup>	Q <sub>2</sub>		R <sub>2</sub> , Ом·см <sup>2</sup>
			Y <sub>0</sub> <sup>1</sup> , с <sup>n<sub>1</sub></sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	n <sub>1</sub>		Y <sub>0</sub> <sup>2</sup> , с <sup>n<sub>2</sub></sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	n <sub>2</sub>	
20	1	16,41	8,144 × 10 <sup>-6</sup>	0,901	538	7,71 × 10 <sup>-3</sup>	0,246	487,2
	3	15,07	7,526 × 10 <sup>-6</sup>	0,891	1459	7,67 × 10 <sup>-3</sup>	0,248	287,7
	5	15,31	7,271 × 10 <sup>-6</sup>	0,888	1944	6,40 × 10 <sup>-3</sup>	0,265	364,3
	25	28,69	6,29 × 10 <sup>-6</sup>	0,886	4465	1,56 × 10 <sup>-3</sup>	0,398	1220
	28	26,45	6,286 × 10 <sup>-6</sup>	0,885	4254	1,72 × 10 <sup>-3</sup>	0,388	1149
48	0,5	13,59	6,445 × 10 <sup>-6</sup>	0,879	1199	2,31 × 10 <sup>-3</sup>	0,330	112,9
	2	13,58	6,346 × 10 <sup>-6</sup>	0,864	2631	2,08 × 10 <sup>-3</sup>	0,336	130,6
	4	12,97	6,324 × 10 <sup>-6</sup>	0,862	2975	2,84 × 10 <sup>-3</sup>	0,307	239,8
	24	15,07	6,048 × 10 <sup>-6</sup>	0,856	5471	1,60 × 10 <sup>-3</sup>	0,366	307,2
	96	15,31	5,823 × 10 <sup>-6</sup>	0,856	6501	1,04 × 10 <sup>-3</sup>	0,402	2074
323	1	726	9,932 × 10 <sup>-7</sup>	0,590	2,93 × 10 <sup>4</sup>	1,63 × 10 <sup>-4</sup>	0,766	1,10 × 10 <sup>4</sup>
	6	715,7	1,104 × 10 <sup>-6</sup>	0,580	3,74 × 10 <sup>4</sup>	1,20 × 10 <sup>-4</sup>	0,733	1,43 × 10 <sup>4</sup>
	73	601,2	2,406 × 10 <sup>-6</sup>	0,505	4,80 × 10 <sup>4</sup>	1,49 × 10 <sup>-4</sup>	0,676	2,01 × 10 <sup>4</sup>
	77	591,2	2,426 × 10 <sup>-6</sup>	0,506	4,48 × 10 <sup>4</sup>	1,36 × 10 <sup>-4</sup>	0,593	2,13 × 10 <sup>4</sup>

Виходячи з проведених модельних обчислень, можна стверджувати, що простіші схеми з двома RQ-ланками повністю відтворюють експеримент на початковій та кінцевій стадіях розряду. При цьому в деталях співпадають не тільки приведені залежності Найквіста, але й Боде- та адмітанс-графіки. Отримана для χ<sup>2</sup>-функції при модульному ваговому факторі величина у 10<sup>-5</sup>–10<sup>-4</sup> також вказує на високу точність підгонки. Добитися такого ж результату на проміжній стадії розряду вдається тільки при врахуванні додаткового інтерфейсу (рис. 5б).

Моделювання показало, що величина омичного опору елемента змінюється при розряді від 3,2 до 240 Ом, а значення коефіцієнта дифузії іонів літію — у діапазоні 8,8 × 10<sup>-12</sup>–9,5 × 10<sup>-17</sup> см<sup>2</sup>/с. Для першого півкола показник степеня n<sub>1</sub> незначно змінюється на всіх стадіях розряду, за винятком

завершальної, та має близькі до одиниці значення. Це означає, що структурний елемент Q<sub>1</sub> є майже типовою ємністю. При розряді та зберіганні також незначно змінюється величина Y<sub>0</sub><sup>1</sup>. В той же час відомо, що елемент постійної фази відображає структурні властивості електродів [9–11] і тому значні зміни в структурі катоду, що виникають внаслідок електрохімічної реакції, повинні були б сильно змінити значення n<sub>1</sub> та Y<sub>0</sub><sup>1</sup>. Зокрема, із-за декомпозиції електродного матеріалу ємність (а це майже Y<sub>0</sub><sup>1</sup>) мала б зростати. Тобто результати моделювання також підтвердили, що R<sub>1</sub>Q<sub>1</sub>-ланку слід пов'язати не з катодом, а імпедансом поверхневої плівки на літійовому електроді. При розряді та зберіганні вона мала б потовщуватися, що й засвідчило зростання параметра R<sub>1</sub>.

Імпеданс зарядопереносу на початковій стадії ледве помітний, але значно зростає з глибиною розряду, як це показують зміни

параметрів  $R_2$  та  $Q_2$ . Та обставина, що необхідність урахування третього  $R_3Q_3$ -кола виникає тільки на проміжних стадіях розряду, дозволяє припустити, що воно відображає інтерфейс між зовнішньою та внутрішньою (ще непрореагованою) областями часток активної катодної речовини. В ході хімічної реакції заміщення катод все більше перетворюється в розупорядковану масу, реакційна зона рухається від поверхні в глибину частки. Як наслідок, ця інтерфейсна границя стає менш виразною і не проявляється в кінці розряду.

## ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показали, що мідно-вісмутувий сульфід  $Cu_4Bi_6S_{11}$  є перспективним катодним матеріалом півторавольтових літєвих джерел живлення. Зокрема, розрядна ємність елементів типорозміру «2325» при струмі 0,2 мА перевищує 325 мА·год.

З рентгенографічних даних визначена струмотворча реакція для системи  $Li/Cu_4Bi_6S_{11}$ , продуктами якої є металічні фази  $Bi$ ,  $Cu$  та сульфід літію  $Li_2S$ .

Моделювання імпедансних спектрів показало, що крім активного опору та елемента Варбурга оптимальна схема джерела струму включає два або три паралельні  $RQ$ -кола. Два із них зумовлені процесами на літєвому електроді та катоді, а третє, врахування якого важливе тільки на проміжних стадіях розряду, відображає інтерфейс між зовнішньою та серцевинною областями часток активної катодної речовини.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Минтянский И. В., Ковалюк З. Д., Савицкий П. И. Свойства селенида висмута как катодного материала литиевых источников тока // Электрохимическая энергетика. — 2005. — Т. 5, № 3. — С. 46–57.
2. Минтянский И. В., Ковалюк З. Д., Савицкий П. И., Нетьяга В. В. Импедансно-спектрометрические исследования системы  $Li/Bi_2Se_3<Cu>$  // Электрохимическая энергетика. — 2006. — Т. 6, № 1. — С. 215–221.
3. Пат. 45130 України. Літєвий елемент / А. В. Заслонкін, З. Д. Ковалюк, І. В. Мінтянський, П. І. Савицький, М. М. Смакоус. — 2002. —

- Бюл. № 3.
4. Пат. 77971 України. Літєве джерело струму / А. В. Заслонкін, З. Д. Ковалюк, І. В. Мінтянський, П. І. Савицький, О. В. Дудяк. — 2005. — Бюл. № 11.
5. Пат. 79362 України. Півторавольтовий літєвий елемент / О. В. Дудяк, А. В. Заслонкін, З. Д. Ковалюк, І. В. Мінтянський, П. І. Савицький. — 2006. — Бюл. № 2.
6. Дудяк А. В., Заслонкин А. В., Ковалюк З. Д., Минтянский И. В., Савицкий П. И. Первичные источники тока  $Li/Cu_4Bi_6S_{10}$  // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2009. — № 2. — С. 3–7.
7. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). — Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Fachinformations-Zentrum FIZ, Karlsruhe, 1995.
8. Piao T., Park S. M., Doh C. H., Moon S. I. Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements // J. Electrochem. Soc. — 1999. — Vol. 146, No. 8. — P. 2794–2798.
9. Barsoukov E., Macdonalds J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 596 p.
10. Стойнов Э. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
11. Orazem M. E., Tribollet V. Electrochemical impedance spectroscopy. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2008. — 523 p.

## LITERATURA

1. Mintyanskiy I. V., Kovalyuk Z. D., Savickij P. I. Svoystva selenida vismута kak katodnogo materiala litievyh istochnikov toka // Elektrohimičeskaya energetika. — 2005. — Vol. 5, No. 3. — P. 46–57.
2. Mintyanskiy I. V., Kovalyuk Z. D., Savickij P. I., Netyaga V. V. Impedansno-spektroskopicheskie issledovaniya sistemy  $Li/Bi_2Se_3<Cu>$  // Elektrohimičeskaya energetika. — 2006. — Vol. 6, No. 1. — P. 215–221.
3. Pat. 45130 Ukraini. Litievij element / A. V. Zaslonskin, Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyanskiy, P. I. Savickij, M. M. Smakous. — 2002. — Byul. No. 3.
4. Pat. 77971 Ukraini. Litieve dzherelo strumu / A. V. Zaslonskin, Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyanskiy,

- P. I. Savic'kij, O. V. Dudyak. —2005. — Byul. No. 11.
5. Pat. 79362 Ukraïni. Pivtoravol'tovij litievij element / O. V. Dudyak, A. V. Zaslونkin, Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyans'kij, P. I. Savic'kij. — 2006. — Byul. No. 2.
6. Dudyak A. V., Zaslونkin A. V., Kovalyuk Z. D., Mintyanskij I. V., Savickij P. I. Pervichnye istochniki toka  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$  // Tehnologiya i konstruirovaniye v elektronnoj apparature. — 2009. — No. 2. — P. 3–7.
7. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). — Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Fachinformations-Zentrum FIZ, Karlsruhe, 1995.
8. Piao T., Park S. M., Doh C. H., Moon S. I. Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements // J. Electrochem. Soc. — 1999. — Vol. 146, No. 8. — P. 2794–2798.
9. Barsoukov E., Macdonalds J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 596 p.
10. Stojnov E. B., Grafov B. M., Savvova-Stojnova B. S., Elkin V. V. Elektrohimičeskij impedans. — M.: Nauka, 1991. — 336 p.
11. Orazem M. E., Tribollet B. Electrochemical impedance spectroscopy. — Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2008. — 523 p.