

MEDIDAS DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE ÍONS Li^+ EM ELETRODOS DE FILMES FINOS AMORFOS DE ÓXIDOS DE W, Mo E W-Mo

P.R. Catarini^{1*}; J. Scarminio¹; A. Urbano¹; A. Lourenço²

¹ Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, C.P. 6001, 86.051-990, Londrina, PR

² Universidade Estadual de Campinas, IFGW, 13.083-970, Campinas, SP

Recebido: 10 de julho, 2008; Revisado: 12 de setembro, 2008

Palavras-chave: coeficiente de difusão, técnica GITT, óxidos de W, Mo e W-Mo.

RESUMO

São apresentados e discutidos os resultados de medidas do coeficiente de difusão de íons Li^+ em eletrodos de filmes finos dos óxidos de tungstênio e molibdênio e do óxido misto tungstênio-molibdênio. As medidas foram realizadas pela técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT). Observou-se uma dependência do coeficiente de difusão com a quantidade de carga inserida nos eletrodos. No processo de inserção iônica verificou-se uma sinergia entre os valores do coeficiente de difusão dos três eletrodos, com o eletrodo de óxido misto apresentando valores intermediários entre os obtidos para os dois outros óxidos. O mesmo efeito de sinergia foi observado para as capacidades de carga dos eletrodos. Os maiores coeficientes de difusão iônica foram obtidos para o filme de óxido de tungstênio, entre $1,7 \cdot 10^{-10}$ e $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, durante o processo inserção das cargas e os menores coeficientes, entre $1,9 \cdot 10^{-11}$ e $5,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, foram obtidos no processo extração dos íons do eletrodo de óxido de molibdênio.

ABSTRACT

In this work the results of the diffusion coefficient measurements of Li^+ ions in thin film electrodes of tungsten and molybdenum oxides and of a mixed tungsten-molybdenum oxide are presented and discussed. The measurements were performed by the galvanostatic intermittent titration technique (GITT). A dependence between the diffusion coefficient with the amount of charge inserted in the electrodes was observed. In the process of ionic insertion a synergic effect was verified between the values of the diffusion coefficient of the three electrodes, with the mixed oxide electrode presenting an intermediate value between the values obtained for the two other oxides. The same synergic effect was observed for the electrode charge capacities. The highest ionic diffusion coefficients were obtained for the tungsten oxide film, between $1,7 \cdot 10^{-10}$ and $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, during the insertion process. The smallest coefficients, between $1,9 \cdot 10^{-11}$ and $5,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, were obtained in the ionic extraction process for the molybdenum oxide electrode.

1. INTRODUÇÃO

Óxidos de metais de transição e seus compostos, entre os quais os óxidos de W e Mo, são condutores mistos, eletrônico e iônico, para o transporte de cátions de pequenos raios atômicos como H^+ e Li^+ [1]. Esta propriedade é explorada em aplicações como eletrodos de sistemas eletroquímicos, com as reações de oxidação e redução ocorrendo no interior do eletrodo e não em sua superfície. Particularmente, estes óxidos são usados como eletrodos de baterias e microbaterias recarregáveis (onde os eletrodos são filmes finos), dos tipos Ni-hidreto metálico e íon-lítio [1] e também em dispositivos eletrocromáticos [2].

Em dispositivos eletroquímicos com eletrodos deste tipo, o transporte dos elétrons e dos contra-íons, H^+ ou Li^+ , pelo interior do eletrodo ocorre por difusão dos dois tipos de portadores.

Tem sido mostrado que o coeficiente de difusão dos cátions H^+ e Li^+ pode ser alterado nestes eletrodos pela dopagem do óxido com íons metálicos ou pela mistura com outros óxidos, formando óxidos mistos. Filmes eletrodepositados de óxido de Mo mostram uma dependência do coeficiente de difusão de H^+ com os dopantes Co, Cr, Fe, Ni e W [3]. Estudos do coeficiente de difusão de íons Li^+ têm sido realizados em filmes do óxido misto Mo-V [4]. Medidas da cinética de transporte de íons Li^+ em filmes mistos de $(\text{V}_2\text{O}_5)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ mostram que o coeficiente de difusão destes íons decresce à medida que a concentração de TiO_2 aumenta [5]. Filmes de óxidos mistos Ti-Ce preparados por sol-gel mostram que o coeficiente de difusão de íons Li^+ depende da concentração relativa dos óxidos [6].

Embora sejam encontrados diversos estudos sobre o coeficiente de difusão em filmes de óxidos de W e Mo [7, 8, 9], surpreendentemente para o filme do óxido misto W-Mo os trabalhos concentram-se nas propriedades eletroquímicas, estruturais e ópticas deste eletrodo [10], sendo poucos os estudos sobre as propriedades do transporte iônico neste óxido misto, e em especial, as medidas do coeficiente de difusão de Li^+ . A mistura destes óxidos é de interesse particular, pois o óxido de Mo tem uma estrutura bidimensional tipo camada, enquanto que o óxido de W apresenta uma estrutura tridimensional.

* prcsilva@uel.br

Mostramos neste trabalho os resultados de um estudo sobre o coeficiente de difusão de íons Li^+ em eletrodos de filmes de óxidos de W, Mo e do óxido misto W-Mo, depositados por *sputtering* e *co-sputtering* reativo, a partir de alvos isolados de Mo e W. O coeficiente de difusão foi medido pela técnica de titulação galvanostática intermitente (GITT) em função da quantidade da carga iônica inserida nos eletrodos. Observou-se um efeito de sinergia nas capacidades de carga e nos coeficientes de difusão no processo de intercalação iônica nos três óxidos.

2. EXPERIMENTAL

Os filmes dos óxidos de W, Mo e W-Mo foram depositados por *sputtering* reativo em um sistema de deposição Balzers, modelo BAE 250, tendo como alvos discos metálicos de W e Mo. Na deposição dos filmes do óxido de W o eletrodo deste alvo foi alimentado por um gerador de rádio frequência RFX-600 acoplado a um casador de impedância ATX-600. Na deposição dos filmes de óxido de Mo foi usada uma fonte DC, modelo MDX 500. Os filmes mistos do óxido de W-Mo foram obtidos por *co-sputtering* dos alvos dos dois metais, operando de forma independente entre si, para fornecer uma composição nominal de 50% de cada óxido. Para isto, as potências das fontes foram previamente ajustadas de forma a produzir, individualmente, a mesma taxa de deposição para cada óxido. As deposições foram realizadas sob um fluxo constante de 4,5 sccm de oxigênio e 45,0 sccm de argônio e contínuo bombeamento da câmara de deposição. A pressão da câmara antes da deposição foi de 4.10^{-6} mbar e igual a $6,75.10^{-3}$ mbar durante a deposição. Como substratos foram usados lâminas de vidros recobertas com um filme condutor transparente de ITO.

As intercalações e deintercalações eletroquímicas de Li^+ foram realizadas por meio de um potenciostato/galvanostato (VoltaLab10, Radiometer Analytical), operado por um microcomputador. Foi utilizada uma cela eletroquímica de vidro, de três eletrodos, sendo os filmes dos óxidos o eletrodo de trabalho, e dois fios de lítio metálico os eletrodos auxiliar e referência. O eletrólito utilizado foi uma solução de perclorato de lítio (LiClO_4), dissolvido em carbonato de propileno (PC) a 1,0 mol/L.

O coeficiente de difusão de Li^+ nos eletrodos de óxidos foi medido pela técnica GITT, detalhadamente descrita em trabalhos anteriores [11]. Antes da aplicação dos pulsos de corrente para a determinação do coeficiente de difusão, foram realizadas cerca de cinco conjuntos de voltametria cíclica (VC) em cada amostra, com o potencial catódico decrescendo progressivamente em incrementos de 200 mV a partir do potencial de equilíbrio, cobrindo no total um intervalo de 1,0 V, a uma taxa de varredura de 10 mV/s. Cada conjunto de VC era composta de cinco ciclos. Na técnica GITT, foram aplicados pulsos de corrente de 50 μA , com duração de 10 s e tempo de relaxação de 30 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra os voltamogramas dos eletrodos dos três óxidos, para varreduras em um intervalo de 1,0 V. Não se observam picos anódicos e catódicos em nenhuma das VC's, indicando então óxidos com estruturas amorfas. Embora não seja mostrada, há uma boa reprodutibilidade dos voltamogramas sob as ciclagens. Verifica-se claramente um efeito de sinergia entre as VC's dos três óxidos, com o voltamograma do óxido misto $(\text{W-Mo})\text{O}_x$ sendo uma composição dos voltamogramas dos óxidos isolados de W e de Mo. Este mesmo comportamento tem sido observado para eletrodos de óxido misto de W-V, depositados por sol-gel [12], embora em filmes amorfos e cristalinos de óxidos de W e Mo depositados por CVD, o óxido misto apresenta voltamogramas que não podem ser descritos como uma composição dos voltamogramas dos óxidos isolados [13].

Os voltamogramas da Fig. 1 mostram também que todos os filmes se comportam como eletrodos reversíveis para a intercalação e deintercalação do íon Li^+ , porém com diferentes capacidades de carga. A Tabela 1 mostra a densidade de carga inserida no semi-ciclo catódico e retirada no semi-ciclo anódico, para cada eletrodo. Verifica-se que a maior capacidade é apresentada pelo eletrodo do óxido W (7,49 mC/cm^2), seguida pelo eletrodo do óxido misto (5,70 mC/cm^2) e do óxido de Mo (4,41 mC/cm^2), indicando um efeito sinérgico na capacidade de carga, entre os três eletrodos.

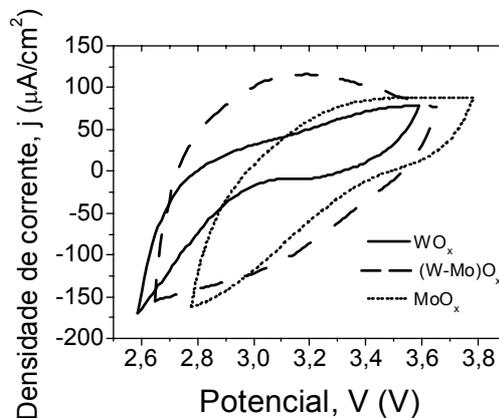


Figura 1 - Voltamogramas dos eletrodos de filmes de óxidos de W, Mo e do óxido misto W-Mo, obtidos à taxa de 10 mV/s, em um intervalo de 1,0 V. Eletrólito: LiClO_4/PC , 1,0 mol/L.

Tabela 1 - Densidade de carga inserida e extraída nos semi-ciclos das voltametrias cíclicas mostradas na Figura 1.

Filme	semi-ciclo	
	catódico mC/cm^2	anódico mC/cm^2
Óxido de W	7,54	7,43
Óxido de W-Mo	5,90	5,49
Óxido de Mo	4,54	4,29

Há uma pequena perda líquida de carga nos três eletrodos após o ciclo voltamétrico já que a quantidade de carga extraída no ciclo anódico é menor que a quantidade inserida no catódico, indicando que íons Li^+ ficaram permanentemente ligados na estrutura dos óxidos, resultado este frequentemente observado em vários outros óxidos de intercalação.

A técnica GITT utilizada para medir o coeficiente de difusão em eletrodos de intercalação foi proposta por Weppner e Huggins em 1977 [14,15]. Ela consiste no registro dos potenciais transiente e de relaxamento, resultantes, respectivamente, de pulsos curtos de corrente no eletrodo, seguido de um longo tempo com a cela em circuito aberto até seu equilíbrio. Mostra-se que o coeficiente de difusão pode então ser obtido por:

$$D = \frac{4I^2L^2}{\pi} \left[\frac{dV^e}{dQ} \middle/ \frac{dV}{d\sqrt{t}} \right]^2 \quad \tau \ll \frac{L^2}{D} \quad (1)$$

onde: I é a corrente aplicada no pulso, L é a espessura do filme, V^e o potencial de equilíbrio da cela em circuito aberto, Q a carga acumulativa inserida no filme pelos pulsos de corrente, $V(t)$ o potencial da cela no tempo t de aplicação do pulso e τ a duração da aplicação do pulso [11].

Na Figura 2a são mostradas as curvas de titulação dos eletrodos, obtidas dos experimentos de GITT, definidas como o potencial de equilíbrio do eletrodo em função da quantidade de carga nele inserida. Observa-se claramente que o potencial diminui à medida que aumenta a quantidade de íons Li^+ inseridos nos eletrodos. As curvas são monotônicas, sem nenhum degrau, indicando que o processo de inserção de Li nos óxidos não gera transições de fase no óxido. A derivada destas curvas corresponde ao numerador da expressão (1). A Figura 2b mostra a dependência do potencial do eletrodo durante a aplicação do pulso de corrente (potencial transiente), em função da raiz quadrada do tempo de aplicação do pulso. São mostrados os potenciais apenas para os pulsos 1, 6, 12 e 20 para cada eletrodo, indicados pelos números acima de cada curva, gerados no processo de inserção de carga. A derivada na região linear da curva, a constante k na figura, dá o valor do denominador da expressão (1).

Os pontos experimentais das curvas de titulação foram ajustados por uma expressão matemática que considera, além da equação de Nernst para o potencial de equilíbrio de uma cela eletroquímica, também a interação entre os íons Li^+ presentes no interior do filme [16,17]:

$$V^e = P1 + P2.Q + P3. \ln \frac{Q}{1-Q} \quad (2)$$

onde: $P1$, $P2$ e $P3$ são constantes a serem determinadas no ajuste matemático. Na tabela 2 são mostrados os valores destas constantes para as curvas de titulação da Fig. 2a.

Tabela 2 - Constantes $P1$, $P2$ e $P3$ obtidas dos ajustes aos dados experimentais da curva de titulação da Figura 2a, pela equação (2).

Filme		P1	P2	P3
WO _x	interc.	2,41	-30,41	-0,1036
	deinterc.	2,51	-38,63	-0,1021
(W-Mo)O _x	interc.	2,96	-30,50	-0,0406
	deinterc.	3,52	-55,10	0,0245
MoO _x	interc.	2,65	-39,90	-0,1020
	deinterc.	4,84	-88,60	0,2230

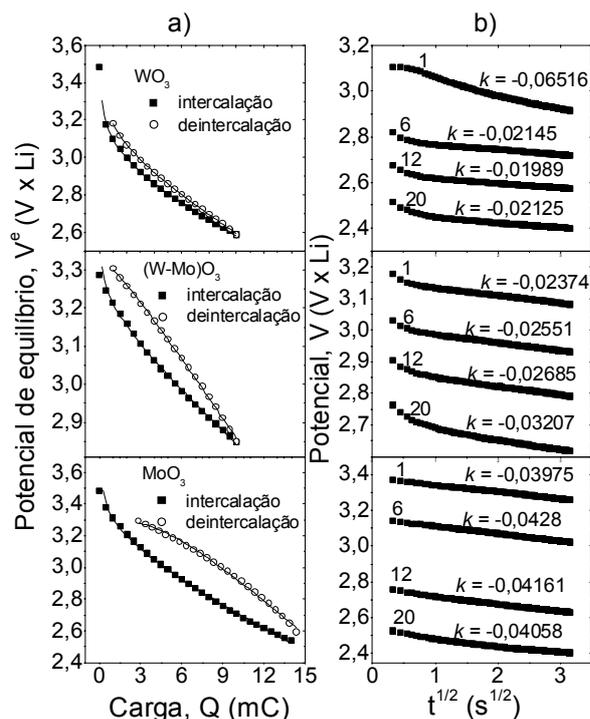


Figura 2 - a) Curvas de titulação V^e vs. Q : pontos - dados experimentais, linha - ajuste matemático pela equação (2); b) Potencial do eletrodo em função de $t^{1/2}$ durante a aplicação do pulso de corrente na intercalação

As equações (1) e (2) permitem calcular o valor do coeficiente de difusão D para cada pulso de corrente, mostrando então a dependência de D com a quantidade de carga acumulada no interior do filme, tanto no processo de intercalação, quanto no de deintercalação das cargas. O resultado é mostrado na Figura 3 para os três eletrodos estudados.

Verifica-se que na intercalação D decresce nos três eletrodos com o aumento da carga inserida, de modo acentuado no início da inserção e para um valor de equilíbrio à medida que mais cargas são inseridas no filme. O filme de óxido de W apresentou os maiores valores de D em função da carga inserida (entre $3,4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $8,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$), enquanto que os menores coeficientes de difusão foram observados para o filme de óxido de Mo (entre $5,3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $2,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$). O coeficiente de difusão dos íons Li^+ no eletrodo do óxido misto de W-Mo mostrou valores intermediários entre os valores de D do óxido de W e os do óxido de Mo, em toda extensão da carga intercalada, variando entre $7,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $3,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. Um efeito de sinergia é en-

tão também observado para o coeficiente de difusão destes três óxidos.

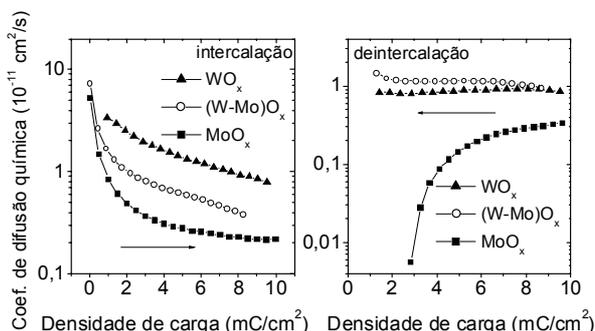


Figura 3 - Dependência do coeficiente de difusão com a carga inserida nos eletrodos de filmes dos óxidos de W, Mo e do óxido misto W-Mo, nas cinéticas de intercalação e deintercalação.

A diminuição monotônica do coeficiente de difusão dos íons Li^+ com o aumento da quantidade de carga inserida é bem relatada na literatura para eletrodos de intercalação e apenas reflete as soluções da equação de difusão (1), quando a condição de contorno inicial - a concentração de íons lítio no interior do filme no tempo $t = 0$ - varia após a aplicação de cada pulso de corrente [11]. Por outro lado, as diferentes curvas da Fig. 3 mostram o efeito do meio - o arranjo estrutural de cada óxido - e possivelmente outros efeitos, na cinética do transporte iônico.

Na deintercalação, o coeficiente de difusão dos filmes também varia com a carga, porém de modo distinto do observado na intercalação, Fig. 3. Para o eletrodo de óxido de Mo o valor de D diminui à medida que aumenta a quantidade de carga retirada do filme, variando entre 4.10^{-12} cm^2/s a $5.4.10^{-14}$ cm^2/s . Todavia, para os eletrodos dos óxidos de W e do óxido misto W-Mo o coeficiente de difusão se manteve aproximadamente constante na deintercalação, em torno de 1.10^{-11} cm^2/s . Esperava-se para estes eletrodos uma curva semelhante à obtida para o eletrodo de óxido de Mo, ou seja, um decréscimo monotônico de D com a diminuição da quantidade de carga presente no interior do filme, já que a concentração dos íons Li^+ na interface eletrodo-eletrólito é sempre maior que no interior do eletrodo. Nota-se pela Fig. 3 que para o óxido de Mo a cinética de difusão é um processo claramente não simétrico que depende do sentido do transporte do íon Li^+ , já que D decresce de 10^{-10} cm^2/s para cerca de 10^{-12} cm^2/s na intercalação e deste valor para 10^{-14} cm^2/s na deintercalação.

Na literatura há uma grande quantidade de medidas do coeficiente de difusão de íons Li^+ em eletrodos de filmes de óxido de tungstênio. Entre elas podemos citar as medidas de D apresentadas na referência [11] e nos artigos citados neste trabalho. De uma maneira geral os valores de D variam entre 10^{-9} e 10^{-11} cm^2/s com o aumento da concentração de Li^+ intercalado em Li_xWO_3 ($x < 0,5$) e entre 10^{-10} e 10^{-12} cm^2/s no processo de deintercalação. Os valores de D são fortemente dependentes das técnicas e condições de preparação do filme, mas em eletrodos amorfos sempre variam monotonicamente com a concentração de Li^+ , com a curva de D em

função de x semelhante à mostrada na Fig. 3. Em eletrodos cristalinos se verifica uma clara dependência de D com as fases estruturais do óxido, que mostra uma curva com picos nas composições x onde ocorrem as transições de fase [18]. Por outro lado, apenas umas poucas medidas são encontradas na literatura sobre o transporte de íons Li^+ em eletrodos de filmes de óxido de Mo. Filmes de MoO_3 depositados pelas técnicas de evaporação *flash* mostraram que com o aumento da concentração de íons intercalados, D varia entre 10^{-11} e 10^{-12} cm^2/s para filmes quase amorfos e entre 10^{-10} e 10^{-11} cm^2/s para filmes policristalinos [19]. Eletrodos de filmes amorfos de óxido de Mo depositados por evaporação por feixe de elétrons mostraram uma pequena variação de D em torno de 10^{-11} cm^2/s , nos processos de intercalação e deintercalação dos íons lítio [20], porém não é mostrada a forma da curva. Para filmes espessos (~ 2 μm) do óxido Mo_4O_{11} obtido por deposição eletrolítica, foram observados valores de D variando entre 10^{-11} e 10^{-12} cm^2/s [21]. Um interessante resultado é mostrado para a intercalação de K^+ em filmes de MoO_3 , onde D diminui de 10^{-8} para 10^{-9} cm^2/s em filmes depositados, respectivamente, à temperatura ambiente e recozidos a 200 $^\circ\text{C}$ e diminui para 10^{-11} cm^2/s se depositados sobre o substrato aquecido a 200 $^\circ\text{C}$ [22]. Vale ressaltar que não encontramos na literatura nenhuma curva mostrando a dependência de D com a carga ou concentração de íons Li^+ em filmes de óxido de Mo amorfos, tanto para a intercalação quanto para a deintercalação.

Na literatura são raros os dados sobre as propriedades de transporte dos íons Li^+ em eletrodos mistos de óxidos de W-Mo, não havendo um estudo sistemático da dependência de D com a quantidade de carga inserida neste tipo de eletrodo. Um estudo em filmes de $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ depositados por CVD mostra apenas o valor do coeficiente de difusão de Li^+ igual a $4,4.10^{-10}$ cm^2/s para o filme como-depositado e igual a $1,4.10^{-11}$ cm^2/s após um tratamento térmico [13]. Assim, os resultados mostrados na Fig. 3 parecem ser originais.

4. CONCLUSÃO

Mostramos neste trabalho os resultados de medidas do coeficiente de difusão, D , de cátions Li^+ em eletrodos de filmes finos amorfos de óxidos de W, Mo e W-Mo, em função da quantidade de carga iônica (ou eletrônica) intercalada e deintercalada nestes eletrodos. As medidas do coeficiente de difusão foram realizadas pela técnica da titulação galvanostática intermitente (GITT).

Os resultados mostram uma significativa diferença entre as cinéticas do transporte iônico de cada eletrodo, tanto na difusão no sentido da interface eletrólito/eletrodo para o interior do eletrodo (intercalação) quanto no sentido inverso (deintercalação). Observou-se que na intercalação o coeficiente de difusão dos três eletrodos decresce com o aumento da carga, sendo que D para o óxido misto W-Mo tem valores intermediários entre os do óxido de W e os do óxido de Mo. Na deintercalação, D decresce à medida que mais cargas são retiradas do eletrodo de óxido de Mo, mas permanece aproximadamente independente da carga para os dois outros eletrodos. As medidas de D obtidas neste trabalho con-

cordam bem com as encontradas na literatura para os eletrodos dos óxidos de W e Mo e parecem ser originais para as do eletrodo do óxido misto W-Mo.

REFERÊNCIAS

1. WINTER, M.; BESENHARD, J.O.; SPAHR, M.E.; NOVÁK, P., *Advanced Materials* 10 (1998) 725.
2. GRANQVIST, C.G. *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
3. MONK, P.M. S.; ALI, T.; PARTRIDGE, R.D., *Solid State Ionics* 80 (1995) 75.
4. POUCHKO, S.V.; IVANOV-SCHITZ, A.K.; KULOVA, T.L.; SKUNDIN A.M.; TUREVSKAYA, E.P., *Solid State Ionics* 151 (2002) 129.
5. BELLENGER, F.; CHEMARIN, C.; DEROO, D.; MAXIMOVITCH, S.; SURCA VUK, A.; OREL, B., *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2263.
6. MATTSSON, M.S.; AZENS, A.; NIKLASSON, G.A.; GRANQVIST, C.G.; PURANS, J., *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 6432.
7. VAN DRIEL, F.; DECKER, F.; SIMONE, F.; PENNISI, A. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 537 (2002) 125.
8. LEE, S.H.; CHEONG, H.M.; TRACY, C.E.; MASCARENHAS, A.; PITTS, R.; JORGENSEN, G.; DEB, S.K., *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3415.
9. GAVANIER, B.; BUTT, N.S.; HUTCHINS, M.; MERCIER, V.; TOPPING, A.J.; OWEN, J.R., *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3251.
10. GESHEVA, K.A.; IVANOVA, T.; HAMELMANN, F., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006) 2532.
11. CATARINI, P.R.; SCARMINIO, J.; URBANO, A.; SCHREINER, W.H.; LOURENÇO, A., *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 25 (2006) 167.
12. OZER, N.; LAMPERT, C.M., *Thin Solid Films* 349 (1999) 205.
13. IVANOVA, T.; GESHEVA, K.A.; POPKIROV, G.; GANCHEV, M.; TZVETKOVA, E., *Materials Science Engineering B* 119 (2005) 232.
14. WEPPNER, W.; HUGGINS, R.A., *Journal of Electrochemical Society* 124 (1977) 1569.
15. LEVI, M.D.; GAMOLSKY, K.; AURBACH, D.; HEIDER, U.; OESTEN, R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 477 (1999) 32.
16. ATLUNG, S.; JACOBSEN, T.J., *Electrochimica Acta* 26 (1981) 1447.
17. REZRAZI, M.; VUILLEMIN, B.; BOHNKE, O., *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991) 2770.
18. MATTSSON, M.S., *Solid State Ionics* 131 (2000) 261.
19. JULIEN, C.; KHELFA, A.; GUESDON, J.P.; GORENSTEIN, A., *Applied Physics A* 59 (1994) 173.
20. HALALAY, I.C.; NAZRI, G.-A.; CHENG, Y.-T.; EESLEY, G.L.; MEYER, M.S., *Journal of Power Sources* 54 (1995) 218.
21. TYSYACHNY, V.P.; SHEMBEL, E.M.; APOSTOLOVA, R.D.; NAGIRNY, V.M.; KYLYVNYK, K.Y., *Journal of Solid State Electrochemistry* 8 (2003) 20.
22. SIVAKUMAR, R.; MANISANKAR, P.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C., *Solar Energy Material and Solar Cells* 90 (2006) 2438.