

І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко

## Струмоутворюючі процеси в літєвих джерелах струму з композиційним катодом $\text{SiO}_2 - \text{C}$

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57,  
Івано-Франківськ, 76018, Україна, [mandzyuk\\_vova@ukr.net](mailto:mandzyuk_vova@ukr.net)

У роботі, використовуючи методи гальваностатичного циклювання, циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії, досліджений процес струмоутворення в літєвому джерелі струму (ЛДС) з композиційним катодом  $\text{SiO}_2 - 22\% \text{C}$ . Встановлено, що при розрядженні джерела в режимі  $C/20$  його питома ємність становить  $1757 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ . У циклах розрядження/зарядження ЛДС відбувається різкий спад питомої ємності (необоротна ємність після першого циклу перевищує  $95\%$ ) внаслідок утворення поверхневого твердотільного шару складу (ПТШ) складу  $\text{LiF}$  та сполуки  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ , в якій літій при зарядженні джерела не окислюється до йонного стану. З’ясовано, що впровадження в катодний матеріал йонів літію до значення  $x = 1,8$  зумовлює зменшення їх коефіцієнта дифузії на 4 порядки ( $D_{\text{Li}} = 2,2 \cdot 10^{-14} \div 2,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{с}$ ).

**Ключові слова:** композит  $\text{SiO}_2 - \text{C}$ , літєве джерело струму, питома ємність, коефіцієнт дифузії.

Стаття поступила до редакції 08.03.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

### Вступ

На сьогоднішній день для енергозабезпечення портативних електронних та електричних пристроїв широко використовуються літєві джерела струму (ЛДС). Порівняно із традиційними гальванічними елементами (нікель-кадмієвими чи нікель-метал-гідридними), ЛДС володіють більшими значеннями густини енергії, робочої напруги, меншим саморозрядом та є надійнішими в експлуатації [1]. Активним електродним матеріалом більшості сучасних ЛДС є графіт, теоретична питома ємність якого становить  $372 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  [1]. Подальший прогрес, пов’язаний із розширенням використання портативних електроприладів в побуті, аерокосмічній та військовій техніці, розвитком електромобілебудування ставить вимогу щодо створення ЛДС із значно вищими енергетичними параметрами. Найбільш перспективним електродним матеріалом для ЛДС є кремній, теоретична питома ємність якого складає  $4200 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  [2-4]. Проте, як показали подальші дослідження, у процесі електрохімічного впровадження / екстракції йонів літію в електродний матеріал на основі кремнію, останній зазнає значних об’ємних змін (об’єм комірки в перерахунку на один атом кремнію для сполуки  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  більш, ніж у 4 рази перевищує об’єм комірки вихідного матеріалу, тобто спостерігається  $400\%$  об’ємне розширення ґратки кремнію), що приводить до розтріскування та руйнування електроду [5, 6]. Для подолання вказаної проблеми зменшували розміри частинок кремнію [7], покращу-

вали електричний контакт між частинками кремнію за рахунок введення струмопровідних добавок (графіту і/або нанорозмірної вуглецевої сажі) в мікро-Si аноди [8], використовували кремнієві нанотрубки [9, 10], нанодротини [11, 12], 3D-пористі частинки кремнію [13, 14]. Інший підхід передбачав застосування композиційних електродних матеріалів, сформованих з неактивної чи активної матриці-“господаря”, в якій дисперговані частинки кремнію. Така матриця діє як амортизатор, що компенсує об’ємні зміни в частинках кремнієвого матеріалу. Використання кремнійвмісних композиційних електродних матеріалів в ЛДС описано у нашій оглядовій роботі [15]. Альтернативними матеріалами, які здатні замінити вуглець у ЛДС, є широко досліджувані в останнє десятиліття оксиди кремнію  $\text{SiO}$  [16],  $\text{SiO}_x$  [17] або оксиди кремнію в поєднанні з іншими матеріалами:  $\text{SiO-Si}$  [18],  $\text{SiO} - \text{метал}$  [19],  $\text{SiO} - \text{C}$  [20-23]. Композиційні електродні матеріали на основі діоксиду кремнію вивчені недостатньо. Нами опубліковані роботи, де теоретично передбачена [24] і експериментально підтверджена можливість інтеркаляції йонів літію в структуру кристалічних [25] і аморфних [26-31] модифікацій кремнезему. У даній роботі ми ставили завдання дослідити процеси струмоутворення в ЛДС з композиційним катодним матеріалом  $\text{SiO}_2 - \text{C}$ , одержаним на основі наночастинок кремнезему і графенових мікрочастинків.

## I. Експеримент

Для одержання катодного композиційного матеріалу  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  використовували пірогенний кремнезем марки ПК-300 (ТУ У 24.1-055-40-209-003: 2010), в якому первинні частинки мають розмір  $\sim 9$  нм. Вуглецеву складову в композиційному матеріалі отримували термолітичним розкладом D-лактози  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ТУ 6-09-2293-77). Спочатку D-лактозу розчиняли в дистильованій воді, а після цього в приготівленій розчин замішували аеродисперсний кремнезем. Масове співвідношення між водою та кремнеземом у суспензії становило 5,7:1. Для руйнування агрегованих частинок кремнезему суспензію з розчищеною D-лактозою опромінювали впродовж  $4 \div 6$  хвилин ультразвуком із частотою  $20 \div 24$  кГц та густиною звукової енергії  $50 \text{ Вт/дм}^3$ .

Після видалення води шляхом упарювання отриману суміш D-лактози і кремнезему прожарювали за температури карамелізації дисахариду ( $220^\circ\text{C}$ ) впродовж 0,5 год. Цим досягалося хімічне прищеплення молекул D-лактози до гідроксильних груп поверхні кремнезему. Карбонізація дисахариду та утворення кремнезем-вуглецевого матеріалу відбувалася за температури  $350^\circ\text{C}$ . Відносна маса вуглецю, що утворюється в результаті піролітичного розкладу D-лактози, становить 40 %. Для збільшення об'єму пор і структурного впорядкування вуглецевої складової композиційний матеріал прожарювали в герметичному керамічному контейнері за температури  $900^\circ\text{C}$  впродовж 0,5 год. Керамічні контейнери у вигляді стаканів із кришками виготовлялися гончарним методом із білої алюмосилікатної глини (м. Слов'янськ, Україна). Герметичність між кришкою і циліндричним контейнером досягалася набивкою азбестової нитки в проміжок між внутрішньою поверхнею бортика кришки і зовнішньою кільцевою смужкою стінки контейнера. Обмежений доступ атмосферного кисню крізь пори керамічного контейнера під час прожарювання композиційного матеріалу сприяв термоокиснюючій активації вуглецевої складової.

Вуглець із D-лактози є електропровідним, оскільки його текстура сформована з пластівчастих графенових кристалітів. Більшість з них містить не більше двох графенових листків. Розмір пластівчастих кристалітів становить 1-5 нм, а їх товщина – 0,4 нм.

Максимальна енергетична спроможність ЛДС досягалася при вмісті в композиційному катоді 22 % вуглецевої складової. У результаті термоокиснюючої активації кремнезем-вуглецевої композиції ( $\text{SiO}_2 - 22\% \text{ C}$ ) формується мезопористий матеріал із об'ємом пор  $0,72 \text{ см}^3/\text{г}$  та питомою поверхнею  $158 \text{ м}^2/\text{г}$ . За об'ємом пор у матеріалі домінують мезопори ( $0,68 \text{ см}^3/\text{г}$ ) з розміром 7,5-27 нм. Питома електропровідність катодного композиційного матеріалу  $\sim 49 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Робочий електрод виготовлявся із суміші досліджуваного активного матеріалу, струмопровідної добавки (ацетиленової сажі) та зв'язуючого

компоненту (PVDF) у співвідношенні відповідно 75% : 15% : 10%. Дані складники механічним способом перемішувалися для отримання однорідної суміші, потім для досягнення пастоподібної консистенції додавався ацетон і отриману пульпу наносили на сепаратор діаметром 19 мм та підпресували. Протиелектрод такого ж діаметру виготовляли із літєвої фольги шляхом її напресовування на струмовідвід. Після висушування у вакуумній шафі впродовж 6 год електроди просочувалися розчином електроліту і проводилася герметизація елемента. Як електроліт використовували одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію ( $\text{LiBF}_4$ ) в  $\gamma$ -бутиролактоні. Усі операції щодо виготовлення ЛДС проводилися в сухому боксі, осушеному  $\text{P}_2\text{O}_5$  та заповненому аргоном. Рівноважний електродний потенціал робочого електроду відносно літєвого електроду становив 3,3 В.

Електрохімічне впровадження йонів літію в катодний матеріал відбувалося в гальваностатичному режимі за густин струмів  $C/250$ ,  $C/200$ ,  $C/50$  та  $C/20$  (для досліджуваного композиту  $1C = 5,64 \text{ мА/г}$ ).

Питома розрядна ємність  $C_n$  ЛДС розраховувалася згідно рівняння:

$$C_n = It/m,$$

де  $I$  – розрядний струм,  $t$  – час розряду,  $m$  – маса композиційного матеріалу.

Потенціодинамічні дослідження ЛДС проводилися з використанням амплітудно-частотного аналізатора Autolab/FRA-2 (Голландія) в діапазоні напруг  $3,3 \div 0,005 \text{ В}$  за температури 298 К. Швидкість сканування становила 0,5 мВ/с.

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні  $10^{-2} - 10^5$  Гц також з використанням амплітудно-частотного аналізатора. Розрахунок параметрів елементів еквівалентних електричних схем (ЕЕС), що моделюють процес електрохімічного впровадження літію в композит  $\text{SiO}_2 - \text{C}$ , здійснювався шляхом мінімізації середньоквадратичного відхилення модуля виміряного імпедансу від модуля імпедансу, розрахованого для запропонованої ЕЕС, в автоматичному режимі за допомогою інсталюваної комп'ютерної програми ZView-2.

X-променевою дифрактограму розрядженого катодного матеріалу записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

## II. Результати експерименту та їх обговорення

Гальваностатичні дослідження ЛДС з  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  катодом засвідчують, що на розрядній кривій  $U = f(C_n)$  при невисоких струмах розряду спостерігається достатньо широке плато в діапазоні напруг  $2,5 \div 1,5 \text{ В}$  (рис. 1, крива 1). При збільшенні струму розряду відбувається не тільки зменшення питомої розрядної ємності ЛДС (табл. 1), але зміщення даного плато в область менших напруг (рис. 1, крива 2). Значення розрядної ємності  $C_n$  на

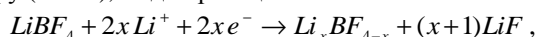
**Таблиця 1**  
Енергетична ємність ЛДС з композиційним катодом  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  при різних густинах струму розрядження

Режим	Питома ємність $C_p$ , мА·год/г
C/250	3272
C/200	2973
C/50	2143
C/20	1757

першому розряді при всіх величинах струмів залишається достатньо високим (табл. 1). Враховуючи те, що для електродних матеріалів на основі вуглецю (C), кремнію (Si) та оксиду кремнію ( $\text{SiO}$ ) основні електрохімічні процеси, що пов'язані із впровадженням йонів літію в їх структуру, відбуваються при потенціалах, нижчих за 1 В відносно літєвого електроду [32, 33], можна припускати, що для досліджуваного композиційного катоду під час першого розряду мають місце необоротні процеси. Дане припущення

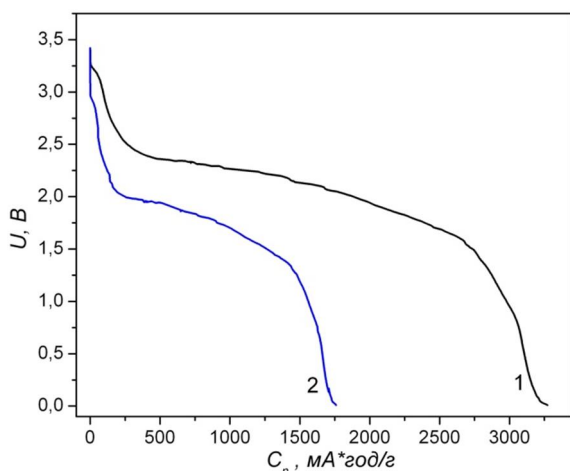
підтверджується заряд-розрядними кривими, приведеними на рис. 2. Згідно цих кривих необоротна ємність після першого циклу заряд-розряду перевищує 95%. Впродовж наступних 4 циклів величина необоротної ємності зменшується і на 5 циклі досягає значення 28%, а величина зарядної ємності впродовж цих циклів перевищує 60 мА·год/г.

Існування значної необоротної ємності на першому циклі заряд-розряду підтверджується також результатами потенціодинамічних досліджень (рис. 3). Як видно з цього рисунка, перший розряд ЛДС супроводжується значною втратою зворотної питомої ємності. В деякій мірі це явище зумовлене утворенням на поверхні частинок катодного матеріалу пасивуючого поверхневого твердотілого шару (ПТШ), згідно реакції:

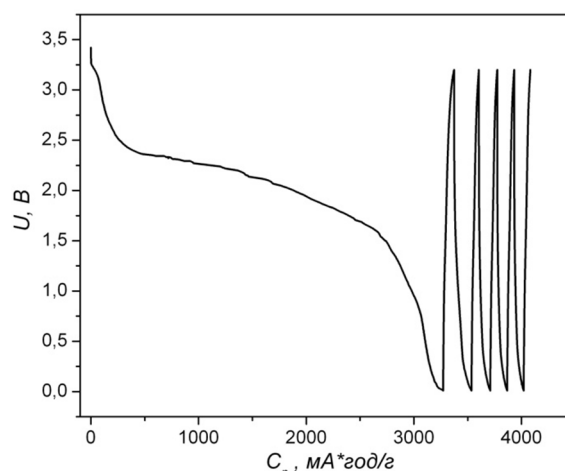


що підтверджується результатами X-променевого дифракційного аналізу (рис. 4).

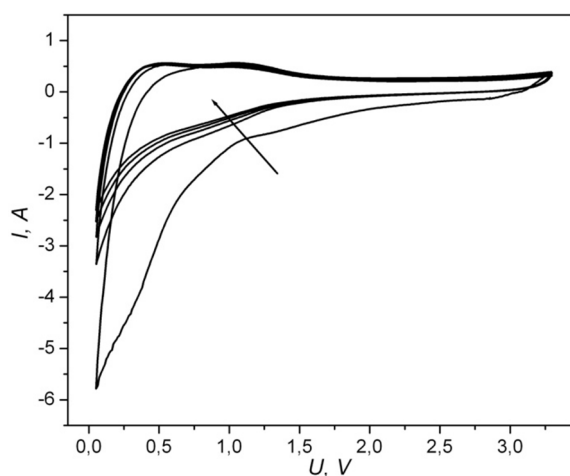
Впродовж наступних циклів розряду його величина різко зменшується: в діапазоні напруг



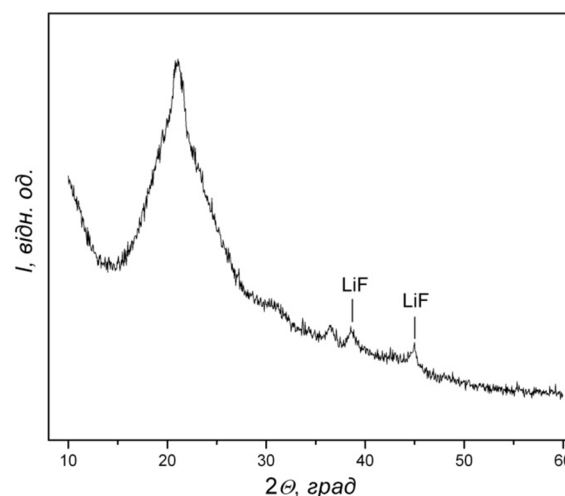
**Рис. 1.** Розрядження ЛДС із  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  катодом в режимі C/250 (1) і C/20 (2).



**Рис. 2.** Заряд-розрядні криві ЛДС із  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  катодом (режим C/250).

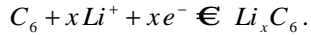
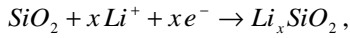


**Рис. 3.** Циклічні вольтамперограми ЛДС із  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  катодом (стрілка вказує напрям зростання номера циклу).



**Рис. 4.** X-променева дифрактограма композиційного катоду  $\text{SiO}_2 - \text{C}$  після першого розрядження.

3,3 ÷ 1,6 В кількість перенесеного заряду залишається незмінною, а при 1,6 ÷ 0,01 В поступово зменшується, повторюючи, в цілому, результати гальваностатичних досліджень. Чітко виражений пік, при напругах менших 0,2 В, пов'язаний з формуванням сполуки  $Li_xSiO_2$  за участю кремнезему та фази  $Li_xC_6$  у вуглецевій матриці:



Аналогічно до результатів гальваностатичного циклювання змінюється величина перенесеного заряду при заряджанні ЛДС: найбільшою вона є при першому заряді, проте надалі залишається практично незмінною, вказуючи на стабілізацію окиснюючих процесів у досліджуваній системі. Слід зауважити, що на зарядних кривих в околі 0,52 В спостерігається незначний за інтенсивністю пік, який може відповідати за екстракцію йонів літію з  $SiO_2$ . Зауважимо, що при дослідженні ЛДС з катодом Si/SiO<sub>2</sub>, на циклічних вольтамперограмах подібний максимум спостерігався в околі 0,56 В [18].

Проаналізуємо, які зміни відбуваються в досліджуваній електрохімічній системі під час першого розряду згідно методу спектроскопії електродного імпедансу. Даний метод базується на класичному методі передавальних функцій, згідно якого на вхід досліджуваної системи подається синусоїдальний сигнал малої амплітуди (порядку 5 ÷ 35 мВ), а на виході знімається видозмінений сигнал [34]. Для опису процесів, що відбуваються при впровадженні йонів літію в електродний матеріал, використовують структурне моделювання. Таке моделювання базується на системному підході, при якому досліджуваний об'єкт розглядається як ЕЕС, що складається з підсистем чи елементів, причому окремі модельні компоненти знаходяться безпосередньо один біля одного, не проникаючи при цьому один в одного. Взаємодія між ними здійснюється через поверхні, що їх розділяють. Базовим критерієм при виборі ЕЕС є цілісний фізичний зміст всіх її структурних елементів при умові оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу.

З отриманих результатів слідує, що збільшення ступеня впровадження  $x$  йонів літію, яке розраховувалося згідно рівності

$$x = \frac{M I t}{n F m},$$

( $n$  – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно-відновного процесу (для  $Li^+ n = 1$ ),  $F$  – стала Фарадея,  $M$  і  $m$  – молярна маса і маса зразка активного матеріалу відповідно,  $I$  – розрядний струм,  $t$  – час розряду) не впливає на форму діаграми Найквіста  $Z'' = f(Z')$  (рис. 5). Відбувається тільки зростання дійсної та уявної складових опору.

Враховуючи незмінність форми імпедансних кривих, для моделювання електрохімічних процесів в досліджуваній системі у всьому діапазоні значень  $x$  нами була вибрана ЕЕС, представлена на рис. 6. У

даній схемі параметр  $R_{ct}$  відображає опір електроліту, підвідних контактів та проводів електрохімічної системи. Ланка  $CPE_1 \parallel R_1$  відповідає за процес перенесення заряду через межу розділу:

а) електроліт-композит – на початку етапу впровадження йонів літію ( $x$  дещо більше за 0);

б) електроліт-композит, електроліт-ПТШ ( $0 < x < 0,2$ ), коли на поверхні електроду починають з'являтися ділянки, покриті ПТШ;

в) електроліт-ПТШ ( $x > 0,2$ ), коли вся поверхня електроду покрита ПТШ.

Оскільки частотне розділення електрохімічних процесів на вказаних межах розділу є утрудненим, так як високо- і середньочастотна ділянки діаграми Найквіста являють собою одне деформоване півколо (рис. 5), тому з метою уникнення неоднозначностей в інтерпретації результатів моделювання параметр  $R_1$  має фізичний зміст сумарного опору перенесення заряду через відповідні межі залежно від значення  $x$ . Параметр  $CPE_1$  є елементом постійної фази, який, залежно від значення  $CPE_p$ , що входить у вираз для його обчислення ( $Z_{CPE} = CPE_T^{-1} \cdot (j\omega)^{-CPE_p}$ ), може мати різний фізичний зміст. Зокрема, при значенні  $CPE_{1p}$ , близькому до 1, даний елемент характеризує еміснсну поведінку системи, при  $CPE_{1p} \sim 0,5$  – дифузійну. Слід відмітити, що фізичний зміст  $CPE$  на даний час все ще залишається не до кінця визначеним. У загальному вигляді його розглядають як результат дифузії до поверхні, якій формально приписується дробова розмірність (фрактальна поверхня) [35, 36], або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. У такому випадку отримується спотворена ємність. Саме в такій формі  $CPE$ -елемент представляється в більшості публікацій. Нерідко ця властивість поверхні ототожнюється з шорсткістю.

Низькочастотна ділянка спектру представлена ланкою  $CPE_2 \parallel R_{ct}-CPE_3$ , яка характеризує процеси накопичення і перенесення заряду на межі розділу ПТШ-композит та безпосередньо в електродному матеріалі.

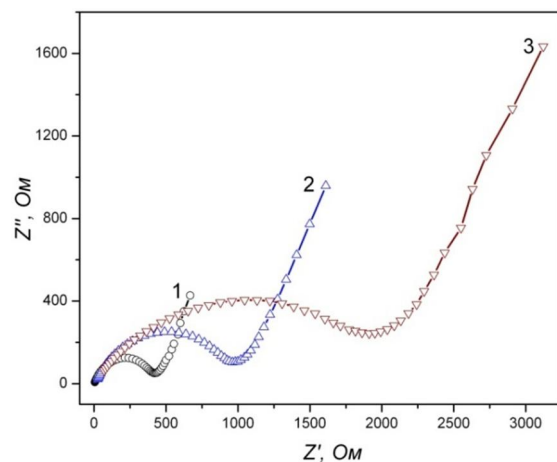


Рис. 5. Діаграми Найквіста ЛДС із  $SiO_2 - C$  катодом при ступенях впровадження літію 0,1 (1); 0,6 (2) та 1,8 (3).

Таблиця 2

Параметри ЕЕС, що характеризують процес впровадження йонів літію в композиційний катод SiO<sub>2</sub> – С

$x$	$R_{el}$ , Ом	$CPE_{1T}$ , мкФ	$CPE_{1P}$	$R_1$ , Ом	$CPE_{2T}$ , мкФ	$CPE_{2P}$	$R_{ct}$ , Ом	$CPE_{3T}$ , мФ	$CPE_{3P}$
0,05	2,3	130	0,88	15	50	0,67	130	0,9	0,49
0,1	2,4	120	0,82	26	72	0,69	402	1,2	0,65
0,2	4,8	120	0,67	231	76	0,77	504	10	0,67
0,25	5,3	94	0,68	195	68	0,77	567	8	0,67
0,3	5,2	105	0,67	148	73	0,75	531	7	0,66
0,35	6,3	79	0,65	239	70	0,78	659	7	0,69
0,4	6,7	64	0,65	246	72	0,77	551	7	0,70
0,45	7,4	51	0,67	245	81	0,76	454	7	0,69
0,5	9,9	32	0,68	352	54	0,74	782	5	0,59
0,6	11,6	24	0,65	82	50	0,62	908	5	0,64
0,8	11,1	63	0,62	84	80	0,58	856	5	0,65
1	12,3	114	0,58	202	66	0,62	893	4	0,67
1,4	15,6	27	0,61	327	72	0,57	1255	4	0,60
1,8	13,6	32	0,60	393	45	0,55	1741	3	0,61

Результати моделювання, проведені за наведеною на рис. 6 ЕЕС, представлені в табл. 2. Бачимо що при збільшенні ступеня впровадження  $x$  відбувається незначне зростання параметра  $R_{el}$ , яке може бути зумовлене так званім ефектом “голодування” електроліту за рахунок зменшення концентрації йонів літію біля катоду. Немонотонної зміни зазнає параметр  $CPE_{1T}$ , який на початку процесу впровадження є елементом постійної фази емнісного типу (значення  $CPE_{1P}$  рівне 0,88 і 0,82) і відповідає за накопичення заряду на поверхні електроду, а при  $x \geq 0,2$  переходить в елемент дифузійного типу ( $CPE_{1P} \rightarrow 0,6$ ), що відповідає за дифузійне перенесення заряду через межу розчину електроліт-ПТШ та через ПТШ. Таку зміну параметра  $CPE_{1T}$  можна пов’язати із конкуруючими ефектами наростання ПТШ та його розтріскуванням за рахунок об’ємного розширення електродного матеріалу (насамперед, його складової SiO<sub>2</sub>). Внаслідок вказаних ефектів опір  $R_1$  також змінюється немонотонно, проте простежується тенденція до його зростання наприкінці процесу впровадження внаслідок збільшення товщини плівки ПТШ. Серед параметрів, які характеризують поведінку електрохімічної системи в низькочастотній ділянці імпедансного спектру, найбільш помітної зміни зазнає опір стадії перенесення заряду  $R_{ct}$  в катодному матеріалі, який характеризує опір проникненню йонів літію з боку вже впроваджених. Його значення зростає більш ніж у 13 разів по відношенню до початкового. Параметр  $CPE_{3T}$  є в основному дифузійного типу ( $0,49 < CPE_{3P} < 0,7$ ), тоді як  $CPE_{2T}$ , залежно від ступеня впровадження  $x$ , має емнісну чи дифузійну поведінку, яка відображає накопичення заряду на межі ПТШ-електрод чи його перенесення

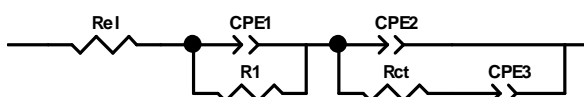


Рис. 6. ЕЕС, що моделює процес впровадження йонів літію в композиційний катод SiO<sub>2</sub> – С.

через дану межу відповідно.

Для оцінки кінетичних характеристик інтеркаляційного процесу нами була використана методика визначення коефіцієнта електро-стимульованої дифузії йонів літію [37], яка передбачає прикладання до електрохімічної системи змінного електричного поля (10 мВ). Згідно [34] дифузійний імпеданс може бути представлений у формі імпедансу Варбурга  $Z_w$  як сума рівних між собою частотно незалежних дійсної та уявної компонент, фазовий зсув між якими близький до 45°:

$$Z_w(j\omega) = s(j\omega)^{-0.5} = s\omega^{-0.5}(1-j),$$

де  $\sigma$  – коефіцієнт Варбурга,  $j$  – уявна одиниця,  $\omega$  – частота.

У ділянці низьких частот процес електрохімічної інтеркаляції описується в термінах напівбезкінечної дифузії. У цьому випадку коефіцієнт дифузії  $D$  йонів літію розраховується з рівняння:

$$s = \frac{RT}{n^2 F^2 A c_{Li} \sqrt{2D}},$$

де  $c_{Li}$  – молярна концентрація йонів Li<sup>+</sup>, які були перенесені через електроліт і впроваджені в об’єм електродного матеріалу або знаходяться на його поверхні;  $A$  – геометрична площа електроду;  $n$  – число перенесених електронів;  $F$  – число Фарадея;  $T$  – абсолютна температура;  $R$  – універсальна газова стала.

Коефіцієнт Варбурга  $\sigma$  розраховувався за нахилом лінійної частини залежності  $Z' = f(\omega^{-1/2})$  у низькочастотній ділянці спектру (рис. 7).

Аналіз зміни коефіцієнта дифузії  $D$  від ступеня впровадження  $x$  (рис. 8) свідчить про його монотонний спад. Така поведінка пов’язана із поступовим зростанням молярної концентрації йонів літію в об’ємі електродного матеріалу, внаслідок чого створюються електростатичні обмеження дифузійним процесам. Отримані для досліджуваного композиту значення коефіцієнта дифузії на початкових стадіях впровадження йонів літію є на 2-6 порядків меншими, ніж для вуглецевих матеріалів [38-40], і на 2-4 порядки меншими, ніж для електродних матеріалів на основі кремнію [41-43],

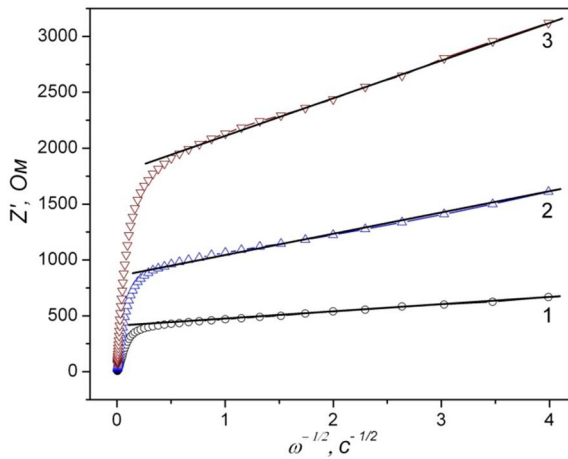


Рис. 7. Залежності  $Z' = f(\omega^{-1/2})$  при ступенях впровадження 0,1 (1); 0,6 (2) та 1,8 (3).

що зумовлено аморфним станом кремнезему.

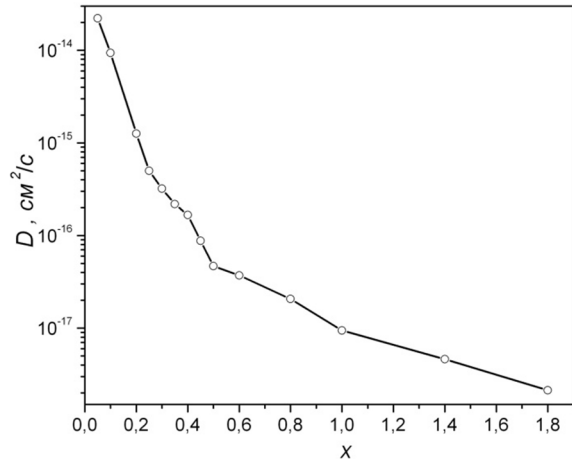


Рис. 8. Залежність коефіцієнта дифузії йонів літію від ступеня впровадження.

## Висновки

З'ясований перебіг процесів струмоутворення в ЛДС з композиційним катодом  $\text{SiO}_2 - \text{C}$ . Встановлено, що питома ємність ЛДС після першого розряду в режимі  $C/20$  становить 1757 мА·год/г. При подальшому циклюванні відбувається різкий спад питомої ємності (необоротна ємність після першого циклу перевищує 95 %) за рахунок утворення ПТШ та сполуки  $\text{Li}_x\text{SiO}_2$ , в якій літій при зарядженні джерела не окиснюється до йонного стану. З'ясовано, що зростання впроваджених в катодний матеріал йонів літію до значення  $x = 1,8$  обумовлює зменшення їх коефіцієнта дифузії на 4 порядки.

**Миронюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;  
**Мандзюк В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;  
**Сачко В.М.** – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії.

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature 414(6861), 359 (2001).
- [2] R. A. Sharma, R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc. 123(12), 1763 (1976).
- [3] B. A. Boukamp, G. C. Lesh, R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 128(4), 725 (1981).
- [4] C. van der Marel, G. J. B. Vinke, W. van der Lugt, Solid State Commun. 54(11), 917 (1985).
- [5] L. Y. Beaulieu, K. W. Ebermanb, R. L. Turnerb, L. J. Krauseb, J. R. Dahn, Electrochem. Solid State Lett. 4 (9), A137 (2001).
- [6] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. J. Mo, N. Pei, Solid State Ionics. 135 (1-4), 181 (2000).
- [7] J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, S. M. Oh, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (10), A306 (2004).
- [8] W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-Z. Shein, H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, J. Power Sources. 140 (1), 139 (2005).
- [9] M.-H. Park, M. G. Kim, J. Choo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, Nano Lett. 9 (11), 3844 (2009).
- [10] T. Song, J. Xia, J.-H. Lee, D. H. Lee, M.-S. Kwon, J.-M. Choi, J. Wu, S. K. Doo, H. Chang, W. I. Park, D. S. Zang, H. Kim, Y. Huang, K.-C. Hwang, J. A. Rogers, U. Park, Nano Lett. 10 (5), 1710 (2010).
- [11] H. Kim, J. Cho, Nano Lett. 8 (11), 3688 (2008).
- [12] L.-F. Cui, R. Ruffo, C. K. Chan, H. Peng, Y. Cui, Nano Lett. 9 (1), 491 (2009).
- [13] F. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- [14] H. Kim, B. Han, J. Choo, J. Cho, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (52), 10151 (2008).
- [15] В. І. Мандзюк, В. М. Сачко, І. Ф. Миронюк, Фізика і хімія твердого тіла. 15 (1), 130 (2014).
- [16] J. Yang Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J. Y. Xie, O. Yamamoto, Solid State Ionics. 152-153, 125 (2002).
- [17] T. Tabuchi, H. Yasuda, M. Yamachi, J. Power Sources. 146 (1-2), 507 (2005).
- [18] T. Zhang, J. Gao, H. P. Zhang, L. C. Yang, Y. P. Wu, H. Q. Wu, Electrochem. Commun. 9 (5), 886 (2007).

- [19] M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, *J. Electrochem. Soc.* 154 (4), A376 (2007).
- [20] J.-H. Kim, H.-J. Sohn, H. Kim, G. Jeong, W. Choi, *J. Power Sources*. 170 (2), 456 (2007).
- [21] C. H. Doh, C. W. Park, H. M. Shin, D. H. Kim, Y. D. Chung, S. I. Moon, B. S. Jin, H. S. Kim, A. Veluchamy, *J. Power Sources*. 179 (1), 367 (2008).
- [22] Yu. R. Ren, M. Z. Qu, Z. L. Yu, *Sci. China Ser. B – Chem.* 52 (12), 2047 (2009).
- [23] C. Guo, D. Wang, Q. Wang, B. Wang, T. Liu, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (9), 8745 (2012).
- [24] І. Ф. Миронюк, В. В. Лобанов, Б. К. Остафійчук, В. І. Мандзюк, І. І. Григорчак, Л. С. Яблонь, *Фізика і хімія твердого тіла*. 2 (4), 653 (2001).
- [25] Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк, В. О. Коцюбинський, В. І. Мандзюк, Ю. В. Гавенчук, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 4 (3), 585 (2006).
- [26] І. Ф. Миронюк, В. М. Огенко, Б. К. Остафійчук, В. І. Мандзюк, І. І. Григорчак, *Фізика і хімія твердого тіла*. 2 (4), 661 (2001).
- [27] В. І. Мандзюк, І. Ф. Миронюк, В. А. Тьортих, І. С. Березовська, В. В. Янишпольський, *Фізика і хімія твердого тіла*. 5 (2), 679 (2010).
- [28] В. І. Мандзюк, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, І. І. Григорчак, *Фізика і хімія твердого тіла*. 5 (4), 767 (2004).
- [29] І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, В. І. Мандзюк, Б. П. Бахматюк, І. І. Григорчак, Р. Й. Ріпецький, *Фізика і хімія твердого тіла*. 6 (2), 212 (2005).
- [30] В. В. Букатюк, В. И. Мандзюк, И. Ф. Миронюк, III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы “Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества” (ИМЕТ РАН РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012), с. 95.
- [31] V. V. Gumenyak, I. F. Myronyuk, V. I. Mandzyuk, XIV міжнародна конференція “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (Видавництво Прикарпатського національного університету ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2013), с. 217.
- [32] M. Noel, V. Suryanarayanan, *J. Power Sources*. 111, 193 (2002).
- [33] C.-H. Doh, A. Veluchamy, D.-J. Lee, J.-H. Lee, B.-S. Jin, S.-I. Moon, C.-W. Park, D.-W. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (5), 1257 (2010).
- [34] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкін. *Электрохимический импеданс*. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
- [35] P. Liu, H. Wu, *Solid State Ionics*. 92, 91 (1996).
- [36] T. Pajkossy, L. Nyikos, *Electrochim. Acta*. 34, 171 (1989).
- [37] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*. – Wiley-Interscience: New Jersey, 2005. – 606 p.
- [38] T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara, K. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.* 143 (8), 2606 (1996).
- [39] N. Takami, A. Satoh, M. Hara, T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.* 142 (2), 371 (1995).
- [40] A. Funabiki, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Power Sources*. 68 (2), 227 (1997).
- [41] N. Ding, J. Xu, Y. X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C. H. Chen, I. Lieberwirth, *Solid State Ionics*. 180 (2–3), 222 (2009).
- [42] R. Ruffo, S. S. Hong, C. K. Chan, R. A. Huggins, Y. Cui, *J. Phys. Chem. C*. 113 (26), 11390 (2009).
- [43] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *Mate. Chem. Phys.* 120 (2–3), 421 (2010).

I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko

## The Current Formation Processes in Lithium Power Sources with SiO<sub>2</sub> – C Composite Cathode

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
[mandzyuk\\_vova@ukr.net](mailto:mandzyuk_vova@ukr.net)

The current formation process in lithium power source (LPS) with SiO<sub>2</sub>–22% C composition cathode is explored in this work using galvanostatic cycling, cyclic voltammetry and impedance spectroscopy methods. It is set that specific capacity of LPS is 1757 mA·h/g at its discharge in the mode C/20. Further cycling of LPS is accompanied by a sharp decline in specific capacity (irreversible capacity after the first cycle exceeds 95 %) due to formation of solid electrolyte interface of LiF composition and Li<sub>x</sub>SiO<sub>2</sub> compound, in which lithium is not oxidized to the ion state during charging of source. It is found that the insertion of lithium ions into cathode material to the value  $x = 1,8$  results in reduction of their diffusion coefficient on 4 orders ( $D_{Li} = 2,2 \cdot 10^{-14} \div 2,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

**Keywords:** composite SiO<sub>2</sub> – C, lithium power sources, specific capacity, diffusion coefficient.