

В.І. Мандзюк¹, І.Ф. Миронюк¹, В.А. Тьортих², І.С. Березовська²,
В.В. Янишпольський²

Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в мезопористий діоксид кремнію

¹Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна
²Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйко НАН України, вул. генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Досліджено кінетику електрохімічного впровадження іонів літію у мезопористий діоксид кремнію SBA-16, який володіє питомою поверхнею 810 м²/г, добре впорядкованими та регулярно розташованими порами із середнім діаметром 5 нм. Підбрано еквівалентні схеми, які дозволяють задовільно моделювати спектр імпедансу у всьому досліджуваному діапазоні частот. Запропоновано фізичну інтерпретацію для кожного елемента схеми. Отримано залежності параметрів еквівалентної схеми від рівноважного потенціалу (складу) Li_xSiO₂-електроду. Встановлено, що електрохімічний процес впровадження іонів літію в синтезований кремнезем відбувається за адсорбційним механізмом з одночасним формуванням на поверхні катодного матеріалу плівки поверхневого твердотільного шару (ПТШ), яка володіє іонним типом провідності.

Ключові слова: мезопористий діоксид кремнію, електрохімічна інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, поверхневий твердотільний шар, адсорбційна ємність.

Стаття постуила до редакції 15.04.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

В останні роки велика увага дослідників приділяється одержанню та дослідженню властивостей неорганічних порошкових матеріалів із частинками нанометричного масштабу. Велика питома поверхня частинок обумовлює специфічні фізико-хімічні властивості матеріалу. Зокрема, її величина є одним із визначальних факторів, які впливають на енергонакопичувальні властивості електродних матеріалів для літєвих джерел електричної енергії. Крім того, морфологічні та структурні властивості таких матеріалів дають можливість реалізувати як об'ємну, так і поверхневу локалізацію іонів літію в електродний матеріал при проведенні електрохімічної інтеркаляції.

Пошук ефективних катодних матеріалів для літєвих джерел електричної енергії ведеться із залученням широкого спектру різноманітних матеріалів – халькогенідів перехідних металів, шаруватих силкатів, цеолітів, оксидів металів тощо [1-5]. Особлива увага приділяється дослідженню порошкових оксидних матеріалів нанометричних розмірів, зокрема діоксиду кремнію [6-11]. Встановлено, що енергоємнісні параметри електрохімічних джерел живлення на основі SiO₂ визначаються не тільки ступенем дисперсності активного матеріалу [7], але й залежать від способу їх отримання [7-10].

До основних методів одержання нанорозмірних кремнеземів відносять пірогенний метод, який базується на спалюванні галогенідів кремнію SiCl₄, SiF₄, SiBr₄ [12,13] або кремнійорганічних речовин (CH₃)₆SiO₂, CH₃SiCl₃ [14] у воднево – повітряному полум'ї, та рідкофазний метод, в основі якого лежить золь-гель перетворення та гідроліз тетрахлориду кремнію (SiCl₄) водою і розчинами соляної кислоти [15].

Важливим досягненням в області синтезу впорядкованих мезопористих кремнеземів було використання в ролі нейтральних темплатів потрійних полімерів типу PEO_xPPO_yPEO_x полі(етиленоксид) - полі(пропіленоксид) - полі(етиленоксид), що дозволило [16] розширити розмір пор однорідномезопористих матеріалів з 2-3 нм (MCM - 41) до 30 нм. При цьому, залежно від концентрації темплату і розміру поліетиленоксидної складової потрійних полімерів, вони можуть утворювати мезофазу із гексагональною (SBA-15) або кубічною симетрією (SBA-16).

Наявність розвинутої пористої структури та великої питомої поверхні є передумовою до збільшення питомих енергетичних характеристик катодного матеріалу як за рахунок впровадження іонів літію в структуру матеріалу з максимально ефективним використанням "гостьових" позицій, так і через формування поверхневих шарів, близьких за своїми властивостями до адсорбційних. Тому

мезопористий кремнезем типу SBA-16 є цікавим з точки зору можливості його використання в якості електродного матеріалу в літєвих джерелах електричної енергії.

I. Об'єкти та методи дослідження

Синтез SBA-16 проводили з використанням тетраетоксисилану (ТЕОС), як прекурсора кремнезему, і полімеру Pluronic F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆), як темплати. З цією метою у колбу з термометром і зворотнім холодильником вносили 19,5 мл розчину 38% соляної кислоти, в якому попередньо розчинили 4,5 г полімеру Pluronic F127. Розчин перемішували протягом 20-30 хв, потім додали 16,5 г *n*-бутилового спирту. Після годинного перемішування до розчину додали 22,5 мл ТЕОС, суміш перемішували протягом 24 год при 45°C, потім витримували 48 год в статичних умовах при 100°C. Синтезований матеріал відфільтрували, промили дистильованою водою і висушили при 100°C протягом 5 год. Для того, щоб видалити органічну складову, композит прожарювали 5 год при 550°C. Мольне співвідношення вихідних компонентів синтезу становило ТЕОС:F127:BuOH:H₂O : HCl = 315:1: 566:37735:565.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту отримували при температурі 77 К на установці ASAP 2000, Micromeritics (USA). З ізотерм адсорбції визначали питому поверхню, об'єм пор і розподіл пор за розмірами.

Структура пор досліджувалась методом трансмісійної електронної мікроскопії (MET JEOL-2000 EX-II, Japan) при прискорюючій напрузі 200 кВ.

Для дослідження форми і розмірів отриманих частинок кремнезему використовувалася скануюча електронна мікроскопія (Superprobe 733, JEOL, Japan).

Послідовність виготовлення електрохімічної комірки детально описана в [8].

Електрохімічна інтеркаляція / деінтеркаляція іонів літію в досліджуваний матеріал проводилася в трьохелектродних скляних комірках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах (густина струму становила 25 мкА/см²) на установці TIONiТ P2.00-xx.

Ступінь "гостьового" навантаження (ступінь інтеркаляції) x обчислювався із співвідношення

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It,$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в реакції згідно окисно – відновного процесу, F – стала Фарадея, M і m – молярна маса і маса зразка матеріалу-"господаря" відповідно, I – розрядний струм, t – час розрядки.

Питому ємність C_n електрохімічної комірки розраховували за формулою

$$C_n = \frac{It}{m}.$$

Частотна дисперсія комплексного імпедансу досліджувалася в діапазоні 10² – 10⁵ Гц з використанням амплітудно – частотного аналізатора Autolab/FRA-2 (Голландія). Розрахунок параметрів елементів еквівалентних електричних схем (ЕЕС), що моделюють процес електрохімічного впровадження літію в діоксид кремнію, 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.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Ізотерма адсорбції-десорбції азоту для синтезованого кремнезему відноситься до характерного для мезопористих кремнеземів IV типу ізотерм [17] із петлею гістерезису в межах значень відносних тисків $p/p_o = 0,4 - 0,8$ (рис. 1). Величина питомої поверхні, що визначена методом BET, становить 810 м²/г.

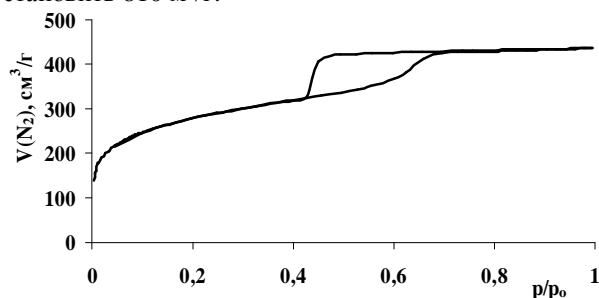


Рис. 1. Ізотерма адсорбції / десорбції азоту кремнеземом SBA-16.

За даними трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 2) синтезований матеріал має добре впорядковані та регулярно розташовані пори із середнім діаметром 5 нм. Згідно даних скануючої електронної мікроскопії одержаний кремнезем складається із сферичних частинок відносно нерегулярної форми.

Розрядна ємність даного матеріалу на першому циклі становила 180 мА·год/г. Проте, після заряджання елемента її значення становило тільки 9 мА·год/г, а величина необоротної ємності перевищувала 95 %. Слід також зауважити, що при зростанні числа розряд-зарядних циклів (n ; 200), кулонівська ефективність $C_3 / C_p \approx 1$ (рис. 3), де C_3 і C_p – зарядна і розрядна ємності відповідно. При цьому заряд-розрядна ємність не перевищує 1 мА·год/г.

Для встановлення причин такої поведінки електрохімічної системи та з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів при впровадженні іонів літію в кремнезем SBA-16 був використаний метод імпедансної спектроскопії. Відомо [18], що властивості досить широкого ряду систем, особливо електрохімічних, зручно вивчати за відгуком цієї

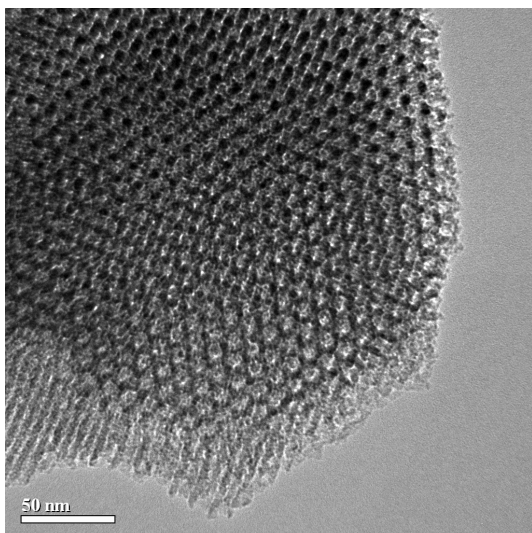


Рис. 2. ТЕМ-зображення синтезованого кремнезему SBA-16.

системи на зовнішній синусоїдальний сигнал. В цьому плані найбільш доцільним є використання методу імпедансної спектроскопії для розв'язання вказаної вище задачі, оскільки він дає можливість проводити дослідження в досить широкому інтервалі частот ($\nu = 10^6 - 10^{-3}$ Гц). Структурне моделювання передбачуваних процесів на базі експериментальних даних, отриманих методом електрохімічної імпедансної спектроскопії, базується на системному підході, при якому досліджуваній об'єкт розглядається як ЕЕС, яка включає елементи, що характеризують фазову межу розділу електрод / електроліт.

Перш ніж переходити до кількісного опису одержаних імпедансних залежностей $-\text{Im} Z = f(\text{Re} Z)$ (рис. 4), де $\text{Im} Z$ та $\text{Re} Z$ – комплексна та дійсна частина імпедансу відповідно, дамо якісний аналіз зміни діаграми Найквіста при зростанні ступеня впровадження x . Як видно з рис. 4, діаграма Найквіста у високочастотній області спектру являє собою пряму лінію, яка проходить під кутом до дійсної осі, близьким до 45° . На думку авторів [19-21], які досліджували впровадження іонів літію у вуглецеві матеріали, найбільш високочастотна дуга у всіх випадках співставляється із утрудненим масопереносом у поверхневому твердоелектролітному шарі (ПТШ) з літій-катионною провідністю. Подолання цього шару здійснюється за дифузійним механізмом. Високо- і середньочастотна області спектру мають форму дуг – понижених напівкіл, величина якого із збільшенням x також зростає. Ця дуга виникає, за загальною думкою, внаслідок утрудненого переносу заряду через границю електрод / електроліт. В області низьких частот у всіх випадках на спектрі присутня лінійна ділянка, яка проходить під різними кутами до дійсної осі та переходить при зростанні x із “квазівертикальної” (ємнісної) лінії в дифузійну. Ця частина спектру зазвичай ототожнюється із накопиченням заряду в об'ємі інтеркаляту та

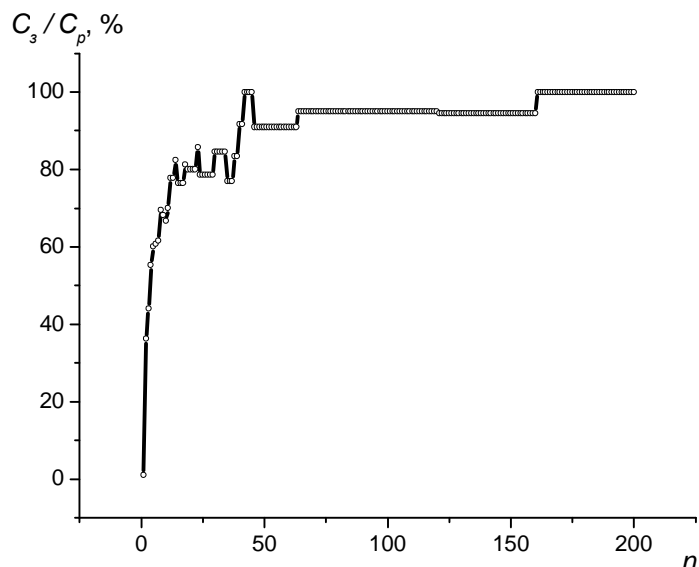


Рис. 3. Залежність кулонівської ефективності від кількості циклів заряд / розряд.

сповільненою дифузиею впроваджених частинок в матеріал-“господар”.

Електрична еквівалентна схема (ЕЕС) являє собою спрощену модель реальних процесів у досліджуваній системі, які створюють опір електричному струму. Базовим критерієм при виборі ЕЕС є цілісний фізичний зміст всіх її структурних елементів при умові оптимальної апроксимації експериментальних годографів імпедансу. Тому для наближення експериментальних кривих, які описують процес електродної поляризації на всіх етапах електрохімічного впровадження, нами була використана ЕЕС, яка являє собою модель адсорбції ($0,04 \leq x \leq 0,765$) (рис. 5, а) та узагальнену модель Рендлса-Ершлера ($x > 0,765$) (рис. 5, б).

У даній ЕЕС R_s включає в себе опір електроліту, контактів та підвідних проводів, CPE_1 – елемент постійної фази дифузійного типу, який описує утруднену дифузію іонів літію в ПТШ, R_1 – опір ПТШ, C_{dl} – ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) на межі розділу електрод / електроліт, R_{ct} – опір перенесення заряду через межу розділу ПТШ / інтеркалянт, CPE_{ad} та CPE_{diff} – елемент постійної фази ємнісного та дифузійного типу відповідно, які описують сорбцію іонів літію на поверхні електродного матеріалу та їх дифузію в ньому.

Використання даної ЕЕС у всьому діапазоні значень x дало можливість досить добре наблизити експериментальний спектр до розрахункового. Коефіцієнт Крамерса-Кронінга при цьому не перевищував $5 \cdot 10^{-4}$, відмінність експериментальних і модельних кривих не перевищує 5 %.

Виходячи із правильності підбору ЕЕС та відповідності елементів схеми реальним фізичним процесам, нами була досліджена еволюція (кінетика) елементів ЕЕС в часі при зміні рівноважного катодного потенціалу для досліджуваного зразка (табл. 1).

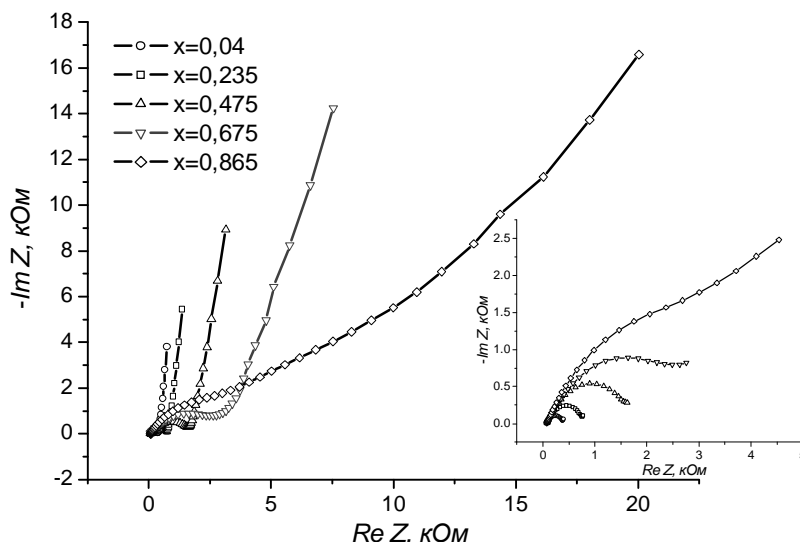


Рис. 4. Еволюція діаграм Найквіста при збільшенні ступеня “гостьового” навантаження іонів літію в кремнезем SBA-16 (на вставці подано діаграми у високо- та середньочастотній ділянках спектру).

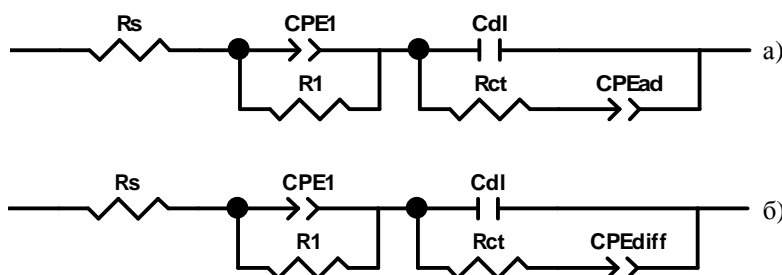


Рис. 5. ЕЕС, які моделюють процес електрохімічного впровадження іонів літію в кремнезем SBA-16: а) $0,04 \leq x \leq 0,765$; б) $x > 0,765$.

Таблиця 1

Параметри еквівалентної схеми, отримані моделюванням спектрів імпедансу Li_xSiO_2 -електроду

x	R_s , Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	CPE_{1T} , мкОм·см ² ·с ^{-1/2}	CPE_{1P}	C_{dl} , мкФ·см ⁻²	R_{ct} , Ом·см ²	CPE_T , мФ·см ⁻²	CPE_P
0.040	23.9	100	38.6	0.58	48.2	35	8.8	0.93
0.090	24.2	124	32.3	0.58	44.9	49	8.1	0.92
0.140	24.2	138	30.8	0.58	42.6	56	7.3	0.93
0.190	24.5	193	28.0	0.58	36.9	94	6.4	0.93
0.235	24.4	198	26.8	0.59	36.4	94	6.1	0.93
0.285	25.0	238	23.9	0.59	36.4	111	5.6	0.92
0.330	24.9	244	21.9	0.60	36.4	110	5.1	0.92
0.380	27.0	410	17.9	0.61	35.1	201	4.2	0.91
0.430	27.3	434	17.1	0.61	36.2	186	3.7	0.90
0.475	27.5	486	15.7	0.61	37.7	169	3.3	0.89
0.525	28.0	572	14.5	0.61	37.9	206	3.0	0.89
0.575	27.8	651	12.9	0.61	42.8	174	2.6	0.86
0.625	27.5	786	12.5	0.59	38.7	173	2.2	0.84
0.675	27.4	1121	12.7	0.59	38.7	140	1.6	0.81
0.720	27.1	1407	12.6	0.59	30.5	129	1.3	0.78
0.765	26.8	1708	12.9	0.58	26.2	147	1.1	0.75
0.815	27.5	2094	13.1	0.58	16.9	210	0.7	0.65
0.865	26.7	2550	20.9	0.54	9.5	252	0.4	0.48
0.900	26.2	3154	19.3	0.54	8.2	311	0.3	0.56

Як випливає з табл. 1 параметр R_s практично не змінюється при зростанні ступеня “гостьового” навантаження, демонструючи тенденцію до зростання, що може свідчити про незначне зменшення концентрації іонів літію та вказувати на рівноважний стан електрохімічної системи.

$R_1 \parallel CPE_1$ -ланка моделює імпеданс поведінку дифузійного проникнення іонів літію через межу розділу електроліт / катодний матеріал. На приналежність даної ланки до дифузійного процесу свідчить значення параметра CPE_{1P} (табл. 1), яке є близьким до 0,5. Параметр CPE_{1P} входить у формулу для розрахунку елемента постійної фази

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE_T (j\omega)^{CPE_P}} \quad \text{і враховує фазове}$$

відхилення та, відповідно, тип процесу, що моделюється. При значенні CPE_{1P} , близькому до 1, даний елемент характеризує ємнісну 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 нерівно доступної поверхні, якій формально приписується дробна розмірність (фрактальна поверхня) [22, 23], 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.

Ми припускаємо, що вже на початкових стадіях впровадження іонів літію на поверхні катодного матеріалу зароджуються мікрообласті з іонним типом провідності – так звані ПТШ, який складається із солей (карбонатів, фторидів) та оксид-гідроксидів літію [24]. Дані процеси є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу електроліт / катод. При зростанні x спостерігається монотонне нелінійне зростання параметра R_1 (рис. 6), що свідчить про збільшення геометричних розмірів цього шару. Зменшення CPE_1 також можна пов'язати із поступовим блокуванням поверхні катоду плівкою ПТШ, яка утруднює доставку іонів літію до його поверхні.

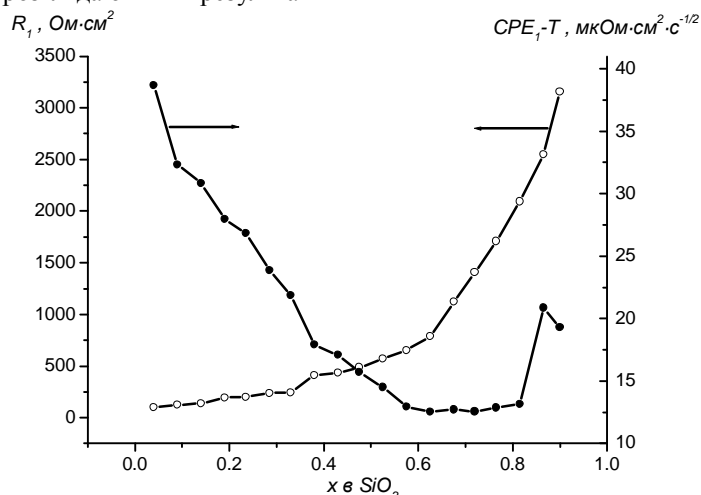


Рис. 6. Залежність параметрів ПТШ від ступеня “гостьового” навантаження.

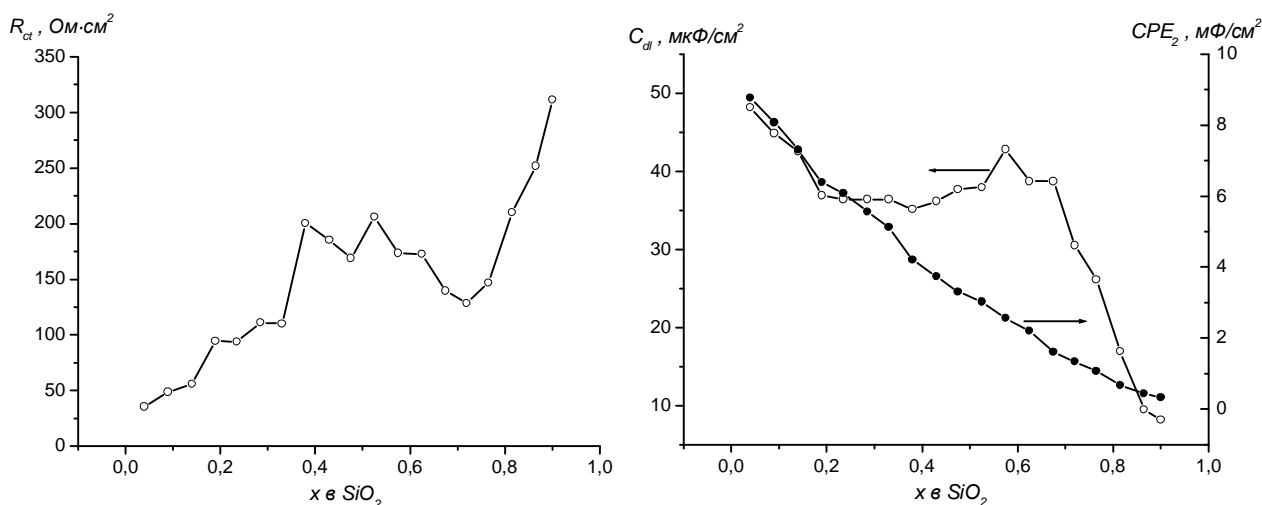


Рис. 7. Залежність параметрів ЕЕС від ступеня “гостьового” навантаження x .

Одночасно із формуванням ПТШ на поверхні катоду в інтервалі значень $0,04 \leq x \leq 0,765$ має місце формування ПЕШ та адсорбція іонів літію. Даний процес визначає ланка $C_{dl} (R_{ct}-CPE)$ ЕЕС.

Проаналізуємо, як змінюються дані параметри ЕЕС при зростанні значення x (рис. 7). Опір перенесення заряду R_{ct} зазнає монотонної зміни в області $0,04 \leq x \leq 0,38$. Даний факт можна пояснити наступним чином: початкова стадія процесу характеризується впровадженням іонів літію в приповерхневий шар катодного матеріалу. Ці іони будуть чинити опір подальшому впровадженню наступних іонів. При $0,38 < x \leq 0,72$ даний параметр зазнає незначного зменшення. Враховуючи останній факт та поведінку елемента C_{dl} , який в області $0,04 \leq x \leq 0,19$ спадає, а потім залишається практично незмінним при $0,19 < x \leq 0,675$, можна зробити наступний висновок. Формування та подальший ріст ПТШ призводить до зменшення поверхні, доступної іонам літію, які приймають участь у формуванні ПЕШ, за рахунок чого ємність ПЕШ зменшується. Незмінність параметра C_{dl} може свідчити про повне закриття поверхні катодного матеріалу твердотільним шаром, який, проте, не перешкоджатиме переходу літію через межу розділу ПТШ / катод. Завершальна стадія процесу впровадження ($0,72 < x \leq 0,90$) характеризується різким зростанням опору перенесення заряду та зменшенням ємності C_{dl} за рахунок необоротних хімічних процесів на поверхні катоду.

У всьому досліджуваному діапазоні значень x параметр CPE_2 , який при $0,04 \leq x \leq 0,765$ являє собою неоднорідно розподілену адсорбційну ємність (згідно табл. 1 значення елемента CPE_{2p} лежить в межах $0,93 \div 0,81$), а при $0,765 \leq x \leq 0,90$ зазнає тенденції до переходу в дифузійний опір ($CPE_{2p} = 0,78 \div 0,56$), лінійно зменшується. Основним параметром, який здійснює найбільший вплив на таку поведінку CPE_2 , є питома поверхня катодного матеріалу, що, згідно описаним вище, зменшується за рахунок появи ПТШ.

Таким чином, незважаючи на розвинену пористу структуру та велику питому поверхню, мезопористий кремнезем SBA-16 не виявив задовільної енергоспроможності щодо накопичення заряду. Оскільки діоксид кремнію є діелектриком [15], то для реалізації електрохімічного процесу необхідно

забезпечити матеріалові катоду високу електронну провідність. Для цього при виготовленні катоду до кремнезему додають ацетиленову сажу ($d_c \sim 40$ нм). Проте у такий спосіб не можна надати електропровідності всій поверхні частинок. Вільний доступ електронів забезпечується незначній частині поверхні тільки тих частинок, які контактують із сажею, тому, можна вважати, що значна частина поверхні SiO_2 в об'ємі пор не приймає участі у струмоутворенні. Крім того, формування згаданого вище ПТШ також є основною причиною необоротної втрати ємності в досліджуваній системі.

Висновок

Використання мезопористого діоксиду кремнію SBA-16 в якості електродного матеріалу дало можливість отримати значення питомої розрядної ємності 180 мА·год/г. Формування на поверхні матеріалу ПТШ з іонним типом провідності та необоротна адсорбція іонів літію в приповерхневому шарі призводять до того, що необоротна ємність після першого заряду становить 95 %. При збільшенні числа циклів ($n > 40$) кулонівська ефективність електрохімічної системи є близькою до 1 і не змінюється протягом 200 заряд / розрядних циклів.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОН України.

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри радіофізики і електроніки;

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи;

Тьортих В.А. – доктор хімічних наук, професор, в.о. завідувача відділу хемосорбції;

Березовська І.С. – кандидат хімічних наук, молодший науковий співробітник відділу хемосорбції;

Янишпольський В.В. – науковий співробітник.

- [1] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитриенко, И.И.Грудянов. *Литиевые источники тока*. Энергоатомиздат, М. 241 с. (1992).
- [2] G. Betz, H. Tributsch. Energy conversion and storage using insertion materials // *Prog. Solid State Chem.*, **16** (4), pp. 195-220 (1985).
- [3] В.С. Первов, И.В. Кедринский, Е.В. Махонина. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорг. материалы*, **33** (9), сс. 1031- 1040 (1997).
- [4] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение // *Электрохимия*, **34** (7), сс. 741-747 (1998).
- [5] І.І. Григорчак. Интеркаляция: здобутки, проблеми, перспективи // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (1), сс. 7-55 (2001).
- [6] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак, Л.С. Яблонь. Про можливість проникнення літію у структурні канали кристалічних модифікацій діоксиду кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (4), сс. 653-659 (2001).

- [7] І.Ф. Миронюк, В.М. Огенко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літєвих джерелах з катодом на основі пірогенного диоксиду кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2** (4), сс. 661-667 (2001).
- [8] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак. Термодинамічні властивості електрохімічного кола $\text{Li} / \text{LiBF}_4$ (γ -бутиролактон) / SiO_2 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5** (4), сс. 767-773 (2004).
- [9] І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, Р.Й. Ріпецький. Кінетичні характеристики процесу Li^+ іонної інтеркаляції кремнезем-вуглецевих наноконкомпозитів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6** (2), сс. 212-217 (2005).
- [10] Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.І. Мандзюк, Ю.В. Гавенчук. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в α -кварц // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **4** (3), сс. 585-597 (2006).
- [11] В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, У.Я. Джура. Вплив лазерного опромінення на термодинамічні властивості електрохімічної системи $\text{Li} / \text{SiO}_2 - \text{C}$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9** (1), сс. 72-76 (2008).
- [12] Пат. 3053627 США, НКІ 23-182. Process for the production of hydrophilic silicon dioxide / G.L. Flemmert. – Заявлено 11.04.60. Опубл. 11.09.62.
- [13] W.G. French, L.J. Pace, V.A. Foertmeyer. Chemical kinetics of the reactions of SiCl_4 , SiBr_4 , GeCl_4 , POCl_3 and BCl_3 with oxygen // *J. Phys. Chem.*, **82**, pp. 2191-2198 (1978).
- [14] H. Briesen, A. Fuhrmann, S.E. Pratsinis. The effect of precursor in flame synthesis of SiO_2 // *Chem. Eng. Sci.*, **53**, pp. 4105-4112 (1998).
- [15] Айлер Р. *Хімія кремнезема*: В 2 ч. Мир, М. Ч. 1, 2. 1127 с. (1982).
- [16] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (24), pp. 6024–6036 (1998).
- [17] S.J. Gregg, K.S.W. Sing., Adsorption, Surface Area, and Porosity, Academic Press. London, 1967, p. 303.
- [18] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В.В. Елкін. *Електрохімічний імпеданс*. Наука, М. 331 с. (1991).
- [19] D. Aurbach, M.L. Darau, P.W. Fagu, E. Yeager. The electrochemistry of noble metal electrodes in aprotic organic solvents containing lithium salts // *Journal of electroanalytical chemistry*, **297**, pp. 225-244 (1991).
- [20] Y. Matsuo, R. Kosteci, F. McLanon. Surface layer formation on thin-film LiMn_2O_4 electrodes at elevated temperatures // *Journal of electrochemical society*, **148**, pp. A687-A692 (2001).
- [21] Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu, K. Amine. Solid electrolyte interphase formation on lithium-ion electrodes: a ^7Li nuclear magnetic resonance study // *Electrochemistry and solid state letter*, **4**, pp. A68-A70 (2001).
- [22] P. Liu, H. Wu. Diffusion of lithium in carbon // *Solid state ionics*, **92**, pp. 91-97 (1996).
- [23] T. Pajkossy, L. Nyikos. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory // *Electrochimica acta*, **34**, pp. 171-179 (1989).
- [24] Perla B. Balbuena, Y. Wang. Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase. – *Imperial college press*, 407 p. (2004).

V.I. Mandzyuk¹, I.F. Myroniuk¹, V.A. Tertykh², I.S. Berezovska², V.V. Yanishpolskii²

Electrochemical Intercalation of Lithium Ions into Mesoporous Silica

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Street, Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Street, Kyiv, 03164, Ukraine

The kinetics of lithium ion electrochemical introduction into mesoporous silica SBA-16, which owns a specific surface of 810 m²/g, well-ordered and regularly located pores with a average diameter 5 nm, is explored. The equivalent schemes, which allow satisfactorily to model the impedance spectrum in all explored frequency range, are finds out. The physical interpretation for every element of scheme is offered. The dependences of equivalent scheme parameters on equilibrium potential (composition) of Li_xSiO_2 -electrode are got. It is set, that the electrochemical process of lithium ions introduction into synthesized silica realise accordingly an adsorption mechanism with the simultaneous forming on the surface of cathode material of tape of surface solid layer, which owns the ionic type of conductivity.