

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття”
Люблінський технічний університет (Польща)

Ministry of Education and Science of Ukraine
‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University
Physical-Chemical Institute
Association “The Scientists of the Precarpathian”
Lublin Technical University (Poland)

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 4
2004
Том 5
Vol. 5

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001
фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук

Рекомендовано до друку Вченою радою Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2004
Фізико-хімічний інститут, 2004

Адреса редакції:
Прикарпатський національний університет,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76000, Україна

Editorial address:
Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76000, Ukraine

Тел.: +380 (342) 50-37-52
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: pess@mail.ru
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/Start/pess

Tel.: +380 (342) 50-37-52
Fax.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: pess@mail.ru
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/Start/pess

PACS: 84.32.Tt

ISSN 1729-4428

В.І. Мандзюк, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак

Термодинамічні властивості електрохімічного кола $\text{Li} / \text{LiBF}_4 (\gamma\text{-бутиролактон}) / \text{SiO}_2$

*Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail mandzuk_vova@rambler.ru, тел: +(03422) 59-60-75*

Методом спектроскопії хімічного потенціалу досліджено термодинамічні особливості струмоутворення в катоді, виготовленого на основі С-модифікованих діоксидів кремнію. Показано, що в процесі інтеркаляції в досліджуваних матеріалах відбувається утворення гетерофазних станів в певних концентраційних інтервалах. Вказується можливість використання нанодисперсних кремнеземів в якості катодного матеріалу для літєвих джерел живлення.

Ключові слова: електрохімічна інтеркаляція, карбоаеросилогель, карбосилікагель, ступінь інтеркаляції, питома ємність, питома енергія.

Стаття постуила до редакції 01.09.2004; прийнята до друку 20.10.2004.

I. Вступ

Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії та молекулярних накопичувачів заряду далеко не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів як із-за їх низької енерговіддачі, так із-за дороговизни та негативного впливу на навколишнє середовище при їх отриманні та використанні. Одним із напрямків пошуку дешевих, екологічно безпечних матеріалів з високою енергетичною ємністю є використання нанотехнологічних підходів для отримання таких матеріалів. Використання процесу інтеркаляції як механізму виникнення струмотворчих реакцій в літєвих джерелах живлення дало можливість використовувати в якості катодних матеріалів досить широкий клас сполук. Насамперед до них належать вуглецеві матеріали [1-5], шаруваті халькогеніди, шпінельні сполуки [6-10].

В останній час все більша увага звертається на використання в якості електродних матеріалів гальванічних елементів дешевих та екологічно безпечних оксидів металів [10-12], що, в першу чергу, дало змогу зменшити об'ємні витрати матеріалу і покращити розрядні характеристики джерел живлення. Відомо [13], що більшість оксидів металів володіє низькою електропровідністю, тому при виготовленні із них електродів необхідно використовувати струмопровідні добавки, частіше всього графіту чи сажі. В роботі [14] при дослідженні процесів інтеркаляції іонів літію в нанодисперсний діоксид кремнію – пірогенний кремнезем (аеросил), нами було показано, що енергетична ємність

елементів залежить від середнього діаметру первинних частинок SiO_2 і ступеня їх агрегування. Основною причиною цього є те, що для реалізації електрохімічного процесу необхідно забезпечити матеріалові катоду високу електронну провідність. Для цього, як зазначалося вище, при виготовленні катоду до кремнезему додають ацетиленову сажу. Однак у такий спосіб не можна надати електропровідності всій поверхні наночастинок. Вільний доступ електронів забезпечується незначній частині поверхні тільки тих мікроглобул, які розташовані ззовні агрегатів і контактують із сажею, тому поверхня SiO_2 в об'ємі агрегатів не приймає участі у струмоутворенні. Більш високої енергетичної ємності катодного матеріалу на основі високодисперсного кремнезему можна досягнути в результаті використання гомогенної суміші нанорозмірних частинок SiO_2 та струмопровідної сажі. Однак при змішуванні вказаних матеріалів в аеродисперсійному середовищі не можна досягнути однорідної порошкової суміші. Мала насипна маса композиції ($80 \div 120 \text{ г/дм}^3$) не дозволяє пресуванням формувати із неї електрод з високою питомою густиною.

Значно кращі показники щодо густини і ступеня гомогенності композитного матеріалу "кремнезем-сажа" досягаються при використанні нових матеріалів – карбоаеросилогелю (КАГ) та карбосилікагелю (КСГ), одержаних згідно "золь-гель" технології.

В даній роботі ставилась мета дослідити термодинамічні особливості процесу електрохімічної інтеркаляції літію в кремнеземну складову КАГ та

КСГ і з'ясувати перспективу використання нових матеріалів в якості катоду літій – іонних джерел електричної енергії.

II. Об'єкти та методи дослідження

Об'єкти дослідження – карбоаеросилогелі КАГ-15 і КАГ-20 та карбосилікагелі КСГ-20 і КСГ-30 – є дрібнозернистими пористими матеріалами, які сформовані із нанорозмірних частинок рентгеноаморфного SiO_2 та струмопровідної сажі (числа вказують на процентний вміст сажі).

Карбоаеросилогелі одержували диспергуванням пірогенного кремнезему аеросилу А-300 (ДСТ 14922-77) та ацетиленової сажі в дистильованій воді на протязі 8 год. з допомогою ультразвуку. Приготовлену рідку суспензію (вміст частинок 20 мас.%) витримували 72 год при температурі 20°C для утворення твердої гелевидної маси, яку заморозували при температурі -22°C . Під час заморозування мікро кристали льоду формувалися за рахунок води, що постачалася із міжчастинкового об'єму гелю. Утворення мікро кристалів льоду приводило до інтенсивного концентрування наночастинок гелю. Після розморожування гель висушували на протязі 6 год. при температурі 140°C . Під час висушування великі куски карбоаеросилогелю самовільно розсипалися на дрібні зерна розміром $100 \div 150$ мкм.

Для одержання карбосилікагелю використовували як прекурсор тетрахлорид кремнію (SiCl_4). В прекурсор замішували ацетиленову сажу. В одержану рідку суспензію при неперервному перемішуванні вливали невеликими порціями концентровану соляну кислоту. Використання в якості гідролізуючого агента соляної кислоти сповільнює реакцію утворення $\text{Si}(\text{OH})_4$. Солянокислотний гідроліз SiCl_4 у порівнянні з водним був не екзотермічний, а ендотермічний, і супроводжувався зменшенням температури реакційного середовища з $+20^\circ\text{C}$ на початку до -15°C на завершених процесу. Поліконденсація $\text{Si}(\text{OH})_4$ у присутності сажі приводила до утворення після 30 хв порошкоподібного карбосилікагелю. Одержаний

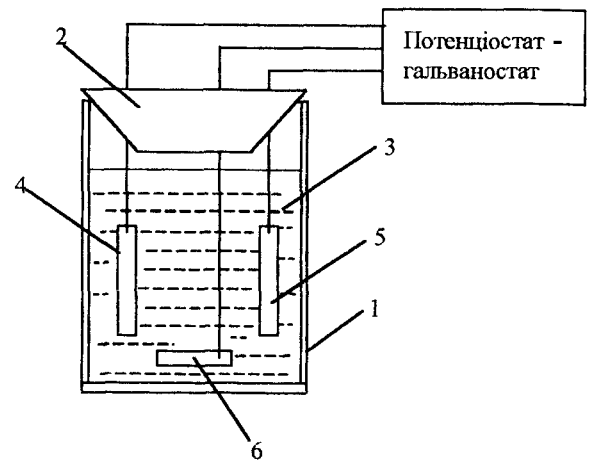


Рис. 1. Схема електрохімічного способу інтеркалювання: 1 – скляна комірка, 2 – гумовий корок, 3 – електроліт, 4 – електрод з матеріалу-“господаря” (катод), 5 – допоміжний електрод (анод), 6 – електрод порівняння.

продукт відмивали від адсорбованого HCl дистильованою водою до $\text{pH} = 5,5 - 6,5$ і сушили протягом 6 год. при температурі 140°C .

Вміст домішок в кремнеземі КАГ та КСГ не перевищував 0,1 мас.% і складав для Fe_2O_3 , Al_2O_3 і TiO_2 відповідно менше 0,003, 0,05 і 0,02 мас.%.

Фізико-хімічні характеристики нових матеріалів подано в табл. 1.

Електрохімічна інтеркаляція (ЕІ) іонів літію в досліджувані матеріали здійснювалась в триелектродних скляних комірках із розділеним катодним і анодним простором в гальваностатичних умовах (рис. 1). Катод виготовлявся із однорідної суміші механічно змішаного досліджуваного активного матеріалу та зв'язуючого компоненту – тефлону (2 мас.%). Для досягнення пастоподібної консистенції до отриманої суміші додавався ацетон; пасту наносили на нікелеву сітку розміром 10×5 мм² і підпресовували. Два інші електроди – допоміжний (анод) і порівняльний – виготовляли із літійової фольги шляхом напрусування останньої на нікелеву сітку. Отримані робочі електроди сушили на протязі 30 хв. в сушильній камері при температурі

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики карбоаеросилогелю та карбосилікагелю

Найменування зразка	Питома поверхня, м ² /г	Середній розмір первинних частинок, нм		Масова доля вологи, %	Насипна густина, г/дм ³
		SiO_2^*	Сажа**		
КАГ-15	215	9,4	36	0,6	382
КАГ-20	196	9,4	36	0,4	400
КСГ-20	748	3,3	36	0,4	420
КСГ-30	236	3,3	36	0,4	330

* Питома поверхня аеросилу А-300 становила 288 м²/г

** Питома поверхня сажі становила 88 м²/г

150°C, після чого опускалися в розчин електроліту. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF_4) в γ -бутиролактоні, який забезпечує одночасно хімічну та електрохімічну стійкість анод-катодної пари в процесі всієї роботи комірки. Всі операції по складанню комірки проводилися в сухому рукавичному боксі, осушеному P_2O_5 . Після виготовлення комірки витримувались для досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноважний електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літєвого електроду порівняння становив 3,2 – 3,4 В.

ЕІ літію проводилась в гальваностатичному режимі при густині струму 20 мкА/см^2 (розрядний струм становив 10 мкА , що дало можливість задіяти в електрохімічному процесі всю катодну масу). Основний електрохімічний процес у літєвих джерелах струму реалізується з участю поверхні дисперсного катоду. При використанні в якості катоду кремнезему його можна записати у вигляді



де x – величина “гостьового” навантаження або ступінь інтеркаляції (іншими словами, x – кількість впроваджених “гостьових” частинок (в нашому випадку іонів літію), що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – “господаря” – SiO_2), яка обчислювалась із співвідношення

$$x = (nF)^{-1} \frac{M}{m} It, \quad (2)$$

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.

Термодинамічні характеристики інтеркальованого літєм кремнезему визначали, використовуючи метод спектроскопії хімічного потенціалу, що базується на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) гальванічних елементів за трьохелектродною схемою. Значення ЕРС, яка встановилася після релаксації електрохімічної комірки (флуктуації ЕРС не перевищують 2 мВ [15]), вимірювалась вольтметром В7-16А. Для кількісної характеристики впливу температури на ЕРС гальванічних елементів проводили вимірювання температурного коефіцієнту ЕРС $\frac{\partial E}{\partial T}$ в термостаті

ТС-80М. Значення величини $\frac{\partial E}{\partial T}$ використовували для розрахунку зміни ентропії ΔS електрохімічної реакції, що протікає в комірці, згідно рівняння:

$$\Delta S = nF \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (3)$$

де E – ЕРС електрохімічної комірки, виміряна в режимі відкритого кола, T – абсолютна температура.

III. Результати експерименту та їх обговорення

Аналіз залежностей $E = f(x)$ та $\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$ для

КАГ-15% виявив існування нескінченного розриву в інтервалі $0,8 < x < 1,25$ (рис. 2.1), який, імовірно, відповідає фазовому переходу I роду. При зростанні температури означений інтервал зміщується вліво по концентраційній осі і при 40°C реєструється в інтервалі $0,4 < x < 0,7$. Подальше підвищення температури викликає зникнення розриву на кривій

$\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$ та появу максимуму, який, напевно,

пов'язаний з термічним порушенням дальнього порядку в сильно взаємодіючій системи “гість-господар”. Зміна ентропії розчинення літію (ΔS) в концентраційному інтервалі $0 < x < 1,25$ має звичайний характер для її конфігураційної складової – зменшується за рахунок зменшення кількості вільних “гостьових” позицій. При збільшенні ступеня “гостьового” навантаження ($x > 1,25$) спостерігається її ріст в діапазоні температур $25-40^\circ\text{C}$ (рис. 3). Зважаючи на те, що збільшення температури при тих же концентраціях впровадженого літію ($x > 1,25$) призводить до різкого зменшення ΔS і досягнення нею від’ємних значень (рис. 4), можна допустити, що спостережуваний ріст $\Delta S = f(x > 1,25)$ зумовлений не тільки розупорядкуванням структури але і помітним, а навіть суттєвим, вкладом в зміну ентропії її електронної складової та високих коливальних ступенів вільності Li^+ - іонів.

Аналогічна поведінка величини $\frac{\partial x}{\partial E}$

спостерігається і для КАГ-20% в концентраційному інтервалі $1 < x < 1,5$ (рис. 2.2), проте, на відміну від КАГ-15%, він не зникає при рості температури. Останнє вказує на те, що температури $\leq 55^\circ\text{C}$ не достатні для ефективного порушення дальнього порядку в інтеркалатній фазі. Мінімум на залежності $\Delta S = f(x)$ в околі $x \sim 0,25$ (рис. 5) вказує на впорядкування інтеркальованих іонів (можливе утворення областей з певним упорядкуванням впроваджених іонів літію в структурі матеріалу – “господаря”). Залежність $\Delta S = f(t)$ для даного матеріалу носить “класичний” спадний характер при зростанні температури, викликаний заповненням “гостьових” позицій при вищих температурах, які не могли бути зайняті іонами літію при нижчих температурах ($x = 0,304; 0,784$), хоча при подальшому зростанні концентрації “гостьових” іонів в матриці матеріалу – “господаря” зменшення величини ΔS при зростанні температури стає не таким суттєвим, імовірно, через додатковий вклад від коливних ступеней вільності іонів літію в ентропійну складову (рис. 6).

Процес інтеркаляції літію в КСГ-20% характеризується відносно низьким “гостьовим”

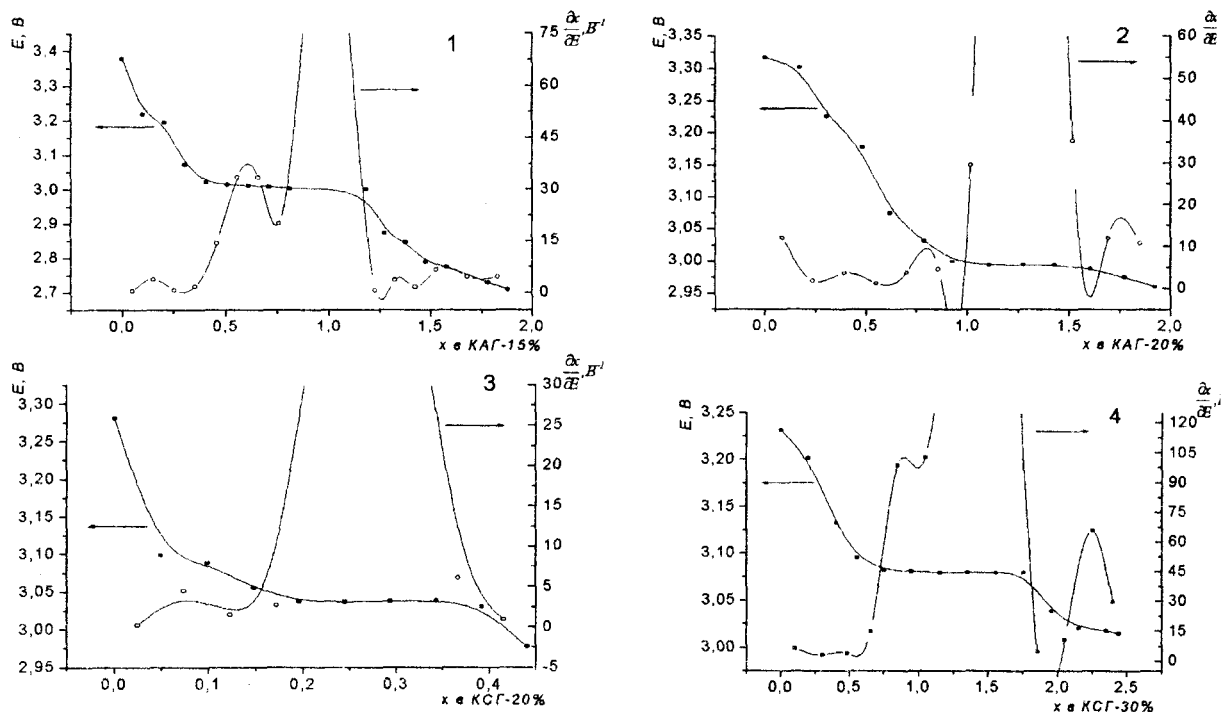


Рис. 2. Залежність ЕРС та диференціальної ємності $\frac{\partial C}{\partial E}$ електрохімічних комірок, виготовлених на основі матеріалів КАГ-15% (1) КАГ-20% (2), КСГ-20% (3) та КСГ-30% (4).

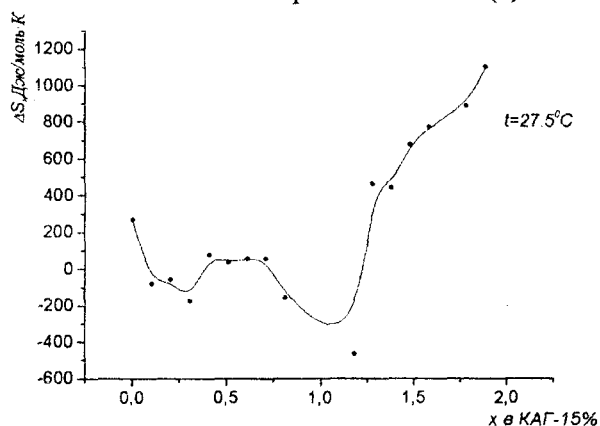


Рис. 3. Залежність зміни ентропії розчинення літію в КАГ-15% від його концентрації при температурі 27,5°C.

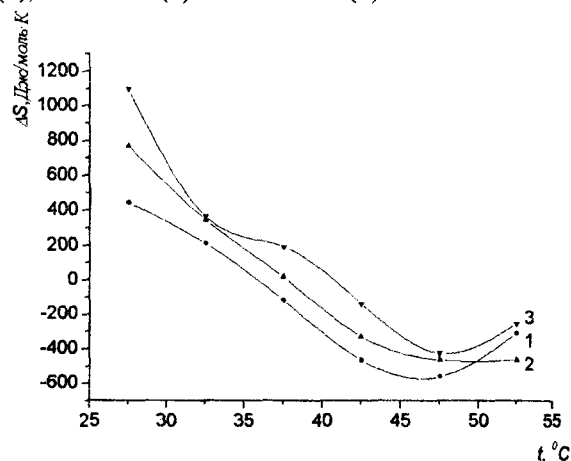


Рис. 4. Температурна залежність ентропії розчинення літію в КАГ-15% для різних концентрацій іонів літію: 1 - $x = 1,375$, 2 - $x = 1,5$ та 3 - $x = 1,881$.

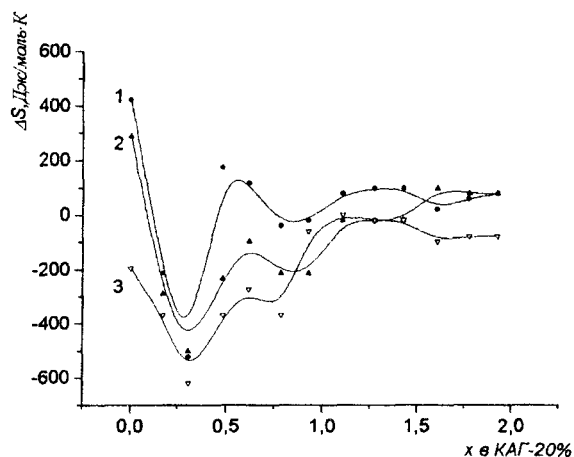


Рис. 5. Залежність зміни ентропії розчинення літію в КАГ-20% від його концентрації при температурах 45 (1), 50 (2) і 55°C (3).

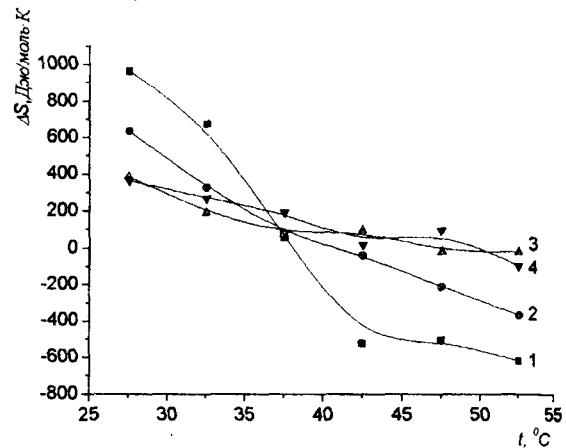


Рис. 6. Температурна залежність ентропії розчинення літію в КАГ-20% для різних концентрацій іонів літію: 1 - $x = 0,304$, 2 - $x = 0,78$, 3 - $x = 1,291$ та 4 - $x = 1,604$.

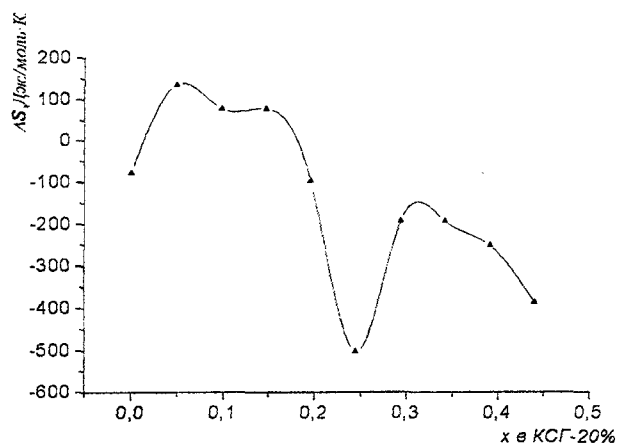


Рис. 7. Залежність ентропії розчинення літію у КСГ-20% від ступеня "гостьового" навантаження.

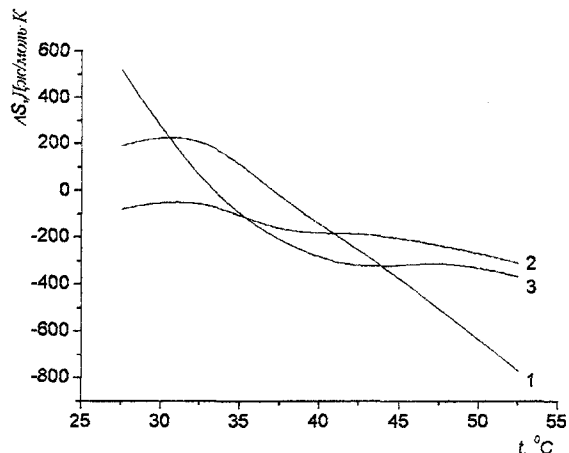


Рис. 8. Температурна залежність ентропії розчинення літію в КСГ-30% для різних концентрацій іонів літію: 1 – $x = 0$, $x = 1,152$ та $x = 2,345$.

літєвим навантаженням – $x \sim 0,5$. На початкових стадіях інтеркаляції ($x < 0,18$) спостерігається утворення нестехіометричних фаз впровадження без гетерофазних станів (рис. 2.3). При збільшенні концентрації "гостьового" літію в матеріалі –

"господарі" на кривій $\frac{\partial x}{\partial E} = f(x)$ в інтервалі

$0,18 < x < 0,3$ спостерігається нескінченний розрив, який, подібно до зразків КАГ-15% і КАГ-20%, відповідає співіснуванню двох фаз. Даний факт підтверджується також виглядом залежності $\Delta S = f(x)$, на якій наявний мінімум відповідає впорядкуванню іонів літію в структурі матриці матеріалу-"господаря" у вказаному концентраційному інтервалі (рис. 7). Зростання температури викликає поступове звуження області фазового переходу ($0,24 < x < 0,29$) аж до повного зникнення останнього при 55°C , що підтверджує механізм температурної дестабілізації зв'язку "матриця-господар".

Для КСГ-30% гетерофазний стан при кімнатній температурі спостерігається в досить широкому інтервалі значень концентрації "гостьового" літію: $1 < x < 1,8$ (рис. 2.4). При зростанні температури спостерігається звуження (як і очікувалося) та зсув області фазового переходу в сторону більших концентрацій ($1,75 < x < 2$). При цьому поява інтенсивного максимуму в концентраційному інтервалі $0,5 < x < 1$ може бути пов'язана з фазовим переходом II роду, ініційованим температурою, природу якого з наявних даних важко встановити. Температурна поведінка величини ΔS для цього матеріалу є звичкою: вона зменшується по мірі росту температури (рис. 8).

Характерною особливістю досліджуваних матеріалів є те, що зміна рівноважного потенціалу при збільшенні ступеня інтеркаляції не перевищує $0,5$ В. Згідно [15] зміна потенціалу більш як на 1 В

традиційно пов'язується з "неідеальністю" утвореного розчину. Таким чином, можна припускати, що утворена система "інтеркалат-інтеркалянт" є відносно однорідним розчином.

Виходячи з одержаних результатів та морфологічних особливостей досліджуваних матеріалів (табл. 1), можна стверджувати, що при незначній різниці у питомій поверхні між зразками КАГ-15 і КАГ-20 ($19 \text{ м}^2/\text{г}$), основну причину відмінності у ступені інтеркаляції ($\sim 0,7$) можна пов'язати із 5% різницею струмопровідної добавки в зразку КАГ-20, яка забезпечує матеріалові катоду кращу електронну провідність. Суттєву відмінність в ступенях інтеркаляції між матеріалами КАГ-20 і КСГ-20 (~ 5 разів) можна пояснити так званним технологічним поліморфізмом дисперсних аморфних кремнеземів внаслідок відмінності в структурі матеріалу, яка спричинена особливостями методу їх отримання [16].

З метою вивчення експлуатаційних характеристик (питомої ємності C_n і питомої енергії E_n) досліджуваних матеріалів нами проводився розряд електрохімічних комірок в гальваностатичному режимі. Вказані величини розраховувалися згідно рівнянь:

$$C_n = \frac{It}{m} \quad (4)$$

і

$$E_n = \frac{U_c It}{m}, \quad (5)$$

відповідно, де за U_c беруть середню напругу на кривій залежності $U = f(x)$, отримувану в процесі проведення дослідження. В табл. 2 наведені вище вказані параметри досліджуваних матеріалів. Враховуючи те, що теоретична питома енергія для систем $\text{Li} / \text{V}_6\text{O}_{13}$ складає всього 800 Вт-год./кг, а для іншої – Li / TiS_2 500 Вт-год./кг [17], можна зробити висновок про перспективність використання

кремнеземів КАГ і КСГ в якості катодного матеріалу для літєвих джерел електричної енергії.

визначається морфологією отриманих нанодисперсних кремнеземів, а також вмістом струмопровідної добавки.

3. Вказано на можливість застосування вуглець-кремнеземових композитів для виготовлення катодів в гальванічних елементах з літєвим анодом.

Таблиця 2
Розрядні характеристики електрохімічних комірок, виготовлених на основі КАГ і КСГ

Матеріал	x	C _n , А·год./кг	E _n , Вт·год./кг
КАГ-15	1,52	650	1400
КАГ-20	2,23	1000	2150
КСГ-20	0,44	220	450
КСГ-30	2,13	950	2000

Робота виконана в рамках проекту № 1709 УНТЦ.

Мандзюк В.І. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій, проректор з наукової роботи.

Григорчак І.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

IV. Висновки

1. Встановлено, що в процесі ЕІ іонами літію в досліджуваних матеріалах спостерігається утворення гетерофазних станів в певних концентраційних інтервалах. Збільшенні температури призводить до звууження вказаних інтервалів, а для деяких матеріалів і до повного їх зникнення.

2. Ступінь інтеркаляції в значній мірі

- [1] C.S. Wang, G.T. Wu, W.Z. Li. Lithium insertion in ball-milled graphite // *Journal of Power Sources*, 76, pp. 1-10 (1998).
- [2] R.S. Rubino, E.S. Takeuchi. The study of irreversible capacity in lithium-ion anodes prepared with thermally oxidized graphite // *Journal of Power Sources*, 81-82, pp. 373-377 (1999).
- [3] K. Guerin, A. Fevrier-Bouvier, S. Flandrois, B. Simon, P. Biensan. On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries // *Electrochimica Acta*, 45, pp. 1607-1615 (2000).
- [4] M. Gaberscek, M. Bele, J. Drogenik, R. Dominko, S. Pejovnik. Improved carbon anode for lithium batteries // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(4), pp. 171-173 (2000).
- [5] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger, E. Levi, Y. Gofer. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons' surface chemistry // *Journal of Electrochemical Society*, 149(2), pp. A152-A161 (2002).
- [6] В.С. Перов, И.В. Кедринский, Е.В. Махонина. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // *Неорганические материалы*, 33(9), сс. 1031-1040 (1997).
- [7] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция. Структура интеркалируемых материалов и ее изменение // *Электрохимия*, 34(7), сс. 741-747 (1998).
- [8] Н.В. Коровин. Электрохимическая интеркаляция в катодные материалы. Электродные потенциалы // *Электрохимия*, 34(7), сс. 748-754(1998).
- [9] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // *Электрохимия*, 35(6), сс. 748-754(1999).
- [10] Л.Н. Ольшанская. Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // *Электрохимическая энергетика*, 2(2), сс. 66-78 (2002).
- [11] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький, Р.П. Лісовський. Інтеркаляція літію в TiO₂: енергетичний рельєф, вплив на електронну структуру та особливості термодинаміки процесу // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика*. Випуск 1, сс. 61-72 (2000).
- [12] І.Ф. Миронюк, В.В. Лобанов, Б.К. Остафійчук, І.І. Григорчак, Р.В. Ільницький. Електронна структура та властивості діоксиду титану, інтеркальованого металевим літєм // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(3), сс. 493-499 (2001).
- [13] И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. *Химические источники тока с литиевым электродом*. Изд-во Красноярского ун-та, Красноярск. 247 с. (1983).
- [14] І.Ф. Миронюк, В.М. Огєнко, Б.К. Остафійчук, В.І. Мандзюк, І.І. Григорчак. Термодинамічні особливості струмоутворюючого процесу в літєвих джерелах з катодом на основі пірогенного діоксиду кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла*, 2(4), сс. 735-741 (2001).
- [15] Б.А. Равдель, М.Ю. Позин, К.И. Тихонов, А.Л. Ротинян. Термодинамические свойства электрохимической цепи Li/LiClO₄ (пропиленкарбонат)/Li_xMnO₂ // *Электрохимия*, 23(11), сс. 1459-1464 (1987).

- [16] Е.Ф. Шека, В.Д. Хаврюченко, И.В. Маркичев. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов и компьютерное моделирование // *Успехи химии*, 64(5), сс. 419-445 (1995).
- [17] G. Betz, H. Tributsch. Energy conversion and storage using isertion materials // *Prog. Solid State Chem.*, 16(4), pp. 195-220 (1985).

V.I. Mandzyuk, I.F. Muronyuk, B.K. Ostafiychuk, I.I. Grigorchak

Thermodynamics Properties of Li / LiBF₄ (γ - Butirolactone) / SiO₂ Electrochemical Circle

*Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, e-mail: mandzyuk_yova@rambler.ru, phone: +(03422) 59-60-75*

The thermodynamics peculiarities of current origin in the cathode made on the basis of C-modified silica are explored by the method of chemical potential spectroscopy. It is shown, that the formation of the heterophase states takes place in some concentration intervals during intercalation process in the explored materials. Possibility of the use of nanodispersive silica as cathode material for the lithium power sources is marked.