

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА  
СПОРТУ УКРАЇНИ

**ВІСНИК**  
**ПРИКАРПАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО**  
**УНІВЕРСИТЕТУ**  
**імені Василя Стефаника**

**СЕРІЯ ХІМІЯ**

**ВИПУСК XII**



Івано-Франківськ  
2011

І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський,  
Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин

## Вплив умов отримання станум діоксиду на енергоємнісні параметри електрохімічної системи Li / SnO<sub>2</sub>

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна

Визначені енергетичні характеристики літєвих джерел електричної енергії з катодами на основі дослідних зразків нанодисперсного станум діоксиду, одержаних газофазним пірогенним та рідкофазним золь-гель методами. Встановлено, що основними чинниками, які визначають енергетичну спроможність електрохімічної системи Li / SnO<sub>2</sub>, є дисперсність частинок катодного матеріалу та ступінь їх гідратованості. Методами циклічної вольтамперометрії та гальваностатичного розряду показано, що електрохімічні процеси при розряді джерела зумовлені взаємодією йонів літію з SnO<sub>2</sub> з утворенням металічного олова та наступним формуванням інтерметалідних фаз Li<sub>x</sub>Sn.

**Ключові слова:** станум діоксид, літєве джерело електричної енергії, ступінь гідратованості, питома ємність, інтерметалідні фази.

I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.O. Kotsyubynsky,  
R.V. Ilnytsky, V.L. Chelyadyn

## The Effect of Condition Obtaining of Tin Dioxide on Energy Parameters of Li / SnO<sub>2</sub> Electrochemical System

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The energy characteristics of lithium power sources with cathodes on the basis of the research samples of nanodispersed tin dioxide, got by gas-phase pyrogenic and liquid-phase sol-gel methods, were definite. It is set, that by basic factors, which determine the power possibility of the electrochemical system Li/SnO<sub>2</sub>, are dispersion of cathode material particles and its hydrating degree. It is shown by cyclic voltammetry and galvanostatic discharge methods, that electrochemical processes were conditioned by interaction of lithium ions and SnO<sub>2</sub> with formation of metallic tin and next forming of intermetallic Li<sub>x</sub>Sn phases at the discharge of source.

**Key words:** tin dioxide, lithium power source, hydrating degree, specific capacity, intermetallic phases.

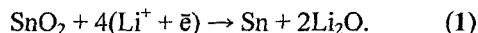
Стаття поступила до редакції 28.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

### Вступ

Створення нових функціональних нанодисперсних оксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі шляхом вдосконалення технології одержання, оптимізації структурних та морфологічних характеристик відкриває нові можливості їх практичного використання.

Упродовж останнього десятиліття активно ведуться дослідження щодо використання порошкових оксидів металів з частинками нанометричної розмірності в якості електродів електрохімічних джерел електричної енергії. Одним із перспективних матеріалів, що може

використовуватися в якості аноду літєвих джерел струму (ЛДС), є SnO<sub>2</sub> [1, 2]. Під час інтеркаляції літію у станум діоксид спочатку утворюється металічне олово:



Подальша інтеркаляція літію в олово супроводжується утворенням інтерметалідних фаз Li<sub>x</sub>Sn за рівнянням:



В інтерметалідах, на відміну від звичайних хемічних сполук, між компонентами не витримується закон простих кратних співвідношень. Ступінь інтеркаляції літію в олово може

бути досить високим (до 4,4). При  $x = 4,4$  теоретична питома ємність матеріялу під час розрахунку на одиницю маси матеріялу становить  $991 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  [3].

Для аноду на основі металічного олова, як і для всіх металічних електродів, основним недоліком є значна зміна об'єму матеріялу під час інтеркаляції літію, що приводить до руйнування електродів внаслідок значних механічних напружень [1].

Для зменшення руйнівних механічних напружень в електродному матеріялі під час електрохімічних процесів автори [4] використовували  $\text{SnO}_2$  у вигляді пустотілих сферичних наночастинок, а інші дослідники електрод формували із суміші  $\text{SnO}_2$  та листового графену [5].

Застосування порошкових оксидних матеріялів з частинками нанометричних розмірів для виготовлення електродів хемічних джерел електричної енергії дозволяє зменшити ступінь їх структурної деградації, збільшити швидкість перебігу струмоутворюючих процесів, що, у свою чергу, забезпечує тривалу експлуатацію джерел та можливість їх заряджання / розряджання великим струмом [3, 6].

Оскільки перебіг електрохімічних струмоутворюючих процесів в електродах на основі оксидних матеріялів залежить в значній мірі від хемічного стану поверхні частинок, то в даній роботі ставилась мета з'ясувати вплив адсорбованої та структурнозв'язаної води малими частинками  $\text{SnO}_2$  на енергетичну спроможність електродів, виготовлених на їх основі.

## I. Експериментальна частина

### 1.1. Одержання дослідних зразків $\text{SnO}_2$ .

1. Дослідні зразки  $\text{SnO}_2$  отримували рідкофазним золь-гель та газофазним пірогенним методами.

2. У першому способі (зразок 1) у рідкий  $\text{SnCl}_4$  за кімнатної температури покращинно додавали 30 % розчину  $\text{NaOH}$  до встановлення рН реакційного середовища 1,5 – 2,0. Одержану суспензію  $\text{SnO}_2$  розбавляли дистильованою водою, очікували завершення седиментації частинок, зливали воду над осадом і в такий спосіб здійснювали відмивання частинок 5-6 разів. Після цього продукт концентрували на вакуум-фільтрі, продовжували його промивати до відсутності у воді йонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  і висушували за температури 383 К впродовж 2 год.

3. У другому способі (зразок 2)  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  розчиняли дистильованою водою у масовому співвідношенні 1 – 1,6. У розчинену сіль при перемішуванні вводили 30 % розчин  $\text{NaOH}$  до встановлення рН реакційного середовища 3,5–4,0. Осаджений  $\text{SnO}_2$  промивали дистильованою водою до відсутності у ній слідів  $\text{NaCl}$  і сушили за температури 383 К протягом 2 год.

4. У третьому способі (зразок 3) порошок  $\text{SnO}_2$  отримували методом спалювання пари  $\text{SnCl}_4$  у воднево-повітряному полум'ї. Процес одержання станум діоксиду включав у себе: випаровування станум тетрахлориду, транспортування пари  $\text{SnCl}_4$  нагрітим азотом у пальниковий пристрій, в якому вона змішувалася з воднем і гарячим повітрям. Гомогенну реакційну газову суміш подавали у реактор, в якому згорання водню забезпечувало утворення водяної пари і гідроліз молекул  $\text{SnCl}_4$  за температури 1423-1523 К за рівнянням:



Температура в центрі реакційної камери становила 873-1023 К. При одержанні 1 кг  $\text{SnO}_2$  питома витрата  $\text{SnCl}_4$  складала 1,73 кг. При спалюванні  $\text{SnCl}_4$  зі швидкістю  $30 \text{ л} \cdot \text{год}^{-1}$  у пальниковий пристрій подавали  $43 \text{ м}^3$  водню та  $266 \text{ м}^3$  повітря. Утворені частинки  $\text{SnO}_2$  відділялися від газових продуктів реакції за допомогою циклонів і очищалися від адсорбованих молекул  $\text{HCl}$  у апараті “киплячого шару” вологим повітрям за температури 673-723 К. Для реалізації зазначеного способу використовувалася дослідно-виробнича технологічна лінія, призначена для одержання пірогенного кремнезему.

### 1.2. Фізико-хемічні методи дослідження зразків.

1. Дослідження зразків станум діоксиду X-променевою аналізою проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-0,7 у випромінюванні мідного аноду. Фокусування X-променів здійснювалось за схемою Бреґга-Брентано. Ідентифікацію дифрактограм проводили за допомогою програмного пакету FullProf Suite /WinPLOTR. Вважалось, що рефлекси на дифрактограмах як еталону, так і дослідних зразків  $\text{SnO}_2$  є згорткою компонент у формі аналітичних функцій Гавса та Лоренца. В якості еталону було використано титан діоксид анатазної модифікації виробництва Aldrich (розміри кристалітів 9 мкм). Повна ширина на половині висоти дифракційного профілю еталонного зразка на куті  $2\theta = 25,325^\circ$  становила  $0,189^\circ$ .

2. Інфрачервоні спектри (ІЧ спектри) зразків станум діоксиду записували за допомогою Фур'є-спектрометра Thermo Nicolet. Для цього наважку зразка (4 мг) змішували з  $\text{KBr}$  у співвідношенні 1:100, подрібнювали 10 хв. у вібраційному млинку. Із приготовленої суміші пресуванням формували прозору пластинку розміром  $20 \times 5 \text{ мм}^2$ .

3. Питому поверхню  $S_n$  синтезованих порошоків вимірювали методом адсорбції аргону з потоку аргон-гелієвої суміші за температури 77,2 К, використовуючи для обліку об'єму адсорбованого газу хроматограф. Похибка вимірів не перевищувала 6 %.

4. Термічну дегідратацію дослідних зразків вивчали методом дериватографії (дериватограф

Nethz, фірма "МОН", Угорщина) при швидкості нагріву 10 град. · хв.<sup>-1</sup>

**5. Електрохімічне вкорінення йонів літію** здійснювалось у триелектродних скляних чарунках із розділеним катодним і анодним простором у гальваностатичних умовах на установці ПІОНІТ Р2.00-хх. Катод виготовлявся із однорідної суміші SnO<sub>2</sub>, струмопровідної добавки (ацетиленової згури) та зв'язуючого компоненту – тефлону у масовому співвідношенні 94 : 5 : 1. Для досягнення консистенції пасти до отриманої суміші додавався ацетон. Пасту наносили на нікелеву сітку площею 0,4 см<sup>2</sup> і підпресовували (тиск пресування становив 3 МПа). Два інші електроди – анод і порівняльний – виготовляли із літійової фольги шляхом напрусовування останньої на нікелеву сітку. Перед компоновкою модельного джерела струму електроди витримувалися впродовж 30 хв. у сушильній камері за температури 423 К. В якості електроліту використовувався одномолярний (1М) розчин солі тетрафторборату літію (LiBF<sub>4</sub>) в  $\gamma$ -бутиролактоні. Всі операції складання чарунок проводилися у сухому боксі, заповненому аргоном та осушеному P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Виготовлені чарунки витримувалися для досягнення термодинамічної рівноваги протягом 24 год. Рівноваговий електродний потенціал досліджуваних матеріалів відносно літійового електроду порівняння становив 2,86 – 3,35 В. Вкорінення літію проводилось у гальваностатичному режимі за густиною струму 50 мкА/см<sup>2</sup>. Енергетичну спроможність катодного матеріалу на основі SnO<sub>2</sub> оцінювали за кількістю хемічних еквівалентів  $x$ , що були витрачені на утворення Li<sub>2</sub>O (рівняння 1) та Li<sub>x</sub>Sn (рівняння 2), а також за його питомою ємністю  $C_n$  (мА·год. / г).

**6. Циклічні вольтамперограми** реєструвалися у ділянці потенціалів НВК (напряга відкритого кола) 0,05 В зі швидкістю сканування 0,5 мВ/с на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab PGSTAT / FRA-2 (ECONEMIE, Голляндія).

## II. Результати та обговорення

Для всіх синтезованих матеріалів єдиною кристалічною фазою був станум діоксид (рис. 1).

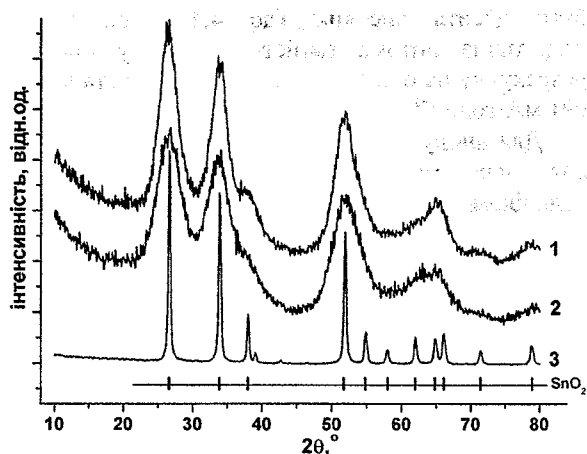


Рис. 1. X-проміневі дифрактограми зразків, отриманих рідкофазним (1 і 2) і газофазним (3) способами.

Для розрахунку об'ємно усередненої форми та розміру ділянок когерентного розсіювання (ОКР) була використана феноменологічна модель на основі формули Шерера з представленням функції фізичного уширення у вигляді лінійної комбінації сферичних гармонік [7]. ОКР станум діоксиду, отриманого гідролізом SnCl<sub>4</sub> і SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, мають форму еліпсоїда, головна вісь якого лежить вздовж напрямку [111]. Лінійні розміри ОКР вздовж цього напрямку становили для зразків 1 та 2 відповідно 1,6 та 2,2 нм, що добре узгоджується з даними прямого спостереження методом ТЕМ (табл. 1). Розміри ОКР для пірогенного SnO<sub>2</sub> становлять 15-20 нм (табл. 1).

Для ІЧ-спектрів матеріалів, синтезованих рідкофазним способом, характерними є широкі смуги поглинання в околі 1634 та 3420 см<sup>-1</sup>, які відповідають поглинанню коливними модами зв'язків О-Н для адсорбованих недисоційованих молекул Н<sub>2</sub>O ( $\delta$ -Н<sub>2</sub>O) та хемосорбованих структурних гідроксильних груп ОН<sup>-</sup> ( $\nu$ -ОН) відповідно (рис. 2). Ці моди відсутні в спектрі зразка, отриманого пірогенним способом, що підтверджує його порівняно слабку гідратованість.

Виявлено, що максимальна питома ємність модельних ЛДС з катодами на основі отриманих матеріалів залежить від їх структурних та морфологічних параметрів (рис. 3). Водночас, хід

Таблиця 1

Фізико-хімічні параметри вихідних матеріалів

№ дослідного зразка	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Втрата маси після прожарювання при 1273 К, %	Розміри частинок (дані ТЕМ), нм	Розміри ОКР, нм
1	186	15,5	1,0 ÷ 3,0	1,6 x 1,0
2	92	10,8	1,8 ÷ 3,5	2,1 x 1,6
3	16	0,3	10 ÷ 180	15,0-20,0

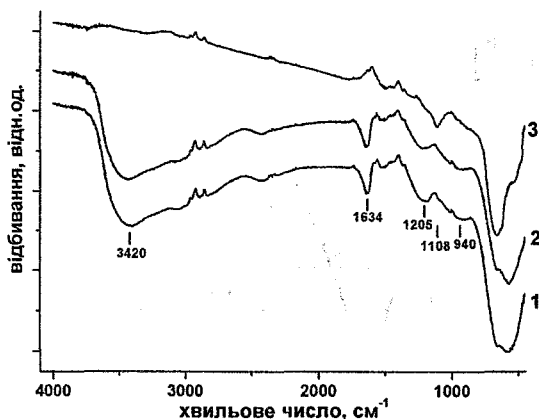


Рис. 2. Оптичні спектри відбивання в ІЧ-діапазоні для зразків, отриманих рідкофазним (1 і 2) та газозфазним (3) способами.

всіх розрядних залежностей характеризується спільними формами, зокрема на всіх розрядних кривих можна виділити по дві точки зміни швидкості спаду різниці потенціалів  $\text{SnO}_2/\text{Li}$ . Таким чином, формуються три концентраційні інтервали значень ступеня вкорінення  $x$ :  $0 < x < 0,33$ ;  $0,33 < x < 2$  і  $2 < x < 2,7$  (для зразка 1),  $0 < x < 0,17$ ;  $0,17 < x < 1,25$  і  $1,25 < x < 1,6$  (для зразка 2) та  $0 < x < 2$ ;  $2 < x < 1,8$  і  $1,8 < x < 6,5$  (для зразка 3).

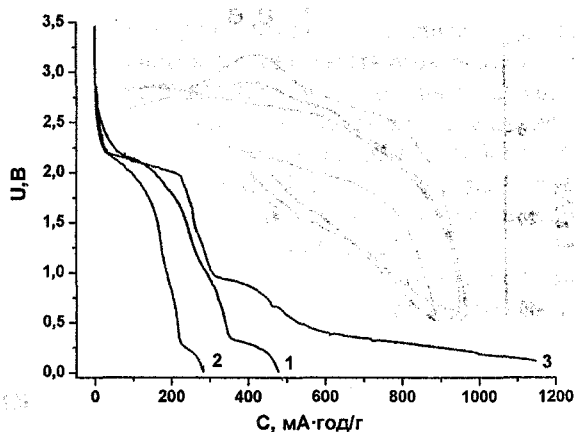


Рис. 3. Розрядні криві модельних ЛДС з катодами на основі  $\text{SnO}_2$ , отриманого рідкофазним (1 і 2) та газозфазним (3) способами.

Характерною особливістю розрядних кривих для зразків 1 і 2 є відсутність плато в околі 0,8 В, наявність якого властива об'ємним системам на основі  $\text{SnO}_2$  [8]. Водночас, авторами [9] виявлено поступове звуження цього плато при зменшенні розмірів частинок станум діоксиду з 11 до 5,6 нм і його зникнення для частинок розміром  $\sim 2,3$  нм. Такий результат є ще одним свідченням того, що розміри частинок станум діоксиду (зразки 1 і 2), отриманих рідкофазним способом, не перевищують 2-3 нм. Для зразка 3, розміри частинок якого становлять 10-180 нм, розрядна крива характери-

зується більш пологим спадом саме в околі напруги 0,8 В. Відсутність яскраво вираженої горизонтальної плато, яку приписують формуванню  $\text{Li}_2\text{O}$  фази [9], можна пояснити тим, що для даного матеріалу характерне значне розсіяння частинок за розмірами, що зумовлено особливостями пірогенної синтези. Таким чином, у випадку зразків 1 і 2 та в деякій мірі зразка 3, механізм реакційної здатності літію відрізняється від типових процесів вкорінення/екстракції літію в об'ємні матеріали на основі  $\text{SnO}_2$ .

Розрядні криві для ЛДС з катодами на основі отриманого рідкофазним методом  $\text{SnO}_2$  є однотипними, при цьому 80-90 % питомої ємності ЛДС припадає на другий концентраційний інтервал. Для ЛДС на основі  $\text{SnO}_2$ , отриманого пірогенним способом, розрядна крива характеризується порівняно ширшими інтервалами значень ступеня вкорінення йонів  $\text{Li}^+$  та вищими значеннями розрядної напруги, яка їм відповідає. Питома ємність приблизно порівну розподілена між 2 та 3 концентраційними інтервалами.

Можна припустити, що на першому інтервалі відбувається деструкція електроліту з одночасним формуванням на поверхні катодного матеріалу пасивуючого шару, який складається із фторидів та оксид-гідроксидів літію [10]. Дані процеси є наслідком побічних електрохімічних реакцій на межі розділу електроліт/катод. На другому інтервалі відбувається формування сполуки  $\text{Li}_2\text{O}$  та відновлення металічного Sn. Третій інтервал відповідає утворенню сполук  $\text{Li}_x\text{Sn}$ . Оскільки вказані електрохімічні процеси протікають паралельно і виділити чіткі межі між фазовими перетвореннями у системі неможливо, то запропонований поділ є достатньо умовним.

Для перевірки цієї гіпотези проводилися X-проміневі дифрактометричні дослідження фазового стану всіх катодних матеріалів після розряду (рис. 4).

Для катодів на основі матеріалів, отриманих рідкофазним методом, єдиною зафіксованою додатковою кристалічною фазою є фторид літію, причому його відносний вміст близький для обох випадків. Наявність металічного олова виявлено тільки у складі катоду на основі пірогенного  $\text{SnO}_2$ , причому в цьому випадку відносний вміст  $\text{LiF}$  приблизно вдвічі менший, порівняно з катодами на основі матеріалів 1 та 2.

Враховуючи те, що розміри частинок пірогенного станум діоксиду є значно більшими порівняно з частинками матеріалів, отриманих рідкофазним способом, а кількість сорбованих форм води на його поверхні в десятки разів менша, можна припустити, що при інших однакових умовах саме вміст води стає фактором, який визначатиме значення питомої ємності катодного матеріалу.

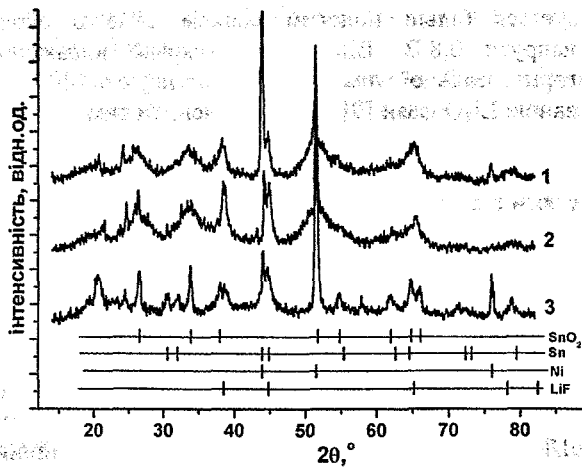
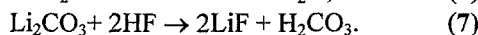
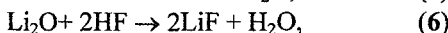
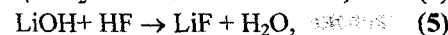
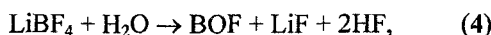


Рис. 4. X-проміневі дифрактограми катодів на основі  $\text{SnO}_2$ , отриманого рідкофазним (1 і 2) та газофазним (3) способами після завершення процесу розряду ЛДС.

Відомо, що сіль  $\text{LiBF}_4$  сольватує у розчині  $\gamma$ -бутирилактону (ГБЛ) з утворенням комплексів  $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_2]^+$  чи  $[\text{Li}(\text{ГБЛ})_3]^+$ , де ГБЛ – молекула  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$  [11]. Позитивно заряджені комплекси  $[\text{Li}(\text{ГБЛ})]$  поблизу катоду взаємодіють з протонами, що спричиняє розкриття лактонових кілець з приєднанням протонів та йонів літію до обірваних зв'язків кисню чи карбону та утворенням етерних чи естерних груп [12], водночас, під час взаємодії з  $\text{OH}$ -групами, вони будуть утворювати молекули  $\text{H}_2\text{O}$ . Таким чином, поблизу катоду протікає кілька хемічних реакцій, кінцевим продуктом яких є  $\text{LiF}$  [13]:



У результаті формування на поверхні частинок шару  $\text{LiF}$  відбувається блокування доступу йонам літію до катодного матеріалу, за рахунок чого зменшується величина його питомої ємності.

Для ідентифікації електрохімічних процесів, які відбуваються не тільки при першому розряді ЛДС, але й при його циклюванні, були отримані циклічні вольтамперограми (CV-криві), представлені на рис. 5.

Для зразків, отриманих рідкофазним способом, CV-криві першого циклу однотипні як за формою, так і за величиною перенесеної електрики під час заряду / розряду (табл. 2). На залежності  $I = f(V)$  першого циклу для зразків 1 та 2 фіксується катодний пік з максимумами при 0,83 і 0,78 В відповідно, який можна приписати формуванню металічного  $\text{LiF}$ ,  $\text{Sn}$  та фази  $\text{Li}_2\text{O}$ , яка стабілізує механічні властивості катоду. Вміст  $\text{Li}_2\text{O}$ , відповідно до [9], повинен спадати із зменшенням розмірів частинок  $\text{SnO}_2$ . При потенціалах, менших за 0,5 В, відбувається взаємодія металічного  $\text{Sn}$  з літієм, що приводить до формування

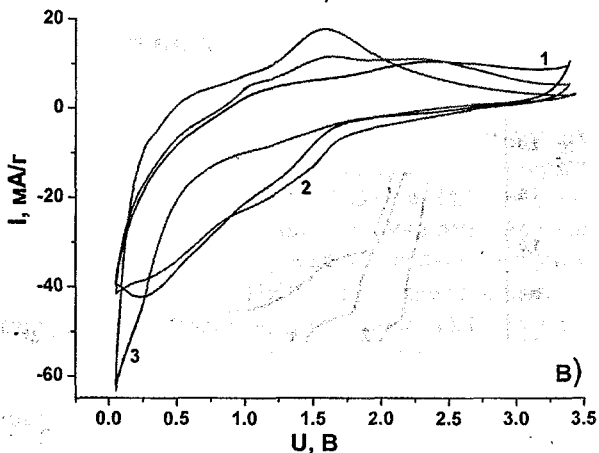
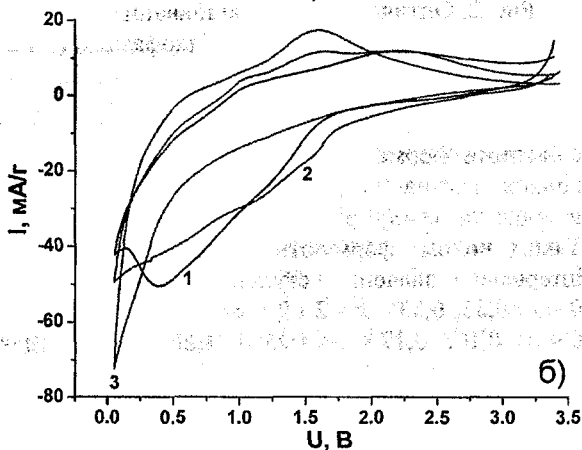
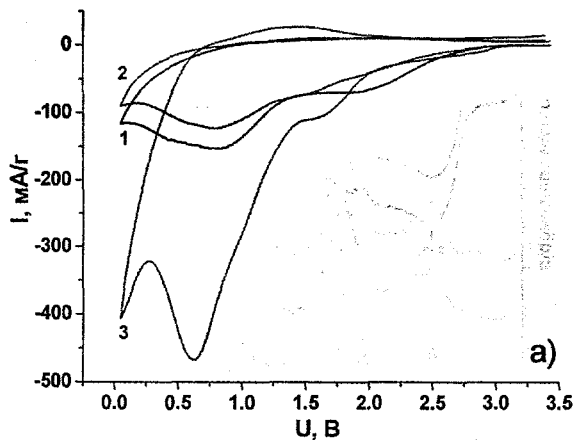


Рис. 5. Циклічні вольтамперограми електрохімічного джерела на основі станум діоксиду при першому (а), другому (б) і третьому (в) розрядному циклах.

інтерметалідних сполук  $\text{Li-Sn}$ . При першому розряді не вдається чітко ідентифікувати піки, які відповідають такому формуванню фаз, що зумовлено їх перекриттям піком при 0,8 В. Формування безперервного ряду сполук  $\text{Li}_n\text{Sn}_m$ , кожна з яких характеризується своїм потенціалом відновлення, не дає можливості відокремити одну фазу від іншої, проте на другому і третьому розрядному циклі для зразка 1 спостерігаються піки в околі 0,4 В та 0,24 В, які засвідчують реакції утворення інтерметалідних фаз [14, 15].

Величина перенесеної електрики під час заряд / розрядних процесів

Катод на основі дослідного матеріалу	I цикл			II цикл			III цикл		
	$Q_{\text{розр}} / \text{Кл/г}$	$Q_{\text{зар}} / \text{Кл/г}$	$Q_{\text{розр}} / Q_{\text{зар}}$	$Q_{\text{розр}} / \text{Кл/г}$	$Q_{\text{зар}} / \text{Кл/г}$	$Q_{\text{розр}} / Q_{\text{зар}}$	$Q_{\text{розр}} / \text{Кл/г}$	$Q_{\text{зар}} / \text{Кл/г}$	$Q_{\text{розр}} / Q_{\text{зар}}$
1	550	45	12,22	137	45	3,04	106	42	2,52
2	418	40	10,45	138	45	3,07	109	44	2,48
3	1198	71	16,87	98	49	2	75	48	1,56

Для зразка 2 ці піки практично відсутні, що може бути пов'язано з швидкою забудовою поверхні катодного матеріалу на його основі шаром фази LiF, що підтверджується ходом розрядної кривої для ЛДС з катодом на основі цього матеріалу. На всіх зарядних кривих ЛДС з катодом на основі зразка 1 спостерігається пік, максимум якого зміщується у сторону вищих потенціалів під час зростання числа циклів: 2,036 В – для I-го, 2,160 В – для II-го і 2,341 В – для III-го. Для ЛДС на основі зразка 2 спостерігається пік при потенціалі 2,214 В.

На CV-кривих першого розрядного циклу для ЛДС на основі отриманих рідкофазним методом зразків спостерігається ділянка, яку можна приписати процесу формуванню пасивуючої плівки на поверхні катодного матеріалу. Можна зробити висновок про близькість електрохімічних процесів, що відбуваються в обох досліджуваних системах. Відмінність у значеннях перенесеного заряду при першому розряді (550 і 418 Кл/г для ЛДС на основі зразків 1 та 2, відповідно) може бути пов'язана із порівняно більшою величиною питомої поверхні зразка 1 (табл. 2).

Принципово інші циклічні вольтамперограми отримано для ЛДС на основі пірогенного SnO<sub>2</sub>. Пік, який відповідає за утворення металічного Sn та Li<sub>2</sub>O, для даного матеріалу знаходиться в околі потенціалу 0,63 В і є значно інтенсивнішим у порівнянні із характеристиками CV-кривих для ЛДС на основі зразків 1 і 2 (рис. 5, а). Таким чином, величина заряду, яка переноситься при катодних процесах першого циклу більша приблизно у 2,5 рази. Ймовірно, це відповідає

інтенсивному паралельному утворенню фаз Li<sub>2</sub>O та Sn [9]. Суттєва відмінність спостерігається також у величинах перенесеної електрики під час 2 і 3 розрядних циклів, що може бути пояснено різницею у значеннях питомої поверхні зразків, отриманих рідкофазним та пірогенним способами. Фази Li<sub>2</sub>O у складі катодного матеріалу ЛДС після розряду не виявлено для жодного дослідження, проте слід врахувати, що для цієї сполуки ймовірним є близький до аморфного стан. Окрім того, рефлексі максимальної інтенсивності для фази Li<sub>2</sub>O частково накладаються на широкі піки фази SnO<sub>2</sub>, що утруднює їх ідентифікацію.

## Висновки

1. Показано, що використання нанодисперсного SnO<sub>2</sub> в якості катодного матеріалу дає можливість створити ЛДС з питомою енергетичною ємністю, що перевищує 1000 мА·год·г<sup>-1</sup>.

2. Для джерел живлення на основі SnO<sub>2</sub>, отриманого рідкофазним та пірогенним методами, зафіксовано різні механізми струмоутворення, що зумовлені, в першу чергу, різним ступенем гідратованості поверхні частинок станум діоксиду.

3. При розряді джерела струму з катодом на основі гідратованого станум діоксиду відбуваються побічні електрохімічні реакції літію з продуктами розкладу електроліту, кінцевим продуктом яких є фаза LiF. Плівка фториду літію, покриваючи поверхню частинок катодного матеріалу, обмежує їх контакт з йонами Li<sup>+</sup>, що різко знижує енергетичну ємність модельного джерела струму.

## Література

1. Idota Y., Kubota T., Matsuduji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material // Science. – 1997. – 276. – P. 1395-1397.
2. Courtney I.A., Dahn J.R. Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO<sub>2</sub> and Sn<sub>2</sub>BPO<sub>6</sub> glass // The Journal of Electrochemical Society. – 1997. – N. 144. – P. 2943-2948.
3. Courtney I.A., Dahn J.R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites // The Journal of Electrochemical Society. – 1997. – V. 144. – P. 2045-2052.
4. Deng D., Lee J.Y. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates for high capacity Li<sup>+</sup> ion storage // Chem. Mater. – 2008. – V. 20(5). – P. 1841.
5. Paek S.-M., Yoo E.J., Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO<sub>2</sub>/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure // Nano Lett. – 2009. – V. 9(1). – P. 72.

6. **Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M.** Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 496-499.
7. **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials** / H.P. Klug and L.E. Alexander. 2nd Ed., Wiley, New York, 1966 p. (1954).
8. **Retoux R., Brousse T., Schleich D.M.** High-resolution electron microscopy investigation of capacity fade in SnO<sub>2</sub> electrodes for lithium-ion batteries // *The Journal of Electrochemical Society*. – 1999. – V. 146. – P. 2472-2476.
9. **Ahn H.-J., Choi H.-C., Park K.-W., Kim S.-B., Sung Y.-E.** Investigation of the structural and electrochemical properties of size-controlled SnO<sub>2</sub> nanoparticles // *J. Phys. Chem.* – 2004. – V. 108. – P. 9815-9820.
10. **Perla B. Balbuena, Wang Y.** Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase. – Imperial college press, 407 p. (2004).
11. **Fukushima T., Matsuda Y., Hashimoto H., Arakawa R.** Solvation of lithium ions in organic electrolytes of primary lithium batteries by electrospray ionization-mass spectroscopy // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 110, № 1. – P. 34-37.
12. **Фатеев С.А., Рудаков В.М.** Электрохимическая и химическая стабильность электролитов на основе гамма-бутиролактона // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 5, № 4. – С. 256-259.
13. **Park M.-S., Wang G.-X., Kang Y.-M., Wexler D., Dou S.-X., Liu H.-K.** Preparation and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> nanowires for application in lithium-ion batteries // *Angew. Chem. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 750-753.
14. **Moon T., Kim C., Hwang S.-T., Park B.** Electrochemical properties of disordered-carbon-coated SnO<sub>2</sub> nanoparticles for Li rechargeable batteries // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2006. – V. 9, N. 9. – P. 408-411.

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

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

**Коцюбинський В.О.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Ільницький Р.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Челядин В.Л.** – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Рецензент**

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.



## ЗМІСТ

---

---

### ЕЛЕКТРОХЕМІЯ

---

---

- В.Л. Челядин, В.О. Коцюбинський, І.Ф. Миронюк. Струмоутворення у літєвих джерелах з катодом на основі гідратованого діоксиду титану.....4
- І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.О. Коцюбинський, Р.В. Ільницький, В.Л. Челядин. Вплив умов отримання станум діоксиду на енергоємнісні параметри електрохімічної системи Li / SnO<sub>2</sub>.....32
- Х.С. Бесага, Р.В. Ільницький, Я.І. Вахула, І.В. Луцюк. Інтеркаляція літію в титану (IV) оксид, допований сульфуром.....39

---

---

### НЕОРГАНІЧНА ХЕМІЯ

---

---

- О.М. Дуда, І.Ю. Костів. Осадження магній гідроксиду з хлоридмагнієвих розчинів, декарбонізованим доломітом за низької температури.....44

---

---

### ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА

---

---

- В.В. Кусьнеж. Одержання, фізичні властивості плівок і кластерів CdS та структури на їх основі.....48
- Б.І. Рачій. Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю.....61
- М.Я. Сегін. Катодні речовини літєвих джерел струму на основі лазерно-модифікованого діоксиду титану.....73
- Р.Ю. Петрусь. Створення та фотоелектричні властивості структур на основі багатокомпонентних халькогенідів.....85

---

---

### ФІЗИКА ТА ХЕМІЯ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ

---

---

- С.А. Галігузова. Фізико-хімічні процеси електрохімічної інтеркаляції Li<sup>+</sup> у Zn-заміщені літій-залізні шпінелі.....96

---

---

### ХЕМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

---

---

- Т.Р. Татарчук. Механізм синтезу літійвмісних феритів, реакційна здатність та прогнозування властивостей.....107
- В.В. Прокопів (мол.). Дефектоутворення у тонких плівках станум телуриду під час вирощування з парової фази.....119