

## ЛІТІЙ-ІОННА ІНТЕРКАЛЯЦІЯ $\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$ З ШАРУВАТОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ

Побудовано діаграму потенціал–склад для нестехіометричних фаз втілення  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$ . Використовуючи метод ЕРС визначено динаміку зміни основних термодинамічних функцій від гостьового навантаження  $x$  в області  $0 < x \leq 7$ . Визначені коефіцієнти дифузії літію в  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  при  $x=0,8$  і  $4,2$  із використанням методу імпедансної спектроскопії. Обговорюється вплив термодинамічних і кінетичних параметрів на розрядну хвилю  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  катоду згідно природи інтеркаляційних процесів.

Potential–composition diagram are constructed for  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  nonstoichiometric compounds. Thermodynamic intercalation parameters are evaluated by e.o.m. method, with intercalation level  $x$  range  $0 < x \leq 7$ . The solid state diffusion of lithium into  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  was investigated for  $x=0,8$  and  $4,2$ . Dependence of thermodynamic and kinetic intercalation parameters on discharge curve of  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  catod is discussed in light of the nature of the intercalation processes.

### Вступ

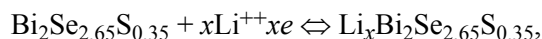
Інтерес до вивчення термодинаміки і кінетики літій-іонної інтеркаляції халькогенідів вісмуту із шаруватою кристалічною структурою, зумовлений їх використанням в якості катодних матеріалів для літійових джерел струму, де літій-іонна інтеркаляція – струмотворча реакція [1,2]. У роботах [3,4] вивчено термодинаміку літій-іонної інтеркаляції телуриду  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і селеніду вісмуту  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  із шаруватою кристалічною структурою.

Викликає інтерес вивчення особливостей літій-іонної інтеркаляції шаруватого халькогеніду вісмуту, що має склад  $\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  для використання його в якості катодного матеріалу у літійових джерелах струму. Для досліджень використовувались двоелектродні електрохімічні комірки з  $\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  катодом і металічним літійовим анодом в  $1\text{M LiBF}_4$  на  $\gamma$ -бутиролактоні – ця електрохімічна система збиралась у гудзикових корпусах ( $\varnothing 22\text{мм}$ ). Монокристали  $\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  синтезовані із стехіометричного складу вихідних компонент і вирощені методом Бріджмена. Для досліджень монокристали подрібнювались у порошок з максимальним діаметром  $75\text{ мкм}$ , який наносився на нікелеву сіточку із зв'язуючим.

### Експериментальні результати і їх обговорення

Зібрана комірка і джерело струму розряджались у гальваностатичних умовах струмом  $25\text{ мкА/см}^2$ . Як відомо, під час розряду катодів із шаруватих

халькогенідів вісмуту відбувається літій-іонна інтеркаляція [3,4]:



де  $x$  – ступінь інтеркаляції, тобто кількість впроваджених атомів, що припадає на одну молекулу кристалічної матриці. Ступінь інтеркаляції (готового навантаження) регулювалась в даних умовах часом розряду. Вивчались хронопотенціограми при різних ступенях розряду через  $10$  діб після відключення розряду, коли варіації електродного потенціалу не перевищували  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  В/год.

Розряд електрохімічних комірок і макетів джерел струму здійснювався в гальваностатичних умовах за допомогою тестера фірми *MACCOR* із комп'ютерним управлінням. Хронопотенціограми записувались за допомогою потенціостата П-5827М із самописцем КСП-4. Для визначення температурної залежності ЕРС використовувалась термокамера ТК-1 і високоомний цифровий вольтметр В7-28. Імпедансні вимірювання здійснювались з використанням амплітудно-частотного аналізатора 1255 *FRA* з комп'ютерним управлінням.

На рис.1 представлена діаграма потенціал–склад для нестехіометричних фаз впровадження  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  в  $1\text{M LiBF}_4$  на  $\gamma$ -бутиролактоні в області  $0 < x \leq 7$ . Визначивши рівноважні електродні потенціали фаз впровадження (рис.1), отримано зміну вільної енергії Гібса процесу електрохімічної інтеркаляції за формулою [6]:

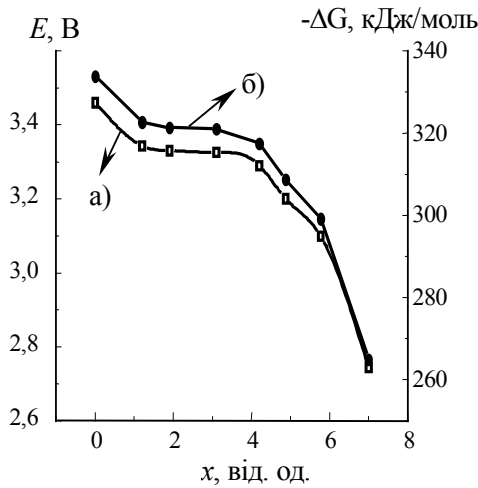


Рис.1. Діаграма потенціал–склад: залежність  $E$  від  $x$  і зміна вільної енергії процесу інтеркаляції (а), залежність  $\Delta G$  від ступеня інтеркаляції для  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  (б).

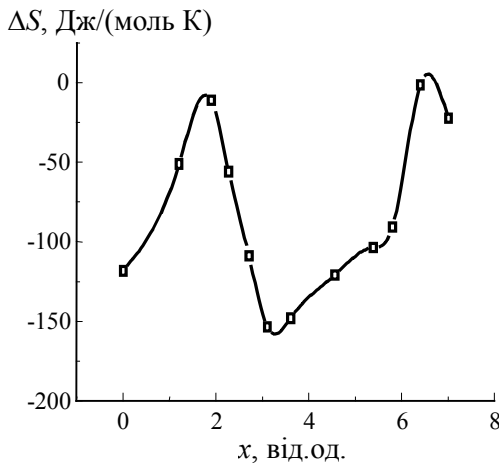


Рис.2. Зміна ентропії процесу утворення  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  від ступеня інтеркаляції.

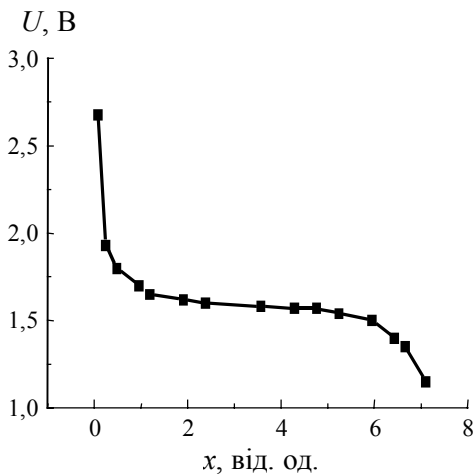


Рис.3. Розрядна крива  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  в  $1\text{M LiBF}_4$  на  $\gamma$ -бутиролактоні.

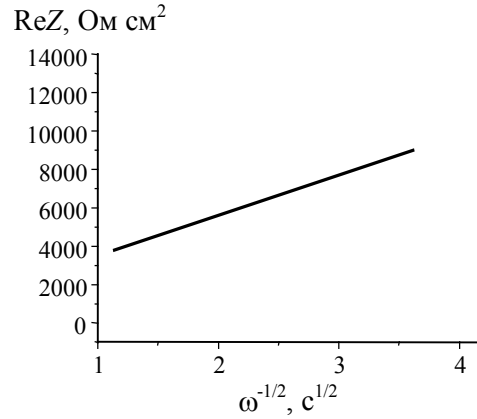


Рис.4. Залежність  $\text{Re}(Z) - \omega^{-1/2}$  для  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  на  $1\text{M LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні при  $x=4,2$ .

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E, \quad (1)$$

де  $n$  – кількість електронів, що бере участь в реакції,  $F$  – число Фарадея.

Порівнюючи одержану діаграму і значення  $\Delta G$  для  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$  з відповідними значеннями для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [4], можна зробити висновок, що заміна в шаруватій структурі селеніду вісмуту біля 12% селену на атоми більш електронегативного елементу сірки значно збільшує електродні потенціали відповідних нестехіометричних фаз впровадження, а також абсолютне значення вільної енергії процесу утворення (рис.1).

Із температурної залежності ЕРС в області  $20\text{--}50^\circ\text{C}$ , визначено зміну ентропії процесу інтеркаляції за формулою [5]:

$$\Delta S = nF \left( \frac{dE}{dT} \right). \quad (2)$$

Залежність зміни ентропії  $\Delta S$  від ступеня інтеркаляції подано на рис.2, яка є кривою із двома яскраво вираженими максимумами. Збільшення ентропії при  $0 < x \leq 2$  на початку інтеркаляції найбільш ймовірно зв'язане з утворенням розупорядкованої структури [6] і, як видно із розрядної кривої на рис.3, супроводжується різким спадом розрядної напруги в даній області. В області  $2 \leq x \leq 5$  слід чекати упорядкування, яке викликає невеликі зміни розрядної напруги. А в області  $x > 5$  слід чекати нового розупорядкування і, як видно, на розрядній кривій різкого спаду напруги (рис.3).

Для оцінки значень коефіцієнтів дифузії  $D$  іонів літію за ван-дер-ваальсовими просторами  $\text{Bi}_2\text{Se}_{2,65}\text{S}_{0,35}$ , вимірювалась частотна залежність електрохімічного імпедансу двоелектродної ко-

мірки  $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{2.65}\text{S}_{0.35}/1\text{MLiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутіролактоні/Li в області  $10^{-2}$ - $10^0$  Гц при  $x=0,8$  і  $4,2$  [7,8].

Одержані імпедансні дані, оброблялись в координатах  $\text{Re}(Z) - \omega^{-1/2}$  для визначення коефіцієнта Варбурга  $A_\omega$ , де  $\text{Re}(Z)$  – дійсна частина імпедансу,  $\omega=2\pi f$  – кутова частота. Виходячи із  $A_\omega$  оцінювалось значення коефіцієнтів хімічної дифузії [9].

Одержана залежність  $\text{Re}(Z) - \omega^{-1/2}$  для  $x=4,2$  наведена на рис.4. Вирахувані значення  $D\text{Li}^+$  дорівнюють  $5,39 \cdot 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  при  $x=0,8$  і  $6,1 \cdot 10^{-15}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  при  $x=4,2$  – не типові значення для шаруватих халькогенідів. Так, наприклад,  $D\text{Li}^+$  для  $\text{TiS}_2$  при  $x=0,32$  складає  $4,1 \cdot 10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  [10,11]. Таке значне зменшення коефіцієнтів дифузії літію у катоді із  $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.65}\text{S}_{0.35}$  найбільш ймовірно може бути викликано осіданням атомів сірки між шарами.

#### Висновки

Позитивні тенденції термодинаміки інтеркаляції літієм  $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.65}\text{S}_{0.35}$ : збільшення абсолютного значення зміни вільної енергії Гібса в усій області, в порівнянні з  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , та широка область впорядкування – нейтралізується кінетичними ускладненнями процесу літій-іонного впровадження (малі значення коефіцієнтів дифузії). Це не дозволяє значно покращити розрядну криву досліджуваного матеріалу у порівнянні з розрядом  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  із шаруватою кристалічною структурою.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І., Кожушко О.І. Вплив міді на властивості селеніду вісмуту як катодного матеріалу літій-іонних елементів // Вісник Львівського ун-ту. Вип.42 ч.2: Серія хімічна. - Львів, 2002. - С.126-129.
2. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І. Катодні матеріали для літій-іонних джерел струму на основі шаруватого селеніду вісмуту // Науковий вісник ЧДУ. Вип. 86: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 2000. - С.92-94.
3. Козьмич І.Д., Григорчак І.І., Ковалюк З.Д., Бахматюк Б.П., Гаврилюк С.В., Товарищук М.В. Фізико-хімічні властивості  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  інтеркалірованого литієм // Журнал фізической химии - 1990. - **64**, №4. - С.840-843.
4. Gavriluk S.V., Grigorchak I.I., Kovalyuk Z.D., Bakhmatyuk B.P. Structure and the thermodynamic aspects of intercalation process in layered bismuth chalcogenides // International school-conference on physical problems in material science of semiconductors, September 11th-16th, 1995. - Chernivtsi, 1995. - P.109.
5. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. - М.: Высшая школа, 1984.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. - М.: Наука, 1963.
7. Егер Э., Залкинд А. Методы измерения в электрохимии. - М.: Мир, 1977.
8. Дамаскин Б.Б. Практикум по электрохимии. - М.: Высшая школа, 1983.
9. Naraayanan S.R., Shen D.H., Surampudi S., Affid A.J., Halpert G. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells // J.Electrochem.Soc. - 1993. - **140**,No.7. - P.1813-1842.
10. Бахматюк Б.П., Григорчак І.І., Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Нетьяга В.В. Імпеданс шаруватого монокристалічного дисульфідів титану, інтеркалірованого літієм // Науковий вісник ЧДУ. Вип.86: Фізика. Електроніка. - Чернівці: ЧДУ, 2000. - С.81-83.
11. Коровин Н.В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития // Электрохимия. - 1999. - **35**, №6. - С.740-748.