ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С.285-287

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V.3, №2 (2002) P. 285-287

УДК 621.318:599.23

Б.П. Бахматюк

Термодинамічні та кінетичні параметри процесу літій-іонної сорбції кристалів Bi_2Se_3

Чернівецьке відділення ІПМ НАН України,
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001, Україна

Методом ЕРС проведено фазовий і термодинамічний аналіз нестехіометричних сполук $Li_xBi_2Se_3$ в області $0 < x \le 5$. Отримано близько 100 % ефективність заряду 20 циклів розряд-заряд в області $1{,}25 < x \le 3$. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії вивчено динаміку зміни кінетичних параметрів процесу в залежності від x.

Ключові слова: процес літій-іонної сорбції, імпедансна спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 4.03.2002

В роботі [1] була встановлена здатність шаруватого Bi_2Se_3 до використання як катодного матеріалу в літієвих джерелах струму, з літій-іонним міжшаровим сорбційним механізмом струмотворчої реакції

$$Bi_2Se_3 + xLi^+ + x\,e^- \leftrightarrow Li_xBi_2Se_3,$$

де x – кількість сорбованих атомів літію на одну молекулу Bi_2Se_3, e^- – заряд електрона.

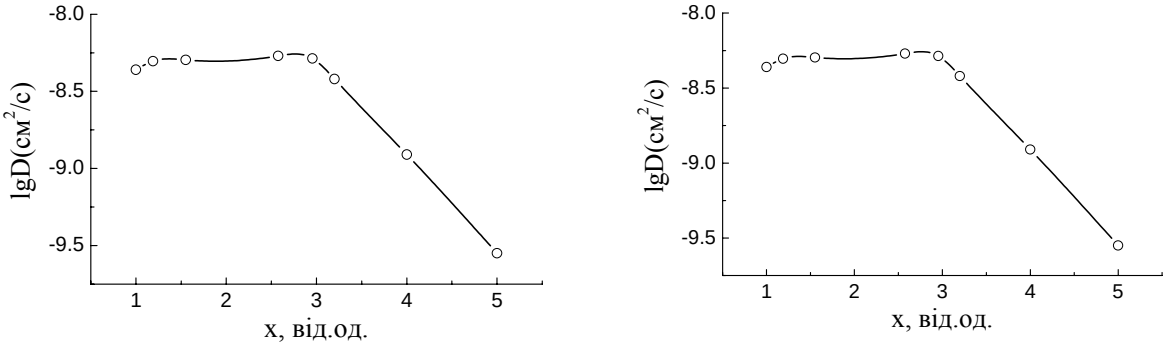
В роботі (2) розглядаються деякі термодинамічні та кінетичні аспекти цієї реакції у вузкій області $0 < x \le 1$. Більш повне розуміння можливостей такого застосування Bi_2Se_3 вимагає систематичного вивчення оборотності, термодинамічних та кінетичних особивостей процесу між шарової іонної сорбції літію, селеніду вісмуту в області $1 \le x \le 5$. Цьому і присвячена ця робота.

Придатні до міжшарової іонної сорбції (МІС) монокристали Bi_2Se_3 з яскраво вираженою шаруватою структурою, були вирощені методом Бріджмена. Експерименти проводились в трьохелектродних комірках з виготовленим із монокристалу Bi_2Se_3 робочим електродом (у формі паралелепіпеду розмірами 3×3×0,5 мм) в 1 М розчині $LiClO_4$ на пропіленкарбонаті та літій-металевим електродом порівняння і протиелектродом. Цикли сорбція (розряд) – десорбція (заряд) проводились в гальваностатичних умовах з використанням тестера фірми Maccor з комп'ютерним управлінням при $i_{роз} = 50$ мкА/см^2 та $i_{зар} = 25$ мкА/см^2. Контрольні зразки піддавались кількісному аналізу на вміст літію в кристалічній матриці з використанням полум'яної фотометрії. Рівноважні електродні потенціали фаз впровадження $Li_xBi_2Se_3$ вимірювались з допомогою високоомного вольтметра після 24 годин витримки в умовах відкритого кола. Імпедансна спектроскопія проводилась за допомогою амплітудно-частотного аналізатора Schlumderger SI 1255.

Термодинамічні параметри процесу були визначені методом ЕРС (електрорушійних сил) [4]. Представлена на рис. 1 а діаграма хімічний потенціал сорбованого атому літію (вільна енергія процесу) – склад (μ, ΔG_p-x-залежність) дозволяє зробити висновок [3] про утворення цілого ряду нестехіометричних фаз $Li_xBi_2Se_3$ в області $0 < x \le 5$. У концентраційному інтервалі $0 < x \le 1$ утворюється неперервний ряд фаз $Li_xBi_2Se_3$ [4], після чого спостерігається значне зростання міри флуктуації складу відносно середнього значення $(dx/d\mu)_T$, яке характерне для фазових переходів у системах впровадження [5]. Вузький інтервал незмішуваності ($1{,}0 < x < 1{,}25$) надалі змінюється областю існування фаз $LiBi_2Se_3$ і $Li_{1,25}Bi_2Se_3$ в області $1{,}25 < x < 3$, або відповідно [4] фазовий перехід 1-го роду. При $3 \le x \le 5$ постерігається більш помітна зміна хімічного потенціалу від кількості впровадженого літію, в результаті чого згідно із [4] можна очікувати фазового переходу 2-го роду. Визначені значення зміни вільної енергії утворення сполук $Li_xBi_2Se_3$, $\Delta G_{утв}$ мають від'ємні значення в усьому концентраційному інтервалі x, рис. 1,б, що говорить про термодинамічний дозвіл на їх існування при 298 К.

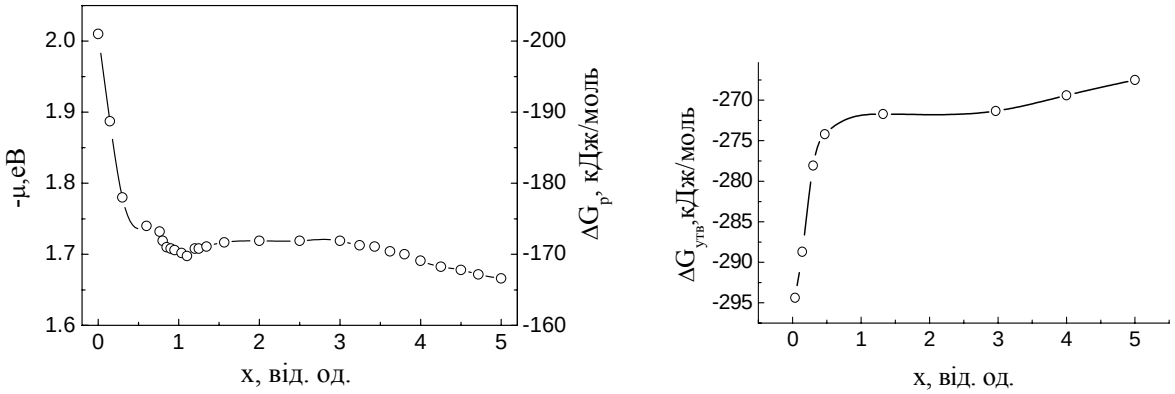
За отриманими даними циклювання розраховувалась ефективність заряду в %: $Q_a/Q_к \cdot 100$ %, де Q_a – кількість електрики, пропущеної на заряд; Q_p – кількість електрики, пропущеної на розряд, яка в області $1{,}25 < x < 3$ була близька 100 % протягом 20 циклів, що говорить про повну оборотність процесу МІС літію в області фазового переходу 1-го роду,

Як відомо, кінетика процесу МІС літію визначається сповільненими стадіями перенесення заряду і дифузії атомів літію по міжшаровим просторам кристала [6]. Використовуючи метод імпедансної спектроскопії в області частот 10^{-2}-10^5 Гц, визначено динаміку зміни основних



а) б)

Рис. 2. Залежності коефіцієнта дифузії сорбованого атому від складу (а), та опору стадії переносу заряду від складу (б) для $Li_xBi_2Se_3$.



а) б)

Рис. 1. Залежності хімічного потенціалу сорбованого атому (зміни вільної енергії процесу) від складу (а), та зміни вільної енергії утворення сполук від складу (б) для $Li_xBi_2Se_3$.

кінетичних параметрів процесу : R_{ct} – опору стадії переносу заряду і D – коефіцієнта хімічної дифузії від ступені "гостьового" навантаження кристала, x [6].

Залежність lgD-x для монокристалічного Bi_2Se_3, рис. 2 а, має горизонтальну частину (де значення D відрізняються між собою до 8 %) із середнім значенням $D = 5{,}5 \cdot 10^{-9}$ см^2/с, які знаходяться в двофазній області $Li_xBi_2Se_3$ при $1{,}25 < x \leq 3$. Такі області характеризуються збільшенням енергії кулонівського притягування впроваджених катіонів літію до аніона матриці, що і спричиняє визначальний вплив на швидкість дифузії іонів [7]. Горизонтальна площадка залежності R_{ct} – x в двофазній області $Li_xBi_2Se_3$ з середнім значенням $R_{ct} = 325$ Ом·см^2, рис. 2 б, та постійність значення D, говорить про однакові кінетичні умови МІС літію.

Таким чином, систематичне вивчення динаміки зміни термодинамічних та кінетичних параметрів процесу МІС літію, селенідом вісмуту від концентрації сорбованих атомів показали, що дана залежність має складний характер. В області співіснування фаз при $1{,}25 \leq x \leq 3$ досліджені термодинамічні та кінетичні параметри є постійними і процес характеризується високою ступінню оборотності.

***Б.П. Бахматюк** – молодший науковий співробітник.*

[1] А. с. 1570587 СССР, МКИ Н 01 М 6 / 16, 4 / 58. Химический источник тока / З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчак, И.Д. Козьмик, Э.Г. Криган, Б.П. Бахматюк (СССР). - № 4386284; Заявлено 02.03.88; Зареєстр. 08. 02. 90; ДСП. - 2 с.

[2] C. Julien, I. Samaras, A. Chevy. Stadies of Lithium insersion in bismuth Chalcogenide compounds // *Solid State Ionics*., **36,** pp. 113-120 (1989).

[3] Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, В.М. Каминский. Изучение интеркаляции слоистых полупроводников типа $A^{III}B^{VI}$ методом хронопотенциометрии //*Электрохимия*. **20**(10), сс. 1367-1369 (1984).
[4] И.Д. Козьмик, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, Б.П. Бахматюк, С.В. Гаврилюк, М.В. Товарницкий. Физико-химические свойства Bi_2Te_3 интеркалированного литием // *Журнал физической химии.* **64**(3), сс. 840-843 (1990).
[5] W.R. McKinnon, R.R. Haering. Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Eiectrochemistry*. – New York. **15**, pp. 235–261 (1983).
[6] S.R. Naraayanan, D.H. Shen, S. Surampudi, A.J. Affid and G. Halpert. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titatium disulfide rechargeable cells // *J. Eletrochem. Sos.,* **140**(7), pp. 1813-1842 (1993).
[7] Н.В. Коровин. Интеркаляция в катодные материалы. Коэфициент диффузии лития // *Электрохимия*. **35**(6), сс. 738-746 (1999).

B.P. Bakhmatyuk

Thermodynamyc and Kinetic Parameters of Interlayer Lithium Ions Sorption Process of Bi_2Se_3 Crystals

Chernivtsi Branch of the IPM NAS of the Ukraine,
5, I. Vilde str., 58001, Chernivtsi, Ukraine

Analyse phases of $LixBi_2Se_3$ and evaluated thermodynamic parameters of interlayer lithium ions sorption process of Bi_2Se_3 crystals by e.m.f. method, with x the range $0 < x \leq 5$. 20 cycles charge/discarge with near 100 % efficiency are obtained in the range $1{,}25 \leq x \leq 3$. Evaluated kinetic parameters of process has been studied as function of lithium concentration by impedance spectroscopy.