



УДК 621.315.592

© 2010

Член-кореспондент НАН України **Б. К. Остафійчук, А. Ю. Підлужна, І. І. Григорчак, І. М. Будзуляк, М. В. Никипанчук, М. В. Матвіїв**

Вплив технологічних режимів синтезу нанодисперсного бісмут селеніду на параметри Li^+ -інтеркаляційних струмоутворюючих реакцій

Досліджено вплив технологічних режимів синтезу нанодисперсного BiSe на термодинамічні та кінетичні параметри процесу його літійової інтеркаляції. Для цього використано метод рентгенографічного аналізу, метод електрорушійної сили з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу та метод імпедансної спектроскопії. Встановлено, що перехід до нанорозмірності часток матеріалу дозволяє збільшити питому ємність, зміну енергії Гіббса реакції літій-інтеркаляційного струмоутворення та коефіцієнти дифузії літію в об'ємі матеріалу.

Бісмут селенід BiSe віддавна цікавить дослідників різних областей науки [1, 2]. Причиною такого інтересу є поєднання напівпровідникових властивостей і шаруватої структури, що робить його і привабливим електродним матеріалом, з точки зору доступності гостьових позицій для літійового інтеркалювання [3], і, відповідно, вирішення проблеми підвищення енерговіддачі одиниці маси і об'єму речовини електрохімічних джерел живлення, яка на даний час залишається доволі актуальною. Одним з способів її вирішення є перехід до нанорозмірності часток електродного матеріалу, причину якого для неметалічних фаз добре пояснює концепція фізичного прививання [4, 5]. Суть концепції полягає в тому, що при переході до нанокристалічного стану в забороненій зоні матеріалу зростає густина станів, які за своєю природою є поверхневими станами.

Термодинаміку процесу Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення [6, 7] описує таке рівняння:

$$\Delta G(x) = eE(x) = \mu_i(x) - \mu_0, \quad (1)$$

де $\Delta G(x)$ — зміна енергії Гіббса реакції; e — заряд електрона; E — електрорушійна сила реакції; $\mu_i(x)$ — хімічний потенціал впровадженого літію в структурі господаря; μ_0 — хімічний потенціал літію в металевому літійовому аноді; x — кількість атомів літію, що припадає

на одну формульну одиницю матеріалу — господаря. Згідно з концепцією фізичного прививання та рівнянням (1), перехід до нанорозмірів електродно активного матеріалу означає зміну $\mu_i(x)$, вигляд якого може бути поданий рівнянням [8]:

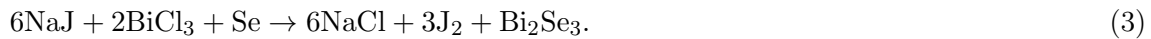
$$\mu_i(x) = kT \ln \left| \frac{x}{1-x} \right| + Z\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + A. \quad (2)$$

Тут k — константа Больцмана; Z — число найближчих сусідніх місць; ω — енергія взаємодії впроваджених гостьових компонентів; E_F — положення рівня Фермі; C — відстань між шарами; L — коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса; A — енергія зв'язку між інтеркальованими атомами і шарами матриці.

Очевидно, що описана рівнянням (2) зміна хімічного потенціалу інтеркальованого літію спричинить зміну виду розрядної кривої. За умови, коли A не залежить від ступеня впровадженого літію, тобто за виключенням початкової та кінцевої стадій інтеркалювання [8], вид розрядної кривої визначається концентраційними залежностями енергії взаємодії в підсистемі інтеркалянту та зміною положення рівня Фермі. При цьому останній фактор однозначно вказує на те, що він залежить від енергетичної топології системи дефектів $E_F(0)$, причому його опосередкований вплив на $E_F(x)$ зумовлений не тільки нанорозмірністю, але і власними ростовими дефектами та легатурою. Очевидно, що усі ці фактори тісно пов'язані з технологією отримання нанодисперсних форм матеріалу.

Для бісмут селеніду проблемам схем синтезу його нанокристалічних форм присвячено ряд публікацій [9–11]. Однак отримувані за цими методиками матеріали не досліджувалися як катодні матеріали взагалі, а тим більше не вивчався зв'язок між термодинамічними і кінетичними параметрами інтеркаляції і технологічними режимами їх синтезу. Саме цим питанням і присвячена дана робота.

Експериментальна частина. Синтез шести зразків нанорозмірного Bi_2Se_3 проведено сольвотермічним методом [12]. Два перших матеріали були одержані за реакцією



В основі синтезу чотирьох наступних зразків нанорозмірного Bi_2Se_3 лежить реакція



Перші п'ять зразків Bi_2Se_3 було синтезовано з використанням діетиленгліколю ДЕГ як розчинника, а шостий зразок — з етиленгліколем ЕГ.

Для визначення розміру частинок одержаного порошку та ідентифікації фаз використовувався дифрактометр ДРОН-3 ($\text{CoK}\alpha$ випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0,17902$ нм), оснащений монокристалічним германієвим монохроматором. Роздільна здатність детектора становила $0,03^\circ$, час експозиції — 100 с, кутовий інтервал вимірюваної інтенсивності — $0,4\text{--}1,35^\circ$, крок сканування — $0,02^\circ$.

З синтезованих порошоків на нікелевій підкладці формувалися електроди, які склалися з активного матеріалу, сажі як струмопровідної добавки та політетрафторетилену як зв'язуючого агента у масовому співвідношенні 89% : 9% : 2%. З виготовлених електродів формувалися електрохімічні комірки за триелектродною схемою — робочий електрод, літійовий протиелектрод та електрод порівняння, які були занурені у 1 М розчин LiBF_4 у γ -бутиролактоні.

Термодинамічні дослідження процесу електрохімічної Li інтеркаляції в нанорозмірний Bi_2Se_3 проводилися методом електрорушійної сили з використанням формалізму спектроскопії хімічного потенціалу.

Кінетичні параметри реакцій інтеркаляційного струмоутворення встановлювалися за результатами аналізу імпедансних спектрів в діапазоні частот 10^{-2} – 10^{-5} Гц з використанням вимірювальної установки AUTOLAB-100 (виробництва фірми ESO CHEMIE), оснащеної програмою FRA-2.

Результати та обговорення. Параметри процесу синтезу та результати визначення розмірів частинок синтезованих порошків наведено у табл. 1.

Аналіз рентгенографічних даних дозволив встановити належність синтезованих порошків BiSe до тригональної сингонії. Перший зразок порошку, крім BiSe, містив і незначну кількість металічного Bi та неідентифікованої фази (див. табл. 1), що спричинило деструкцію матеріалу під час процесу інтеркаляції. Для усунення отриманих дефектів другий зразок порошку синтезовано за тією ж реакцією, але з надлишком Bi і збільшенням тривалості процесу. В цьому матеріалі були зафіксовані піки Se невеликої інтенсивності.

Наступний, третій зразок BiSe одержано за реакцією (4). Рентгенівський аналіз дозволив встановити у ньому, окрім BiSe, наявність значної кількості неідентифікованої фази. Для її усунення під час синтезу четвертого зразка рН середовища контролювано доводили до нейтрального значення. На рентгенограмі синтезованого матеріалу хоч і зафіксовані піки металічного Bi, але їх відносна інтенсивність не перевищувала 8%. Тому під час синтезу п'ятого зразка час реакції збільшили до 96 год, а для шостого — замінили розчинник. У п'ятому матеріалі виявлені піки Se та BiOCl, проте їх відносна інтенсивність не перевищувала 6%. У шостому зразку BiSe не було виявлено піків інших сполук.

Різниця у складі отриманих матеріалів чітко проявляється і у структурі розрядних кривих (див. рис. 1). Як видно з рисунку, найкращу структуру розрядної кривої мають четвертий і шостий матеріали, значення питомої ємності яких становить 800 та 1000 А · год/кг, відповідно.

Дослідження кінетичних параметрів процесу літій-інтеркаляційного струмоутворення в одержаних системах показали, що цей процес відбувається за дифузійно-кінетичним контролем, що підтверджується виглядом діаграм Найквіста, наведених на рис. 2, і які є однаковими для всіх синтезованих матеріалів.

Електрична еквівалентна схема, зображена на рис. 3, дозволила промоделювати процес літійової інтеркаляції та визначити його основні параметри. В запропонованій схемі елемент R_s визначає внутрішній опір системи, ланка $C||R$ — процеси, які відбуваються на літійовому аноді, а ланка $C_{dl}||R_{ct}||W$ визначає процес на катоді, де C_{dl} — ємність подвійного електричного шару на межі розділу електрод — електроліт; R_{ct} — опір стадії перенесення заряду;

Таблиця 1. Параметри процесу синтезу BiSe та параметри одержаних зразків BiSe

Зразок	Реакція синтезу	Розчинник	Тривалість синтезу, год	рН	Середній діаметр частинок d , нм	Домішки у синтезованому BiSe
1	3	ДЕГ	4		40	Bi, *
2	3	ДЕГ	8		40	Se, *
3	4	ДЕГ	24	7–8	25	*
4	4	ДЕГ	24	7–8	60	Bi
5	4	ДЕГ	96	7–8	40	Se, BiOCl
6	4	ЕГ	96	7–8	30	

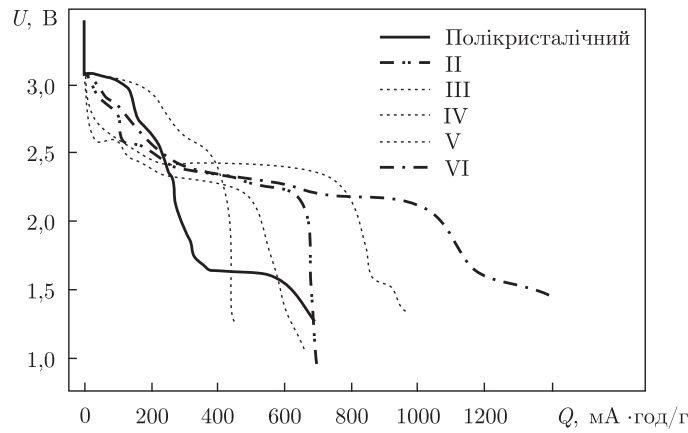


Рис. 1. Розрядні криві електрохімічних літєвих елементів з катодами на основі одержаних BiSe у порівнянні з полікристалічним зразком (номер кривої відповідає номеру зразка синтезованого матеріалу)

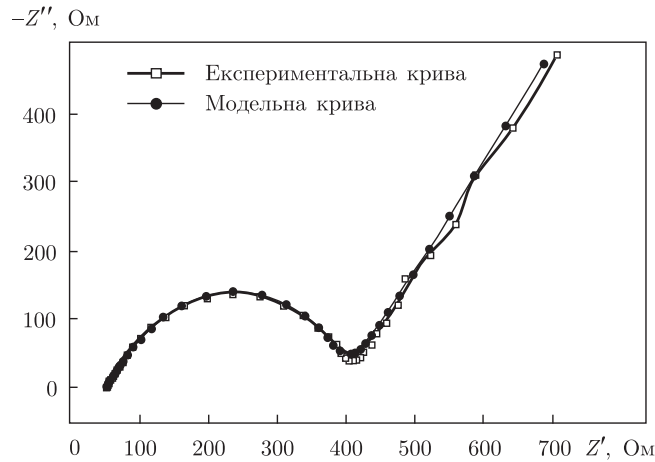


Рис. 2. Діаграма Найквіста процесу літєвої інтеркаляції синтезованого бісмут селеніду — експериментальна крива, та крива, яка відтворює поведінку моделі з похибкою, що не перевищує 5% — модельна крива

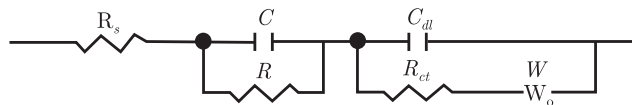


Рис. 3. Еквівалентна електрична схема процесу літєвої інтеркаляції синтезованого BiSe

W — параметр, який визначає дифузію інтеркальованої частинки в матриці. Параметри процесу, знайдені за допомогою вказаної схеми, наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 1 і 2, синтезований BiSe у нанорозмірному стані має відмінні від полікристалічного аналога параметри процесу літєвої інтеркаляції. Зокрема, приведення матеріалу до нанорозміру дозволяє збільшити коефіцієнт дифузії як мінімум на 4 порядки.

На закінчення зробимо такі висновки. Для ефективного застосування нанодисперсного бісмут селеніду як катодного матеріалу літєвих джерел струму технологія його одержання сольвотермічним методом повинна включати синтез за реакцією (4) протягом 24 год в ДЕГ або 96 год в ЕГ. Порівняно з мікрокристалічним гомологом він забезпечує підвищення питомої ємності вдвічі. Приведення матеріалу до нанорозміру спричиняє під-

Таблиця 2. Параметри процесу літєвої інтеркаляції синтезованих зразків BiSe

Зразок	R_{ct} , Ом · см ²	C_{dl} , Ф/см ²	D , см ² /с
Полікристалічний	330	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-16}$
2	161	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-11}$
3	257	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-11}$
4	90	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-12}$
5	61	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-11}$
6	74	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-12}$

вищення зміни енергії Гіббса Li⁺-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції та зростання питомої ємності шляхом модифікації електронної структури синтезованого матеріалу. З цієї ж причини, а також завдяки зменшенню частинок в розмірі до 30–60 нм зростає і коефіцієнт дифузії, що забезпечує можливість сильного підвищення швидкості інтеркаляційних струмоутворюючих реакцій взагалі та потужності відповідних джерел струму, зокрема.

1. *Анатыхчук Л. И.* Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наук. думка, 1979. – 768 с.
2. *Mongellaz F., Fillot A., Griot R., De Lalle J.* Thermoelectric cooler for infrared detectors // J. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. – 1994. – **156**. – P. 2227.
3. Пат. 5368957 США, МКИ Н 01 М 4 / 58. Energy storage device / I.D. Kozmic, K.D. Tovstjuk, Z.D. Kovalyuk, I.I. Grigorchak, E.G. Krigan, B.P. Bahmatyuk (Україна); I. N. Frantsevich Institute for Problems in Material Science Ukrainian Academy of Science. – No 968183. – Заявлено 29.10.92. Опубл. 06.01.95; НКІ 429 / 194. – 11 с.
4. *Quintin M., Devos O., Delville M. H., Campet G.* Study of the lithium insertion-deinsertion mechanism in nanocrystalline γ -Fe₂O₃ electrodes by means of electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta*. – 2006. – **51**. – P. 6426–6434.
5. *Kwon C. W., Hwang S. J., Poquet A. et al.* Nanocrystalline materials for lithium batteries // *New trends in intercalation compounds for energy storage. Series Mathematics, Physics and Chemistry*. – 2002. – **61**. – P. 439–446.
6. *McKinnon W. R., Haering R. R.* Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*. – 1983. – No 15. – P. 235–261.
7. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1985. – 328 с.
8. *Nagelberg A. S., Worrel W. L.* Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Sol. State Chem.* – 1981. – **38**, No 3. – P. 321–334.
9. *Hongmei Cui, Hong Liu, Xia Li et al.* Synthesis of Bi₂Se₃ thermoelectric nanosheets and nanotubes through hydrothermal co-reduction method // *J. Sol. State Chem.* – 2004. – **177**. – P. 4001–4006.
10. *Xiao-feng Qiu, Jun-Jie Zhu, Lin Pu et al.* Size-controllable sonochemical synthesis of thermoelectric material of Bi₂Se₃ nanocrystals // *Inorganic Chem. Communications*. – 2004. – **7**. – P. 319–321.
11. *Shu Xu, Wen-bo Zhao, Jian-Min Hong et al.* Photochemical synthesis of Bi₂Se₃ nanosphere and nanorods // *Mater. Lett.* – 2005. – **59**. – P. 319–321.
12. *Yi Xie, Huilan Su, Bin Li, Yitai Qian.* A direct solvothermal route to nanocrystalline selenides at low temperature // *Mater. Research Bull.* – 2000. – **35**. – P. 459–464.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **B. K. Ostafiychuk, A. Yu. Pidluzhna, I. I. Grygorchak, I. M. Budzulyak, M. V. Nykypanchuk, M. V. Matviiv**

Influence of technological conditions of nanodispersed bise synthesis on parameters of Li^+ -intercalation current-generating reactions

The influence of technological conditions of the nanodispersed BiSe synthesis on thermodynamic and kinetic parameters of Li^+ -intercalation is investigated. The methods of X-ray analysis, electromotive force with formalism of chemical potential spectroscopy, and impedance spectroscopy are used to analyze the obtained materials. It is determined that the synthesis of BiSe in the nanodispersed form leads to an increase in the specific capacity, a change of the Gibbs energy of Li^+ -intercalation current generation, and a variation in the coefficient of diffusion of Li within the material.