

## Спектри електрохімічного імпедансу системи $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$

Ковалюк З.Д., професор;

Мінтянський І.В., старший науковий співробітник;

Савицький П.І., старший науковий співробітник

Інститут проблем матеріалознавства НАН України,

Чернівецьке відділення, м. Чернівці

У роботі представлені результати досліджень гальванічної пари  $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$ , а також електронних та іонних властивостей системи методом імпедансної спектроскопії. Досліди виконані для елементів типорозміру „2325”. Дискподібні електроди діаметром 19,5 та висотою 1,15 мм формувалися із дрібнодисперсного ( $d \leq 75$  мкм) порошку у пресформі під тиском  $\sim 10^3$  кг/см<sup>2</sup>. Для механічної міцності до катодної суміші додавалась в'язуча речовина, а для ефективного використання  $\text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11}$  – випаровувач. Після прогріву електрода у вакуумі формувалася пориста структура з об'ємом пор  $\sim 20$  %. Дисківі  $\text{Li}$  аноди мали діаметр 18 і товщину 0,8 мм. Як електроліт використано 1М розчин  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоні.

Досліджено структуру катодного матеріалу після розряду. Спектр рентгенівської дифракції показав присутність металічних фаз  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cu}$  та сульфіду літію  $\text{Li}_2\text{S}$ , що дозволило як механізм струмоутворення запропонувати реакцію  $22\text{Li} + \text{Cu}_4\text{Bi}_6\text{S}_{11} \rightarrow 11\text{Li}_2\text{S} + 6\text{Bi} + 4\text{Cu}$ . Обчислена згідно неї ємність елементів становить  $\approx 350$  мА·год і добре узгоджується з експериментом.

На початковій стадії розряду імпедансні спектри містять одне велике деформоване півколо у високочастотній області. Його діаметр та загальний імпеданс зростають з глибиною розряду. На кінцевій стадії виникає менше півколо при нижчих частотах. Дві еквівалентні схеми, які відрізняються тільки QR-ланкою Войта, були використані для моделювання імпедансних даних за допомогою програми ZSimpWin 3.21. Вони включають дві або три паралельні (QR)-ланки, послідовно з'єднані між собою, і добре відтворюють експеримент. Перше ( $R_1Q_1$ )-коло можна пов'язати з імпедансом поверхневої плівки на літійовому електроді. Імпеданс зарядопереносу на початку розряду ледве помітний, але зростає з глибиною, як це показують зміни  $R_2$  та  $Q_2$ . Третє ( $R_3Q_3$ )-коло необхідне тільки на проміжних стадіях розряду і відображає інтерфейс між зовнішньою та внутрішньою (ще не прореагованою) областями часток активної речовини.