

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**BISMUTA SELENĪDA PLĀNO KĀRTIŅU
ELEKTROĶĪMISKO ĪPAŠĪBU RAKSTUROŠANA
NĀTRIJA NITRĀTA ŪDENS ELEKTROLĪTĀ**

BAKALaura DARBS

Autore: **Anna Skrastiņa**

Studenta apliecības Nr.: as18216

Darba vadītāji: Pētnieks Mg.Chem Vitālijs Lazarenko

Prof. Dr.chem. Donāts Erts

Zinātniskais konsultants: Vadošais pētnieks Dr.phys. Raimonds Meija

RĪGA

2021

ANOTĀCIJA

Bismuta selenīda plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību raksturošana nātrija nitrāta ūdens elektrolītā. Skrastiņa A., zinātniskie vadītāji pētnieks Mg.Chem Lazarenko V., profesors Dr.Chem Erts. D., zinātniskais konsultants vadošais pētnieks Dr. phys. Meija R., bakalaura darbs, 50 lappuses, 31 attēli, 10 tabulas, 62 literatūras avoti, 5 pielikumi. Latviešu valodā.

Bakalaura darba ietvaros tika veikti elektroķīmiskie mērījumi bismuta selenīda plānajām kārtiņām, izmantojot ciklisko voltamperometriju (CV) un elektroķīmisko impedances spektroskopiju (EIS), kā arī plāno kārtiņu raksturojums, izmantojot skenējošo elektronu mikroskopiju (SEM) un enerģijas dispersīvo rentgenstaru spektroskopiju (EDX). Iegūtie rezultāti statistiski apstrādāti, salīdzināti ar literatūru un izdarīti secinājumi par bismuta selenīdu veikspēju nātrija nitrāta ūdens elektrolītā. Pētījuma rezultāti norāda uz Bi_2Se_3 plāno kārtiņu perspektīvu pielietojumu kā anoda elektrodu nātrija jonu baterijās ar ūdens elektrolītu (ASIB).

BISMUTA SELENĪDS, NĀTRIJA JONU BATERIJAS, CIKLISKĀ VOLTAMPEROMETRIJA, ELEKTROĶĪMISKĀ IMPEDANCES SPEKTROSKOPIJA, SKENĒJOŠAIS ELEKTRONU MIKROSKOPIJA

ABSTRACT

Characterization of electrochemical properties of bismuth selenide thin films in sodium nitrate aqueous electrolyte. Skrastiņa A., research project supervisors researcher Mg. Chem Lazarenko V., professor Dr. Chem Erts D., scientific consultant senior researcher Meija R., bachelor thesis, 50 pages, 31 figures, 10 tables, 62 literature references, 5 attachments. In Latvian.

Electrochemical measurements of bismuth selenide thin films using cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), as well as characterization of thin films using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) were performed within the bachelor's thesis. The obtained results were statistically processed, compared with the literature and conclusions were made about the performance of bismuth selenide in sodium nitrate water electrolyte. The results of the study show the perspective application of Bi_2Se_3 thin films as an anode electrode in the aqueous sodium ion batteries (ASIB).

BISMUTH SELENIDE, SODIUM ION BATTERIES, CYCLIC VOLTAMMETRY, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Saturs

APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	5
IEVADS	6
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	7
1.1. Nātrijs jonu baterijas (SIBs)	7
1.2. Bismuta selenīds (Bi_2Se_3)	14
1.3. Elektroķīmiskā impedances spektroskopija (EIS)	17
1.4. Voltamperometrija	23
1.5. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) un enerģijas dispersijas rentgenspektroskopija (EDX)	30
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	32
2.1. Izmantotā aparatūra un piederumi	32
2.2. Izmantotie reaģenti	32
2.3. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu sintēze	32
2.4. Elektroķīmiskā šūna un mērījumi	33
3. REZULTĀTI UN IZVĒRTĒJUMS	35
3.1. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību raksturošana ar ciklisko voltamperometriju (CV)	35
3.2. Elektroķīmisko reakciju ierobežojošo procesu un difūzijas koeficienta izvērtējums Bi_2Se_3 plānajās kārtiņās	37
3.3. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību raksturošana pielietojot EIS.....	40
3.4. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu raksturojums izmantojot SEM un EDX analīzes metodes	42
SECINĀJUMI	44
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	45
PIELIKUMI.....	51

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

- ASIBs – nātrija jonu baterijas ar ūdens elektrolītu (aqueous sodium ion batteries)
- CCD – lādiņpārsneses ierīce (charge-coupled device)
- CPE – konstantas fāzes elements (constant phase element)
- CV – cikliskā voltamperometrija
- DE – darba elektrods
- EDX – enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija
- EIS – elektroķīmiskā impedances spektroskopija
- LIB – litija jonu baterijas (lithium ion batteries)
- LSV – lineārās plūsmas voltamperometrija (linear sweep voltammetry)
- PE – palīgelektrods
- SCE – piesātināts kalomela elektrods (saturated calomel electrode)
- SE – salīdzināšanas elektrods
- SEI – cietā elektrolīta starpfāze (solid electrolyte interphase)
- SEM – skenējošais elektronu mikroskops
- SHE – standarta ūdeņraža elektrods (standard hydrogen electrode)
- SIB – nātrija jonu baterijas (sodium ion batteries)

IEVADS

Ar katru dienu aizvien vairāk izsīkst neatjaunojamie enerģijas resursi, piemēram, fosilā kurināmā rezerves un palielinās siltumnīcas efekts, līdz ar to zinātnes pasaule velta lielu uzmanību enerģijas uzkrāšanas ierīcēm (baterijām) un to uzlabošanai. Šobrīd plaši tiek lietotas litija jona baterijas (LIB), kuru pamatā ir elektroķīmiska enerģijas uzglabāšana un pārveidošana un kurām raksturīgs augsts enerģijas blīvums, laba ciklējāmība un ilgs kalpošanas laiks. Tomēr šo bateriju sastāvdaļas (kobaltu saturoši katodi, bezūdens organiski elektrolīti) ir dārgākas un bīstamākas dabai, salīdzinot ar ūdens tipa baterijām. Litījs ir maz un nevienmērīgi izplatīts Zemes garozā, tāpēc aktīvi tiek pētītas iespējas izmantot citu jonu baterijas, ar jauniem elektrodiem un elektrolītiem. Nātrija jonu baterijas (SIB) ir iespējama alternatīva litija jonu baterijām [1].

Šobrīd SIB, tāpat kā LIB, plaši izmanto organiskos elektrolītus. Tie ir viegli uzliesmojoši un sadārdzina bateriju montāžu procesu. Aizstājot bezūdens organiskos elektrolītus ar nātrija jonu ūdens elektrolītu, baterija kļūst dabai draudzīgāka, lētāka un drošāka. Tomēr šādai baterijai ir arī trūkumi – šaurs darba potenciāla logs, kuru ierobežo ūdeņraža un skābekļa izdalīšanās, un zemāks enerģijas blīvums [2].

Šobrīd nātrija jonu baterijām ar ūdens elektrolītu nav atrasts piemērots anoda elektroda materiāls, kas varētu uzlabot bateriju veiktspēju un ļautu tās komercializēt. Piemēram, par anoda elektrodu ir izmantots aktivētā ogle, poliimīds un $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [3]. Kā viens no nātrija jonu bateriju perspektīviem anodiem ir bismuta selenīda (Bi_2Se_3) plānās kārtiņas, kas jau ir pētītas iespējamajiem pielietojumiem LIBs [4]. Bi_2Se_3 sintezē plānās kārtiņās, lai uzlabotu tā ciklējāmību [4]. Veicot zinātniskās literatūras izpēti, var spriest, ka pētījumi par Bi_2Se_3 plānām kārtiņām ūdens elektrolītos nav veikti. Šis pētījums ļaus iegūt plašāku informāciju par Bi_2Se_3 elektroķīmiskām īpašībām ūdens elektrolītos.

Darba mērķis: Izpētīt Bi_2Se_3 plāno kārtiņu elektroķīmiskās īpašības nātrija nitrāta ūdens šķīdumos un perspektīvas pielietojumiem anoda elektrodos ūdens saturošos elektrolītos.

Darba uzdevumi:

1. Apkopot literatūru par nātrija jonu baterijām ar ūdens un bezūdens elektrolītiem, Bi_2Se_3 plānām kārtiņām un to pielietojumu kā anodmateriālu;
2. Veikt Bi_2Se_3 plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību raksturošanu nātrija nitrāta ūdens elektrolītā, izmantojot ciklisko voltamperometriju un elektroķīmiskās impedances spektroskopiju;
3. Analizēt iegūtos rezultātus un izdarīt secinājumus par Bi_2Se_3 pielietojumu kā anoda elektroda materiālu nātrija jonu baterijām ar ūdens tipa elektrolītiem.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Nātrija jonu baterijas (SIBs)

Lai varētu izmantot atjaunojamo enerģiju (saules, vēja, viļņu), rodas nepieciešamība pēc liela mēroga enerģijas uzkrāšanas sistēmām (*large-scale energy storage systems*). Sekundāro bateriju sistēmas ir viens no enerģijas uzkrāšanas veidiem, ko mūsdienās izmanto visplašāk. Primārajās baterijās elektroķīmiskā reakcija baterijā nenotiek atgriezeniski, to nevar atkārtoti uzlādēt (litija, cinka -oglekļa, bāziskas cinka-mangāna oksīda u.c. baterijas), bet sekundārās nodrošina atgriezenisku elektroķīmisko reakciju, tās var atkārtoti uzlādēt. Sekundārajām baterijām ir raksturīga laba elastība, augsta enerģijas pārveidošanas efektivitāte un vienkārša apkope. Litija jonu baterijas (LIBs) tiek uzskatītas kā vienas no daudzsološākajiem kandidātiem liela mēroga enerģijas uzkrāšanas sistēmā. LIBs plaši izmanto portatīvajā elektronikā, kā arī elektroautomobīļos un hibrīdauto, lai varētu samazināt fosilā kurināmā izmantošanas apjomus [1].

LIB, salīdzinot ar citām komerciāli pieejamām sekundārajām baterijām (svina – skābes (Pb-skābes), niķeļa – kadmija (Ni-Cd), niķeļa-metāla-hidrīda (NHD) cinka – gaisa baterijas), ir vairākas priekšrocības. To izejas spriegums ir ~2-3 reizes augstāks nekā niķeļa – kadmija baterijām vai svina – skābes baterijām. Kā arī lielā enerģijas blīvuma dēļ šīs baterijas ir mazākas un vieglākas. LIB pašizlāde ir ~2-5 % mēnesī, tādejādi tām ir ilgs cikla mūžs un tās var lietot līdz pat astoņiem gadiem. Litija jona baterijām ir plašs temperatūras diapazons (no -20 °C līdz 60 °C), kurā tās darbojas [5].

1.1. tabulā redzams sekundāro bateriju specifikāciju salīdzinājums. Uzskaitītas komerciāli pieejamās svina-skābes, niķeļa-kadmija, niķeļa-metāla-hidrīda, litija jonu baterijas [6] un 18650¹ izmēra nātrija jonu baterijas [7, 8].

¹ **18650 baterijas izmērs** – baterijas ar izmēru 18 mm × 65 mm, piektais cipars norāda uz cilindra tipa baterijām.

Komerčiāli pieejamo sekundāro bateriju salīdzinājums [6, 7, 8]

Specifikācija	Svina-skābes	Ni-Cd	NHD	LIB	SIB
Enerģijas blīvums, Wh·kg ⁻¹	30-50	45-80	60-120	90-250	75-150
Ciklu skaits	200-300	1000	300-500	500-2000	~2000
Uzlādes laiks, h	8-16	1-2	2-4	1-4	–
Temperatūras diapazons, °C	–20 - +60	–20 - +45	– 30 - +75	–20 - +60	– 20 - +60
Pašizlāde/mēnesī (istabas temp.), %	5	20	30	<5	<5
Nominālais spriegums, V	2,0	1,2	1,2	3,2-3,7	2,7-3,5
Toksicitāte	Ļoti augsta	Ļoti augsta	Zema	Zema	Zema
Izmaksas	Zemas	Vidējas		Augstas	Augstas ^a

^aPar 10-20 % zemākas nekā LIB

Litījs ir nevienmērīgi izplatīts Zemes garozā un tā lielākas rezerves ir Andu kalnu reģionā Dienvidamerikā. Tomēr, pieaugot pieprasījumam pēc litija, tā cena aug eksponenciāli, ietekmējot litija rezerves. Līdz ar to LIB izmantošana liela mēroga enerģijas uzkrāšanas sistēmās kļūst arvien sarežģītāka un dārgāka. Pirms 20 gadiem litija karbonāts maksāja 2000 \$/t [8] un nātrija karbonāts maksāja 105 \$/t [9], bet šobrīd litija karbonāts maksā attiecīgi 5000 \$/t, bet nātrija karbonāts – 150 \$/t [11].

Nātrijs ir ceturtais izplatītākais elements uz Zemes. Salīdzinot ar litiju (skat 1.2.tabulu), tas ir lētāks, plašāk izplatīts un vieglāk iegūstams materiāls, līdz ar to SIB ir alternatīva LIB. Pētījumi par nātrija jonu baterijām (SIB) un LIB tika sākti aptuveni tajā pašā laikā, pagājušā gadsimta 70. un 80. gados. SIB pētījumi apstājās, jo uzņēmums “Sony” 1991.gadā veiksmīgi ieviesa LIB komerciālajā tirgū. Tomēr, iepriekš aprakstīto iemeslu dēļ, interese par SIB pēdējos gados ir pieaugusi. Nātrija un litija jonu interkalācijas mehānismi ir ļoti līdzīgi. Nātrija jons salīdzinājumā ar litija jonu ir lielāks un smagāks, tādejādi tā enerģijas blīvums² ir zemāks par litija, tomēr piemeklējot atbilstošus elektrodus, bateriju sistēmas enerģijas blīvumu atšķirību var samazināt līdz minimālam [1].

² Enerģijas blīvums jeb **energoietilpība** – enerģijas daudzums vatstundās, ko var iekļaut noteiktā vienībā (masa (Wh·kg⁻¹) vai tilpumā (Wh·kg⁻¹))

Nātrijs un litija salīdzinājums [10, 12]

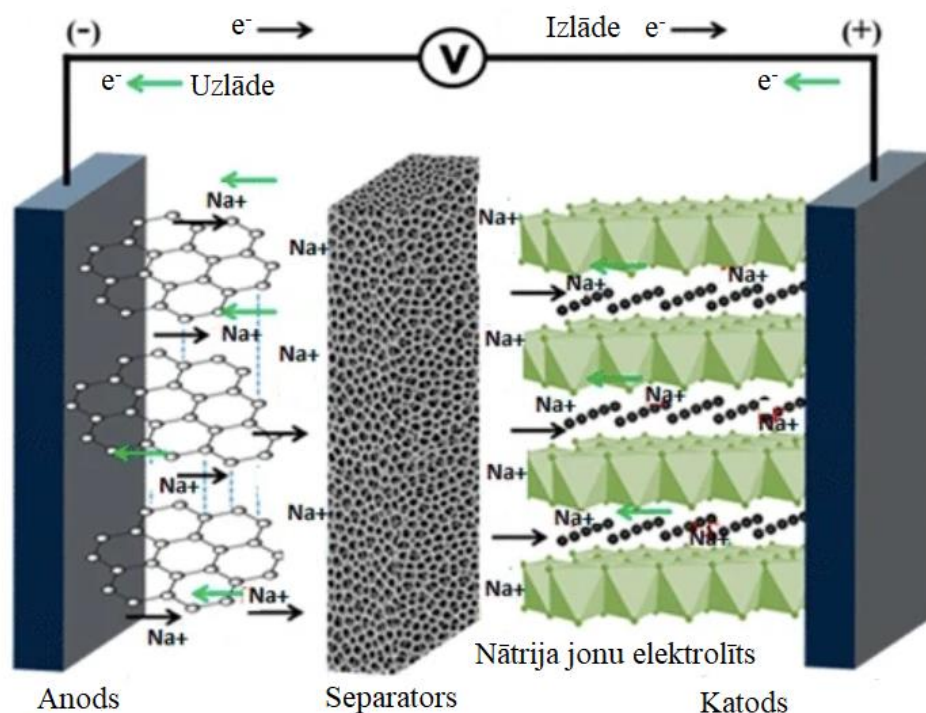
Raksturlielums	Litijs	Nātrijs
Rezervju attiecība	1	1000
Izplatība zemes garozā, %	0,002	2,8
2019.gada cena (karbonāta), par vienu tonnu, \$	5000	150
Atommasa, g·mol ⁻¹	6,9	23,0
Jona rādiuss, Å	0,76	1,02
Jona tilpums, Å ³	1,84	4,44
Teorētiskā lādiņietilpība ³ , mAh·g ⁻¹	3829	1165
Standartpotenciāls (pret SHE), V	-3,045	-2,714

SIB tiek aktīvi pētītas kā droša un lēta LIB alternatīva. SIB lādiņietilpība, ciklējāmība un enerģijas blīvums ir zemāks nekā LIB, līdz ar to šī brīža pētījumi koncentrējas uz piemērotu bateriju sastāvdaļu atrašanu un veiktspējas uzlabošanu [11]. Līdz šim ir izdevies daļu no pētījumiem, kas veikti ar LIB, piemērot arī SIB. Ar šiem pētījumiem var izskaidrot un uzlabot dažādas fizikāli ķīmiskas un elektroķīmiskas parādības SIB. Nātrijs standartpotenciāls ir par 0,3 V zemāks nekā litijam, bet nātrijs jonu vadītspēja ir augstāka, polarizēšanās dēļ. Dažādo veiktspēju dēļ, SIB varēs konkurēt ar LIB gan mazās un vidējās ierīcēs, gan liela mēroga iekārtās, t.i. sākot ar portatīvajām ierīcēm, elektriskajiem transportlīdzekļiem un beidzot ar elektrotīkla sistēmām [13].

Gan SIBs, gan LIBs ir dubultās interkalācijas⁴ sistēmas, kurās gan anoda elektroda, gan katoda elektroda struktūras ir veidotas tā, lai tajos var notikt atgriezeniskas reakcijas, kurās notiek litija vai nātrijs jonu ievietošana un ekstrakcija no elektrodu struktūrām. SIB galvenās sastāvdaļas ir tādas pašas kā LIB – negatīvais elektrods anods, pozitīvais elektrods katods, litija jonus saturošs elektrolīts, kas nodrošina jonu kustību starp elektrodiem, un separators, kas nodrošina to, lai anodtelpa un katodtelpa būtu norobežotas (skat. 1.1. att.) [7].

³ **Lādiņietilpība** – baterijas spēja uzkrāt elektrisko lādiņus, mēra miliampērstundās uz gramu, mAh·g⁻¹

⁴ **Interkalācija** – atgriezeniska molekulas vai jona ievietošana materiālā ar slāņveida uzbūvi. Pretējs process – deinterkalācija.



1.1. att. Nātrija jonu baterijas shematiska uzbūve [7]

Komerčiāli pieejamās LIB par anoda elektrodu izmanto grafitu, jo tas ir spējīgs veidot stabilu interkalācijas savienojumu ar litiju (LiC_6). Tomēr SIB to nevar izmantot, jo nātrija joni ir lielāki un tie nespēj veidot stabilus interkalācijas savienojumus [12]. Par anoda elektrodiem izmanto:

- **Oglekļa savienojumi.** Par anodmateriāliem izmanto dažādus oglekļa savienojumus, piemēram, modificētu grafitu, kura starpslāņu attālumu palielina, izmantojot oksidēšanās-reducēšanās reakcijas, reducētu grafēna oksīdu, cietos, mīkstos un amorfos oglekļa savienojumus (*hard, soft and amorphous carbons*), kā arī oglekļa nanolodītes, nanošķiedras un nanocaurulītes [13];
- **Pārejas metālu oksīdi.** Izmanto dzelzs(III) oksīdu (Fe_2O_3), titāna dioksīdu (TiO_2), molibdēna trioksīdu (MoO_3) un kobalta(II, III) oksīdu (Co_3O_4) [13]. Tomēr šo oksīdu elektrovadītspēja ir zema, līdz ar to šādiem anoda elektrodiem raksturīgs vājš reakciju atgriezeniskums izlādes-uzlādes procesos, tāpēc šādiem materiāliem ir zema lādiņietilpība. To iespējams uzlabot, pievienojot oglekļa piedevas;
- **Titanāti.** Piemēroti interkalācijas anodmateriāli, ar redokspāra $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ redokspotenciālu 0,5-1,0 V pret Na^+/Na . Tomēr materiāla izmantošanu baterijās ierobežo lielā pašizlādes problēma [12];
- **Metālu sakausējumi.** Tiem ir augsta teorētiskā lādiņietilpība, taču zemi standartpotenciāli. Sakausējumu metāli (alva, germānijs, svins, antimons, fosfors un citi) ar nātriju veido dažādu fāžu metālu sakausējumus ar augstām lādiņietilpībām.

Tomēr praktisku izmantošu liedz lādiņietilpības strauja samazināšanas ciklu laikā. To izraisa agregācija (lēnāka kinētika nanoizmēru difūzijas ceļa zaudēšanas dēļ) un pulverizācija, kuru rada pārāk lielās tilpuma izmaiņas [11, 12];

- **Bismuta selenīds (Bi_2Se_3)**. Līdzīgi kā LIBs, arī SIB var izmantot Bi_2Se_3 kā anodmateriālu. Tas sastāv no pieckārtīgiem slāņiem ([Se-Bi-Se-Bi-Se]). Bi_2Se_3 starpslāņu attālums ir pietiekami liels, lai nodrošinātu nātrija jonu interkalāciju un deinterkalāciju, materiālam ir augsta teorētiskā lādiņietilpība [13].

Nātrija jonu baterijās katoda elektrodi uzkrāj sevī pozitīvos nātrija jonus, kas pārvietojas no katoda uz anodu (uzlāde) un otrādi (izlāde). LIB visplašāk izmanto kobaltu, kurš ir toksisks un samērā maz sastopams Zemes garozā (~0,003 %), tāpēc SIB to cenšas aizvietot ar citiem elementiem [12].

- **Metālu oksīdi ($NaMO_2$)**. Pārejas metālu oksīdi kristalizējas slāņu veidā. M = kobalts, dzelzs, niķelis vai mangāns. Šie oksīdi nodrošina nātrija jonu atgriezenisku interkalācijas reakciju un tiem ir labas elektroķīmiskās īpašības.
- **Polianjonu savienojumi**. Salīdzinot ar oksīdiem, polianjonu savienojumiem ir stabilākas struktūras, kas nodrošina nātrija jonu interkalāciju un materiāla ķīmisko un termisko stabilitāti, drošību un ciklu ilgtspējību. Stabilitāti nodrošina stiprās kovalentās saites, kuras veido skābeklis polianjona daudzskaldnī. Polianjonu savienojumos izmanto fosfātjonus, pirofosfātus, sulfātus un silikātus.
- **Organiskie savienojumi**. Kā alternatīva neorganiskajiem katodmateriāliem ir organisko savienojumu materiāli, piemēram, nātrija rodizonāts ($Na_2C_6O_6$), hloranils ($C_6Cl_4O_2$) un Prūsijas zilais ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$). Tie ir ilgtspējīgi un plaši pieejami, tomēr to izmantošana par katoda elektrodu ir ierobežota materiāla zemā darba sprieguma un zemās enerģijas blīvuma dēļ [14].

SIB elektrolītam nepieciešams atbilst vairākiem noteikumiem – tam jābūt ķīmiski, elektroķīmiski un termiski stabilam, ar labu jonu vadītspēju, elektronus izolējošam, kā arī ar zemu toksiskumu un zemām izmaksām. SIB pielietotie elektrolīti ir līdzīgi LIB pētījumiem [1].

- **Šķīdrie elektrolīti**. Sastāv no šķīdinātāja un nātriju saturoša sāls. Par šķīdinātāju izmanto organisku bezūdens šķīdinātāju vai ūdeni. Plaši izmanto $NaPF_6$ izšķīdinātu 1:1 karbonātu – esteru maisījumos. Tomēr organisko šķīdinātāju elektrolīti ir viegli uzliesmojoši gaisa atmosfērā. Tāpēc tiek pētīti ūdens tipa elektrolīti. Šādos elektrolītos var izmantot nātrija sulfātu (Na_2SO_4), nātrija nitrātu ($NaNO_3$) un nātrija perhlorātu ($NaClO_4$). Šajā pētījumā par sāli tiek izmantots $NaNO_3$, jo tas ir elektroķīmiski stabils. Taču kā viens no galvenajiem ūdens tipa elektrolītu trūkumiem ir ūdens iztvaikošana un elektroķīmiskā skābekļa un ūdeņraža sadalīšanās [3];

- **Jonu šķīdumi.** Tiem ir labas elektroķīmiskās īpašības, zems tvaika spiediens, tie ir termiski stabili, ar plašu darba potenciāla logu un viegli sintezējami. To trūkums ir zemā jonu vadītspēja istabas temperatūrā un augstās izmaksas;
- **Polimēru elektrolīti.** Tos izmanto termiskās un ķīmiskās stabilitātes dēļ, kā arī elastības elektroķīmisko šūnu ražošanā dēļ. Tie ir piemēroti pilnīgi cietvielu (*all-solid-state*) bateriju ražošanai. Izmantošanu ierobežo to jonu vadītspēja, kas ir augsta tikai augstās temperatūrās [12].

Pirmos pētījumus par sārnu jonu baterijām ar ūdens elektrolītu veica kanādiešu zinātnieki (J.R.Dahn, Wu Li, D.S.Wainwright) 1994. gadā, kur pētījumos izmantoja LIB. Šis pētījums veicināja tālāko interesi pētīt baterijas ar ūdens tipa elektrolītiem, kā rezultāta tika pētītas arī nātrija jonu baterijas [15].

Šobrīd lielākajā daļā SIBs izmanto organisku elektrolītu. Tomēr šādu bateriju trūkums ir augstās izmaksas, kuras rada organiskais šķīdinātājs un sarežģīts baterijas montāžas process, kā arī organiskā šķīdinātāja bīstamība. Nātrija jonu baterijām ar ūdens elektrolītu (ASIB) salīdzinot ar organiskiem elektrolītiem ir vairākas priekšrocības – dabai draudzīgi elektrolīti, zems uzliesmošanas vai uzsprāgšanas risks pārkaršanas gadījumā, bateriju montāžā nav jākontrolē mitrums, līdz ar to izmaksas ir mazākas un montāža vieglāka. Ūdens elektrolītiem ir augsta jonu vadītspēja, kas nodrošina augstāku lādiņietilpību un ciklu stabilitāti, līdz ar to tās varētu izmanto liela mēroga enerģijas uzkrāšanas sistēmās. Šādu bateriju lielākais trūkums ir šaurs potenciāla darba logs (~1,23 V) un daži elektrodu materiāli nav spējīgi darboties ūdens vidē [2].

ASIB par katodu materiāliem izmanto nātrija mangāna oksīdu ($\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$), nātrija dzelzs(II) fosfātu (NaFePO_4) un citus, bet par anodmateriāliem aktivēto ogli, nātrija titāna fosfātus un citus. Par elektrolītu visplašāk izmanto nātrija sulfāta šķīdumus, kā arī nātrija perhlorāta, nātrija hlorīda, nātrija hidroksīda un nātrija nitrāta šķīdumus [3].

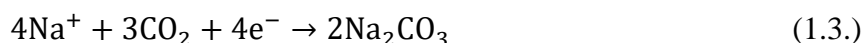
1.3 tabulā apkopotas dažādu sastāvu ASIB elektroķīmiskās īpašība.

Izanalizējot vairākus zinātnisko rakstus, var spriest, ka pētījumi par Bi_2Se_3 plāno kārtiņu pielietojumu kā anoda elektrodu ūdens vidē nav veikti.

Dažādu sastāvu ASIB elektroķīmiskās īpašības [3]

Elektrolīts	Katods	Anods	Darba potenciāls, V	Lādiņietilpība, mAh·g ⁻¹	C-ātrums ⁵ , C	Lādiņietilpības stabilitāte, % (ciklu skaits)
1 M Na ₂ SO ₄	Na ₄ Mn ₉ O ₁₈	Aktivētā ogle	1,2	45	0,1	>90 (>1000)
0,25 M Na ₂ SO ₄	NaFePO ₄	Izšķīdināts Na ₂ S ₅	0,6	45	1,0	77 (200)
10 M NaClO ₄	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃ – SWCNT	NaTi ₂ (PO ₄) ₃ – MWCNT	1,92	75	2	74 (20)
2 M NaClO ₄	Nanostrukturēts Ni(OH) ₂	NaTi ₂ (PO ₄) ₃ /C	1,3	90	10	87 (500)
2 M NaOH	NaMn _{1/3} Co _{1/3} Ni _{1/3} PO ₄	Aktivētā ogle	1,3	45 F ⁻¹ ·g	0,5 Ag ⁻¹	>95 (1000)
5 M NaNO ₃	NaVPO ₄ F	Poliimīds	1,1	40	50 mAg ⁻¹	75 (20)

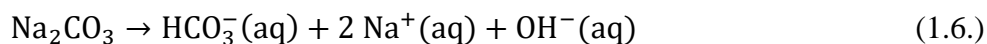
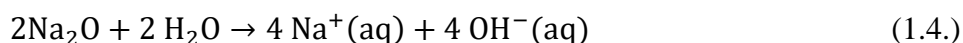
Elektrolīti elektroķīmiskajās šūnās nodrošina jonu transportu starp katodu un anodu. Modernās baterijās elektrodi darbojas galējos potenciālos, lai maksimizētu enerģijas daudzumu, kādu baterija var dot. Šie potenciāli ir ārpus elektrolītu sastāvdaļu (sāls jonu, šķīdinātāja molekulu) termodinamiskās stabilitātes logiem, tāpēc notiek neatgriezeniskas sadalīšanās reakcijas. Dažās no šīm reakcijām veidojas blīvi, cieti produkti, kas nogulsņējas uz elektrodu virsmām, novēršot turpmāku elektrolīta sadalīšanos, to kinētiski stabilizējot, un atļaujot elektroķīmisko reakciju turpmāku norisēšanu. Šādu neatkarīgu pasivācijas fāzi sauc par cieto elektrolīta starpfāzi (*solid electrolyte interphase*, SEI), jo tai raksturīgas elektrolīta īpašības – nodrošina jonu transportu, bet nenodrošina elektronu tālu kustību. Piesātinātos ūdens elektrolītos SEI veido nātrija oksīdi un karbonāti no elektrolītā izšķīdušajām gāzēm – skābekļa un oglekļa oksīda [16].



Šādas reakcijas un slāņa veidošanās uz elektroda virsmas novērojamas gan piesātinātos, gan nepiesātinātos nātrija jonu ūdens elektrolītos. Nepiesātinātos ūdens elektrolītos SEI slānis

⁵ C-ātrums – strāvas ātrums, kādā baterija tiek izlādēta

nepastāv ilgstoši, jo radušies oksīdi un karbonāti ir nestabili ūdens vidē. Tie aktīvi hidrolizējas un sadalās.



SEI slānis ir aktīvi pētīts neūdens baterijās, jo tie ir svarīgi bateriju veikspējas uzlabošana, tomēr ūdens tipa baterijās šādu pētījumu ir maz [16].

1.2. Bismuta selenīds (Bi_2Se_3)

Bismuta halkogenīdus (Bi_2X_3 , X=S, Se, Te) plaši izmanto dažādās jomās to unikālo īpašību dēļ. Šaura aizliegtā zona⁶ (narrow bandgap), laba siltumvadītspēja un draudzīgums dabai padara tos par piemērotiem materiāliem termoelektriskiem sensoriem, fotodetektoriem, optiskajiem filtriem, topoloģiskiem izolatoriem, kā arī dažādām enerģijas uzglabāšanas ierīcēm. Bismuta halkogenīdiem ir augstas tilpuma lādiņietilpības ($4200\text{-}4500\text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$) un gravimetriskās lādiņietilpības ($\sim 400\text{-}650\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) [4], kā arī to kristāla uzbūve nodrošina jonu interkalāciju un pārvietošanos. Tomēr materiālu zemā elektrovadītspēja un tilpuma izplešanās (kuru izraisa jonu interkalācija un deinterkalācija), kā arī halkogēna šķīšana ciklēšanas laikā noved pie zemas elektroķīmiskas ciklējamības. Novēršot šīs problēmas, bismuta halkogenīdi var būt lieliski materiāli SIB anodu elektrodiem [4, 17]. Bismuta halkogenīdu īpašības ir parādītas 1.4. tabulā .

1.4.tabula

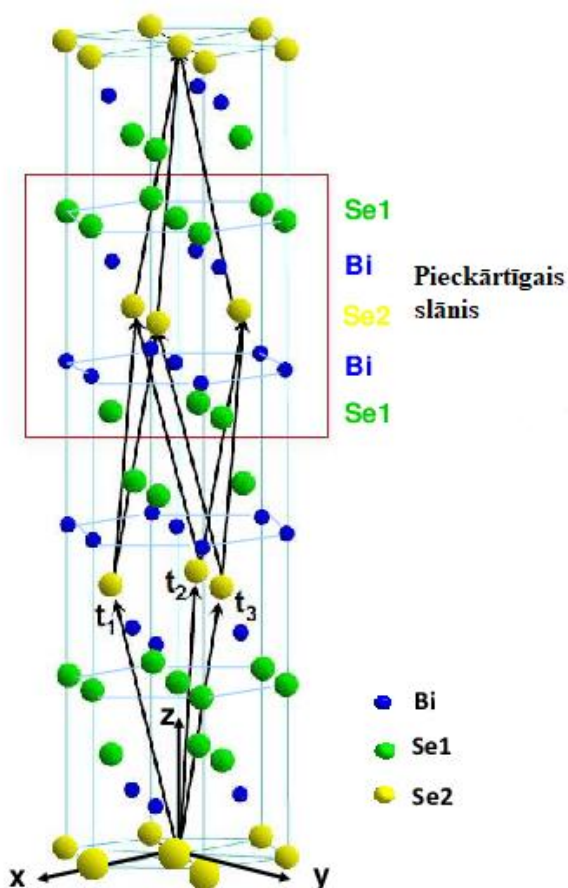
Dažādu bismuta halkogēnu īpašības

Savienojums	Blīvums, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [18]	Struktūra [18]	Teorētiskā gravimetriskā lādiņietilpība, $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	Teorētiskā tilpuma lādiņietilpība, $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$	Aizliegtā zona, eV
Bi_2Se_3	7,47	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	491 [4]	3667 [4]	0,3 [4]
Bi_2S_3	6,73	Pnma	625 [19]	4250 [19]	1,3-1,7 [20]
Bi_2Te_3	7,75	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	401 [21]	3088 [21]	0,1-0,3 [22]

Bi_2Se_3 līdz šim ir pētīts kā anodmateriāls LIB, kurās tas uzrāda lielisku litija jonu elektroķīmisku uzglabāšanas spēju. Mazāk pētījumu ir par nātrija jona baterijām [13].

⁶ **Aizliegtā zona** – enerģijas diapazons cietā vielā, kurā nevar eksistēt elektrona stāvokļi, eV. Pusvadītājos tā ir lokalizēta starp valences joslu un vadīšanas joslu, nodrošinot izolatoru īpašības un nepārsniedz 4 eV.

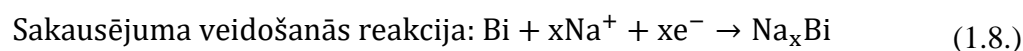
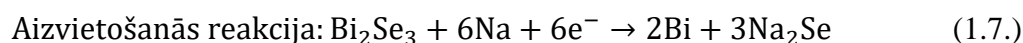
Bi_2Se_3 ir pelēka, kristāliska viela, kura kristalizējas slāņu veidā. Atomi slāņos ir saistīti ar kovalentajām saitēm. Katra heksagonālā elementāršūna sastāv no trīs $[\text{Se}^1\text{-Bi-Se}^2\text{-Bi-Se}^1]$ pieckārtīgiem slāņiem, kurus savā starpā saista vājas Van der Vālsa saites starp Se^2 atomiem (skatīt 1.2.att). Ap katru bismuta atomu ir koordinēti seši selēna atomi. Bi_2Se_3 ir raksturīgs liels starpslāņu attālums ($d(0,15) = 3,04 \text{ \AA}$) [23,24].



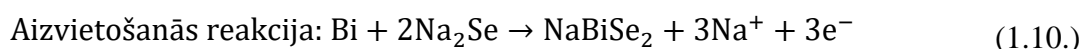
1.2.att Bi_2Se_3 kristāliskā struktūra [25]

Sprauga starp slāņiem nodrošina pietiekami plašu vietu jonu interkalācijai, kā arī kanālus, kuros pārvietojas joni, līdz ar to Bi_2Se_3 ir efektīvs anodmateriāls litija un nātrija jonu baterijām. Ciklējāmības uzlabošanai Bi_2Se_3 nanostrukturizē un sintezē plānās kārtiņās, tādā veidā samazinot nātrija jonu difūzijas ceļu un palielinot virsmas laukumu. Zemo elektrovadītspēju uzlabo, pievienojot oglekļa nanocaurulītes, oglekli vai grafēnu [4].

Bismuta halkogenīdu aizvietošanās reakcijām (1.7. reakcija) ir raksturīga augsta lādiņietilpība. Anodmateriāls uzlādes laikā nātrija jonus uzkrāj pēc šādu reakciju mehānisma:



1.7. reakcija ir neatgriezeniska – tās dēļ ciklēšanas laikā samazinās selēna daudzums materiālā. Izlādes laikā bismuta selenīds atbrīvo nātrija jonus:



1.7. reakcija notiek 1,04 V (pret Na^+/Na) spriegumā, kurai tālāk seko Na_xBi veidošanās 0,52 V un 0,27 V spriegumā. Notiekot pretējam procesam, sakausējums sadalās 0,67 V un 0,79 V spriegumā, bet NaBiSe_2 veidojas 1,7 un 1,9 V spriegumā [13].

Bi_2Se_3 plāno kārtiņu stehiometriju un morfoloģiju ietekmē kārtiņas augšana.

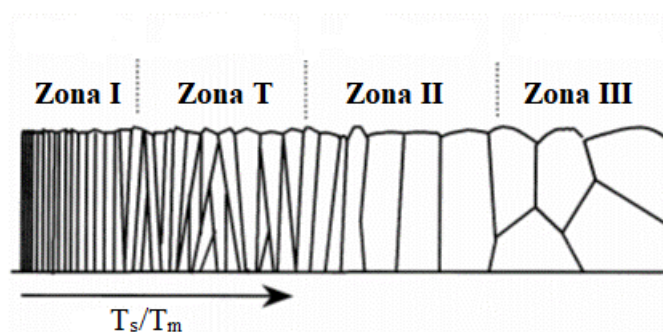
Plāno kārtiņu veidojošo graudu izmērus ietekmē substrāta temperatūra, nogulsšanās ātrums, ģeometrija un desorbcija. Plāno kārtiņu morfoloģiju var raksturot, izmantojot četru zonu modeli. Zonu sadalījumu ietekmē substrāta temperatūra T_s un kārtiņas materiāla kušanas temperatūras T_m attiecība (skat. 2.1.att.).

Zonā I ($0 < T_s/T_m < 0,2$) parasti ir maza izmēra graudi, nejaušās orientācijās, homogēna struktūra. Kristāliem ir iespējams liels defektu blīvums, graudu malas ir porainas. Palielinoties T_s/T_m attiecībai, pieaug graudu izmērs.

Zonā T ($0,2 < T_s/T_m < 0,4$) plānās kārtiņas struktūra ir heterogēna – kārtiņas pamatā smalkāki kristāli, virspusē rupjāki. Kristāliem apvienojoties, samazinās porainība, bet paaugstinās rupjums.

Zonai II ($T_s/T_m > 0,4$) raksturīga homogēna struktūra ar graudiem, kas veidojas perpendikulāri kārtiņas plaknei. To robežas ir kustīgas, notiek gan normāla, gan anormāla graudu augšana. Šī zona raksturīga augstām substrāta temperatūrām.

Zona III veidojas augstās substrāta temperatūras, raksturīga pārkristalizācija un graudu augšana, kas noved pie lieliem graudiem. Augsts kristāliskums [26].



1.3.att. Plāno kārtiņu augšanas zonas atkarībā no T_s/T_m attiecības [26]

1.3. Elektroķīmiskā impedances spektroskopija (EIS)

Sākotnēji elektroķīmiskās impedances spektroskopiju izmantoja elektriskā dubultslāņa kapacitātes noteikšanai un maiņstrāvas polarogrāfijā, bet mūsdienās to izmanto, lai pētītu elektrodu procesus un sarežģītas sakarības uz elektroda – elektrolīta robežvirsmas. Šajā metodē elektroķīmiskai sistēmai pievada periodisku, mazas amplitūdas maiņstrāvas signālu (~5 – 10 mV) un pēta sistēmas atbildes reakciju [27].

Pēc Oma likuma, ja V ir spriegums, kas pielikts sistēmai, bet I ir strāva, kas plūst tai cauri, tad ir spēkā sakarība:

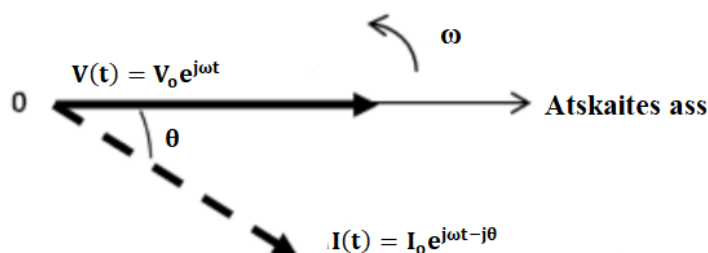
$$R = \frac{V}{I} \quad (1.11.)$$

Tā kā mērījumus veic pie maiņstrāvas, tad V un I ir funkcijas, kas ir atkarīgas no laika:

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t}, \quad (1.12.)$$

$$I(t) = I_0 e^{j\omega t - j\theta}, \quad (1.13.)$$

kur $j = \sqrt{-1}$, V_0 un I_0 ir sprieguma un strāvas amplitūdas, kur $\omega = 2\pi f$ ir leņķiskā frekvence ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$), f ir signāla frekvence izteikta hercos un θ ir fāžu nobīde jeb fāze starp spriegumu un strāvu (skat. 1.4.att.).

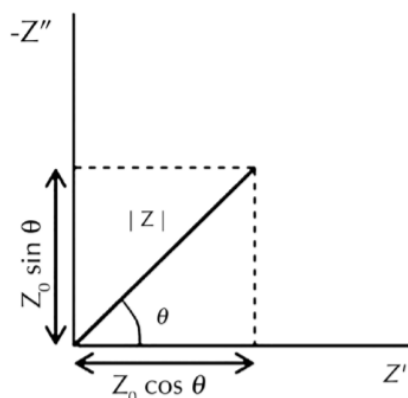


1.4.att. V_0 un I_0 fāžu diagramma

Impedance (Z) ir kompleksā pretestība, kādu rada elektriskā ķēde vai ķēdes daļa. To raksturo kompleksa sprieguma attiecība pret strāvu maiņstrāvas ķēdē. Rezultātā iegūst Oma likumam analoģu sakarību ar kuru var izteikt impedanci:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t - j\theta}} = Z_0 \cos\theta + jZ_0 \sin\theta = Z' + Z'' \quad (1.14.)$$

Vienādojumā (1.8.) Z' ir impedances reālā daļa, bet Z'' ir imaginārā daļa.



1.5.att. Impedances imaginārās, reālās daļas un fāzes nobīdes saistība

Impedances modulī ir saistīta imaginārā un reālā daļa pēc Pitagora teorēmas (skat.1.5.att.).

Līdz ar to fāzes leņķi var aprēķināt:

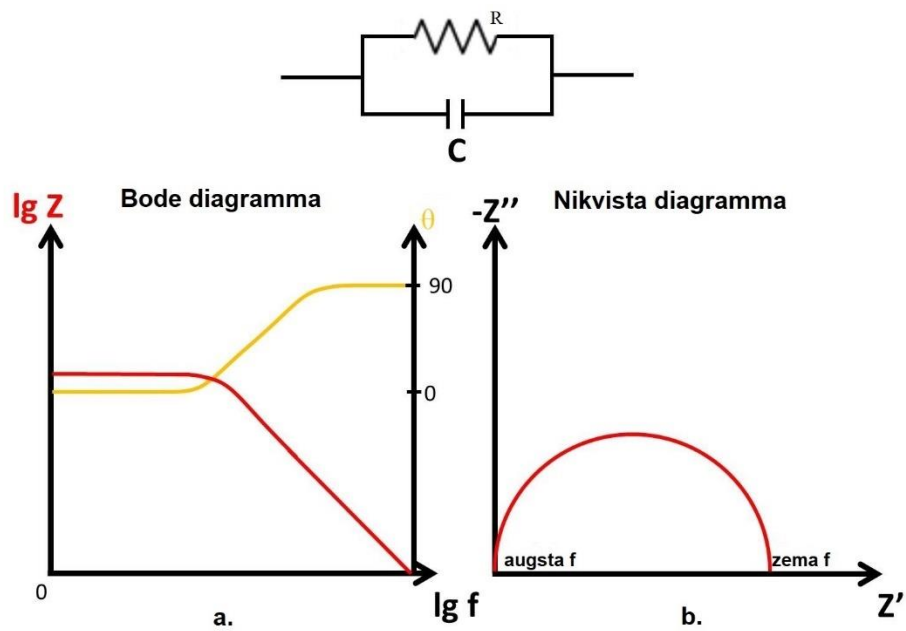
$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (1.15.)$$

No 1.5.attēla un 1.15. vienādojuma, kad $\theta = 0$, tad $|Z| = Z_0 \cos \theta$ ir vienāds ar reālo impedances daļu un ir pretestība R. Pretestību var raksturot kā impedanci bez fāzes leņķa [28].

Kopējā impedance ir funkcija, kas atkarīga no frekvences. Impedances spektru var attēlot divos veidos – Nikvista un Bode diagrammās.

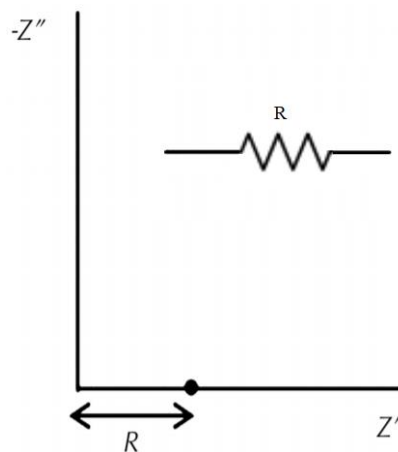
Nikvista diagramma (skat.1.6.b.att). Attēlojot uz x ass Z' , bet uz y ass $-Z''$, iegūst Nikvista diagrammu. Šis spektrs rāda pētāmās sistēmas omisko (nekompensēto) pretestību. Uzņemot impedances mērījumus augstās frekvencēs, iespējams iegūtos rezultātus ekstrapolēt līdz Z' asij un noteikt omisko pretestību. No šīm diagrammām var noskaidrot slēguma komponentus (rezistoru, kondensatoru, konstantas fāzes elementu (CPE) un Vārburga elementu) un polarizācijas pretestību. Tomēr šīm diagrammām ir arī trūkumi – elektroda kapacitāti var aprēķināt tikai tad, kad ir zināma frekvence, kuru šajās diagrammās neattēlo.

Bode diagramma (skat. 1.6.a.att.). Šajā attēlojuma veidā uz y ass atliek $\lg Z$ vai fāzu nobīdes leņķi θ un uz x ass – logaritmu no frekvences. Izmantojot Bode diagrammu, var izprast impedances atkarību no frekvences. Tā kā uz x ass ir $\lg f$, bet uz y ass – $\lg Z$, ir iespējams attēlot vienā diagrammā plašu šo lielumu diapazonu, kas noder pētīt elementus, kuru impedance ir ļoti atkarīga no frekvences. Kā arī Bode diagramma sniedz plašāku informāciju par iespējamajiem elektroķīmiskajiem procesiem, tādā veidā ļaujot vieglāk sastādīt ekvivalento slēguma shēmu. Lielākais trūkums Bode diagrammām ir līkņu deformēšanās, ja ķēdē mainās kāda vērtība, piemēram, nekompensētā pretestība [29].



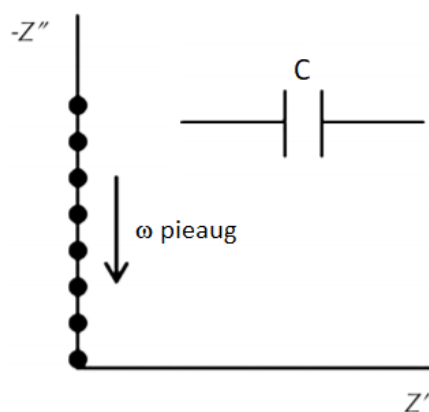
1.6.att. Diagrammas impedances spektru attēlošanai: a. – Bode diagramma; b. – Nikvista diagramma [30]

Rezistors ir elektrisko ķēžu elements, kurš darbojas kā šķērslis elektrisko lādiņu plūsmā. Tā impedances spektrā ir novērojams viens punkts uz Z' ass (skat.1.7.att.), jo rezistora pretestība nav atkarīga no frekvences.



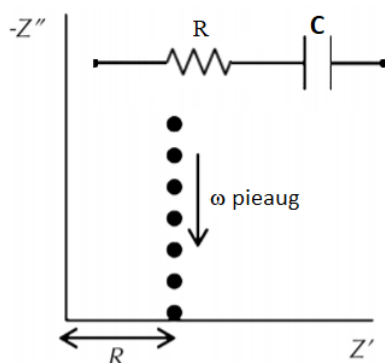
1.7.att. Rezistora Nikvista diagramma un apzīmējums

Kondensators ir ķēdes elements, kuru raksturo kapacitāte (C) jeb spēja uzkrāt elektriskos lādiņus. Tam atbilstošā Nikvista diagrammā ir redzama taisna līnija uz Z'' ass (skat.1.8.att.). Teorētiski, kondensatoram neeksistē pretestība, tāpēc $Z' = 0$, bet $Z'' = -1/\omega C$. Kondensatora kopējā pretestība ir $Z = -j/\omega C$ un tā samazinās, frekvencei pieaugot.



1.8.att. Kondensatora Nikvista diagramma un apzīmējums

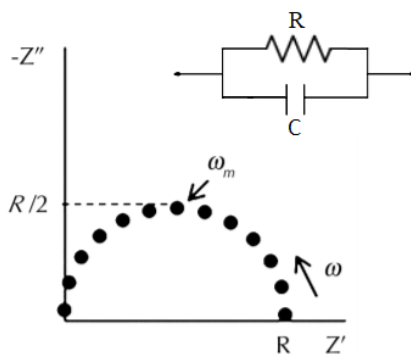
Ja rezistors un kondensators ir virknes slēgumā, tad kopējā impedances $Z = R - j/C$, kur $Z' = R$ un $Z'' = -1/\omega C$. Nikvista diagrammā redzama taisna, paralēla līnija $-Z''$ asij, koordinātes $Z' = R$ (skat.1.9.att.).



1.9.att. Rezistora un kondensatora virknes slēguma Nikvista diagramma un apzīmējums

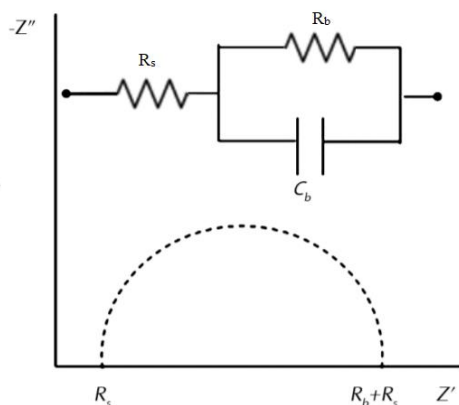
Ja rezistors un kondensators atrodas paralēlā slēgumā (RC elements), Nikvista diagrammā redzams pusaplis (skat.1.10.att.). Šādai sistēmai kopējo impedanci aprēķina pēc formulas:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (1.16.)$$



1.10.att. RC elementa Nikvista diagramma un apzīmējums

RC virknes slēgumā ar rezistoru iegūst reālākas sistēmas aprakstošu slēgumu (skat.1.11.att.). Ja tiek pētīta elektrolīta un šķīduma savstarpējā iedarbība, tad R_s ir elektrolīta pretestība, R_b ir lādiņa pārnese pretestība, bet C_b elektriskā dubultslāņa kapacitāte.



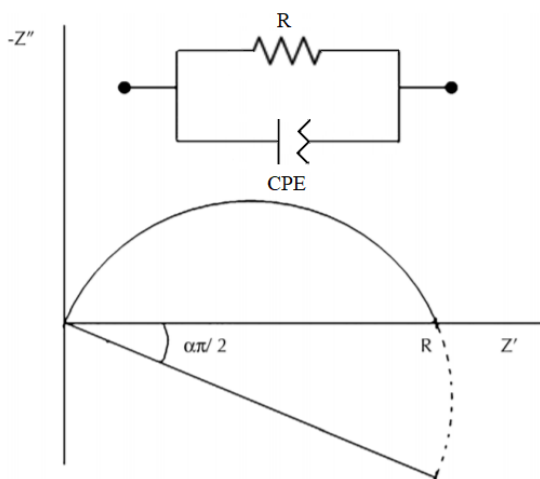
1.11.att. RC elementa un elektrolīta rezistora slēguma Nikvista diagramma un apzīmējums

Reālām sistēmām ir mikroskopiski rupjas un defektētas virsmas, līdz ar to Nikvista diagrammām ir raksturīgas novirzes no modelētās ekvivalentās shēmas. Reālām sistēmām Nikvista diagrammā ir raksturīgi plakanāki vai sagrozīti pusapļi, augošas vai saliektas taisnes. Šīs novirzes ir iespējams izskaidrot, ja kondensatoru ekvivalentajā shēmā nomaina pret konstantas fāzes elementu (CPE). To uzskata par neideālu kondensatoru, kura impedanci aprēķina pēc formulas:

$$Z_{CPE} = \frac{Z_o}{(j\omega)^\alpha} = Z_o(j\omega)^{-\alpha}, \quad (1.17.)$$

kur $0 \leq \alpha \leq 1$. Kad koeficients $\alpha = 0$, CPE impedance nav atkarīga no frekvences, tādēļ $Z_o = R$, un CPE ir rezistors. Kad $\alpha = 1$ $Z_{CPE} = Z_o/j\omega$, kur $Z_o = 1/C$, līdz ar to CPE ir kondensators ar impedanci $Z_{CPE} = 1/j\omega C$. Kad α ir starp 1 un 0, CPE ir starpelements starp kondensatoru un rezistoru.

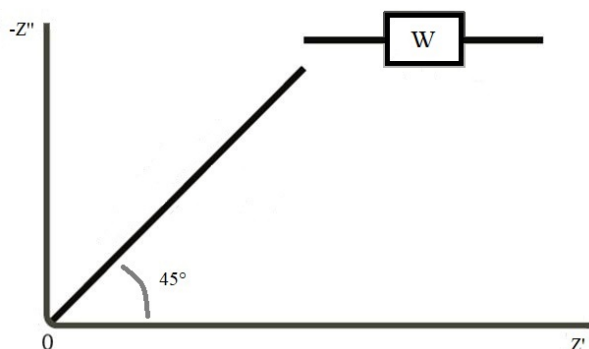
Rezistors un CPE saslēgti paralēlajā slēgumā dod saplacinātu pusapli (skat.1.12.att.).



1.12.att. Rezistora un CPE paralēlā slēguma Nikvista diagramma un apzīmējums

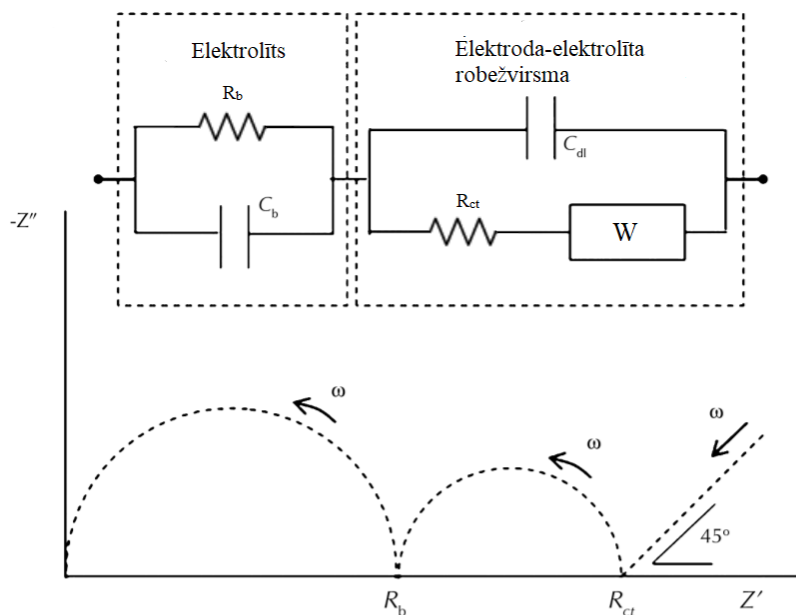
Ja konstantas fāzes elementā $\alpha = 0,5$, tad CPE sauc par Vārburga elementu. Vārburga elementu izmanto, lai raksturotu jonu difūziju un tā impedanci sauc par Vārburga impedanci (ar apzīmējumu W). Interkalācijas elektrodos joni var difundēt elektrolīta-elektroda robežvirsmā, iekšā elektrodā un atpakaļ elektrolītā un lādiņu pārnese noris robežvirsmā ar pretestību R_{ct} .

Nikvista diagrammā Vārburga impedance ir attēlota kā taisna līnija, kas ideālā sistēmā veido 45° leņķi ar Z' asi (skat.1.13.att.). Vārburga impedance ir atkarīga no frekvences, tās lielums ir mazs augstās frekvencēs, bet liels mazās frekvencēs.



1.13.att. Vārburga elementa Nikvista diagramma un apzīmējums

Elektrolīta šķīdumam ar elektrodu Nikvista diagrammā novērojami divi pusapļi un taisne (skat.1.14.att.). Pirmais pusaplis demonstrē elektrolīta pretestību un kapacitāti, bet otro pusapli un taisni (elektrolīta-elektroda savstarpējā robežvirsmā) veido paralēlā slēgumā esoša dubultslāņa kapacitāte ar elektrolīta pretestību un Vārburga elementu [28].



1.14.att. Elektroda-elektrolīta robežvirsmas Nikvista diagramma un apzīmējumi ²⁸

Datu simulēšanā izmanto nelineāro mazāko kvadrātu piemērošanas algoritmu (piemēram, Levenberga-Markvāda (*Levenberg-Marquardt*) metodi). Ar to meklē labāko modeļa impedances spektra atbilstību ar izmērīto spektru. Modelēšana sākas ar pieņemtiem modeļa parametriem. Algoritms tālāk nomaina vienu parametru un pārbauda iegūto atbilstību starp izmērīto un modeļa spektru. Ja parametrs atbilst, tad jaunā vērtība tiek saglabāta, ja nē – tiek paturēta iepriekšējā vērtība. Tālāk tiek mainīta cita parametra vērtība un tests tiek atkārtots. Katru testu ar jaunu vērtību sauc par atkārtojumu. Atkārtojumi turpinās līdz atbilstības kritērijs ir pieņemams. Ideāla iegūtā spektra vērtību relatīvā kļūda pret modelētā spektra vērtībām ir robežās no 0 līdz 22%. Tomēr ne vienmēr ideālas relatīvās kļūdas norāda uz pareizi atrastu spektru – skatās ar to, kā modelētais spektrs sakrīt ar eksperimentāli iegūto [31].

1.5.tabula

Elektroķīmiskās impedances spektroskopijas priekšrocības un trūkumi [32, 33]

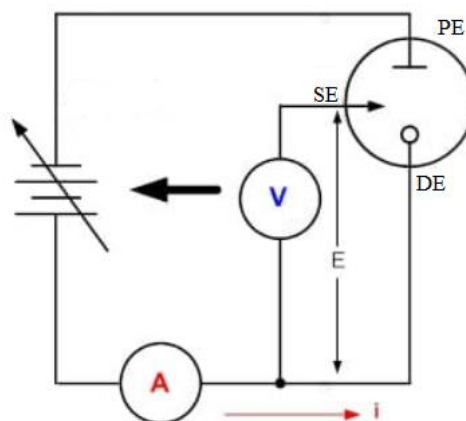
Priekšrocības	Trūkumi
Noderīga metode, lai pētītu materiālus ar augstu pretestību (krāsas, eļļas);	Laikietilpīga liela daudzuma datu apstrāde
Pieejami no laika atkarīgi kvantitatīvi dati	Datu analīzē ir subjektīvs analizētāja viedoklis
Nesagraujoša metode	Sarežģīti aprēķini, datu apstrādē izmanto modeļu piemērošanu
Ātri mērījumi (<25 min vienai šūnai)	Precizitāte atkarīga no dažādiem avotiem – mērījumiem un modeļiem

1.4. Voltamperometrija

Voltamperometrija ir elektroanalītisku metožu grupa, kurā informāciju par paraugu iegūst, mērot strāvu elektroķīmiskajā šūnā kā funkciju no pieliktā potenciāla. Izmantojot voltamperometrijas metodes, var pētīt daudzveidīgus procesus – oksidēšanās un reducēšanās procesus dažādās vidēs, adsorbcijas procesus uz virsmām un elektronu pārnese mehānismus uz ķīmiski modificētu elektrodu virsmām.

Voltamperometrijas mērījumu vienkāršota shēma redzama 1.15.attēlā. Mērījumiem nepieciešama elektroķīmiska šūna, kurā atrodas analizējamais šķīdums un pārākumā esošs palīgšķīdums – nereaģējošs elektrolīts. Šajos šķīdumos ir iegremdēti trīs elektrodi – darba elektrods (DE), salīdzināšanas elektrods (SE) un palīgelektrods (PE). Darba elektroda potenciālu pret salīdzināšanas elektrodu maina lineāri laika gaitā. Darba elektroda izmēri ir mazi, lai uzlabotu tā tendences polarizēties. Salīdzināšanas elektroda potenciāls paliek

konstants visu eksperimenta laiku. Strāva elektroķīmiskajā šūnā plūst starp darba un palīgelektrodu [34].



1.15.att. Vienkāršota shēma voltamperometrijas mērījumiem [35]

Par palīgelektrodu izmanto tādu elektrodu, kurš labi vada strāvu, nereaģē ar šūnā esošo šķīdumu, ir elektroķīmiski inerts un elektroda laukums ir vairākas reizes lielāks par darba elektroda laukumu. Plaši izmanto platīna, dzīvsudraba un grafiņa elektrodus [34].

Par salīdzināšanas elektrodu var izmantot ūdeņraža standartelektrodu (SHE), sudraba/sudraba hlorīda (Ag/AgCl) vai piesātinātu kalomela elektrodu (SCE).

SHE potenciālu visās temperatūrās pieņem par nulli. Tas ir ar ūdeņradi piesātināta platinēta platīna stieple vai plāksnīte, iegremdēta ar ūdeņradi piesātinātā šķīdumā, kurā ir ūdeņraža joni. To izmanto ļoti precīzai citu standartelektrodu potenciālu noteikšanai. SCE sastāv no dzīvsudraba, dzīvsudraba (I) hlorīda un hlorīdjonu saturoša šķīduma, bet Ag/AgCl elektrods – ar sudrabu hlorīdu pārklāta sudraba stieples un hlorīdjonu saturošu šķīdumu. Kalomela elektroda potenciāls (ar 3 M KCl šķīdumu) 25 °C ir 0,2444 V (pret SHE), bet sudraba-sudraba hlorīda potenciāls (ar 3 M KCl šķīdumu) 25 °C ir 0,199 V (pret SHE). Ja šūnas potenciāls tiek mērīts pret SCE, tad, lai iegūtu elektrolīta potenciāla vērtību pret SHE, iegūtajai vērtībai pieskaita 0,2444 V. Lai iegūtu vērtību pret Ag/AgCl elektrodu, iegūtajai vērtībai pieskaita 0,045 V.

Salīdzināšanas elektrodu priekšrocības un trūkumi apkopoti 1.6. tabulā.

Salīdzināšanas elektrodu priekšrocības un trūkumi

Elektrods	Priekšrocības	Trūkumi
Ūdeņraža standartelektrods (SHE)	<ol style="list-style-type: none"> Potenciāls labi reproducējams; Tā potenciāls ir pieņemts par 0 V; Darbojas gan kā katoda, gan kā anoda elektrods. 	<ol style="list-style-type: none"> Platīns ļoti viegli saindējas; Pirms mērījumiem nepieciešams 10-20 minūtes piesātināt ar ūdeņradi; Gāzes spiedienam jābūt konstantam; Ūdeņradis ar gaisu var veidot sprāgstosū maisījumu.
Piesātināts kalomela elektrods (SCE)	<ol style="list-style-type: none"> Viegli pagatavojams; Viegli iegūt tīru dzīvsudrabu; Potenciāls precīzi reproducējams; Elektrodu var uzglabāt neierobežoti ilgi. 	<ol style="list-style-type: none"> Dzīvsudraba indīgums; Potenciāls lēni mainās, mainoties temperatūrai; Nav izmantojams temperatūrās virs 70°C.
Sudraba-sudraba hlorīda elektrods (Ag/AgCl)	<ol style="list-style-type: none"> Vienmēr darba kārtībā; Sudrabs ir nekaitīgs; Potenciāls precīzi reproducējams. 	<ol style="list-style-type: none"> Grūtāk iegūt tīru sudrabu; Elektroda materiālam jābūt ar noteiktu formu.

Darbam laboratorijā ūdeņraža standartelektrodu nav ērti izmantot, tāpēc parasti to izmanto pārējo standartelektrodu potenciālu noteikšanai. Laboratorijās izmanto SCE un Ag/AgCl elektrodus, tomēr pēdējo izmanto biežāk tā nekaitīguma dēļ [36]. Arī šajā pētījumā kā salīdzināšanas elektrods tiks izmantots Ag/AgCl (3 M KCl) elektrods.

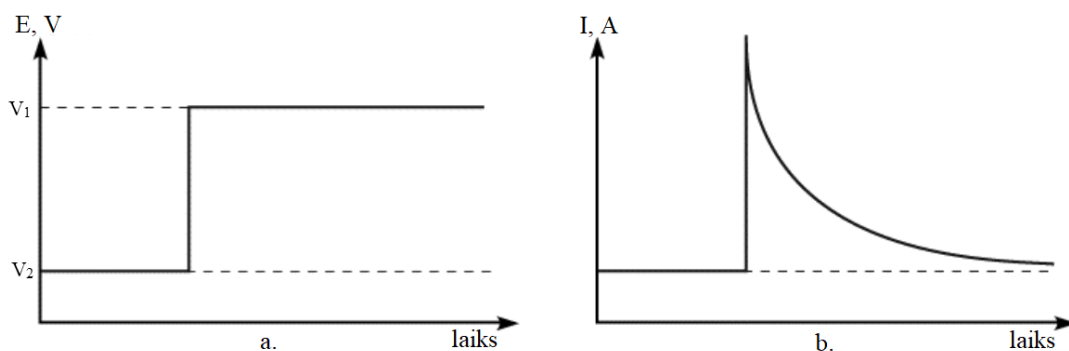
Voltamperometrijai ir dažādi veidi – potenciāla kāpiena voltamperometrija, lineārās plūsmas voltamperometrija un cikliskā voltamperometrija.

Potenciāla kāpiena voltamperometrija. Šajā metodē potenciālu palielina lēciena veidā $V_1 \rightarrow V_2$ (skat.1.16.a.att.). Izmērītā strāva tiek attēlota kā funkcija no laika (1.16.b.att.). Ja tiek pētīta 1.12. reakcija, tad V_1 tiek piemērots tā, lai Fe^{2+} oksidēšanās būtu termodinamiski neizdevīga.



Pie V_2 potenciāla visi Fe^{2+} , kas atrodas elektroda tuvumā tiek oksidēti par Fe^{3+} . Pēc šīs reakcijas var novērot 1.15.b.att. redzamo strāvas atkarību no laika. Pēc potenciāla pielikšanas, strāvas stiprums momentā kāpj, jo notiek reakcija pie elektroda. Tad tas pakāpeniski krītas, jo

pie elektroda trūkst reaģenta, bet tas lēnām difundē no šķīduma. Līdz ar to šajā reakcijā novērojama difūzijas kontrole [37].

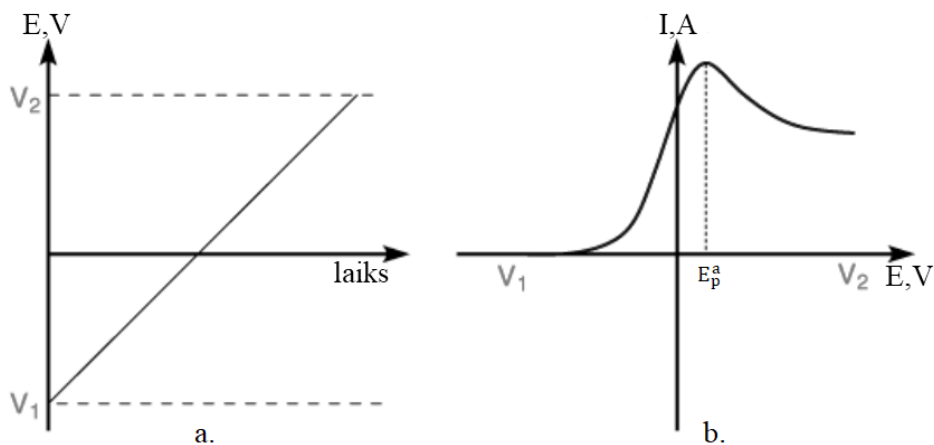


1.16.att. Potenciāla kāpiena voltamperometrija: a. potenciāls pret laiku; b. strāvas stiprums pret laiku [37]

Lineārās plūsmas voltamperometrija (LSV). LSV mērījumos, tāpat kā potenciāla kāpiena voltamperometrijā, izmanto noteikta diapazona potenciālu. Tomēr šajā gadījumā potenciālu palielina secīgi no zemākās vērtības līdz augstākajai (skat. 1.17.a.att.).

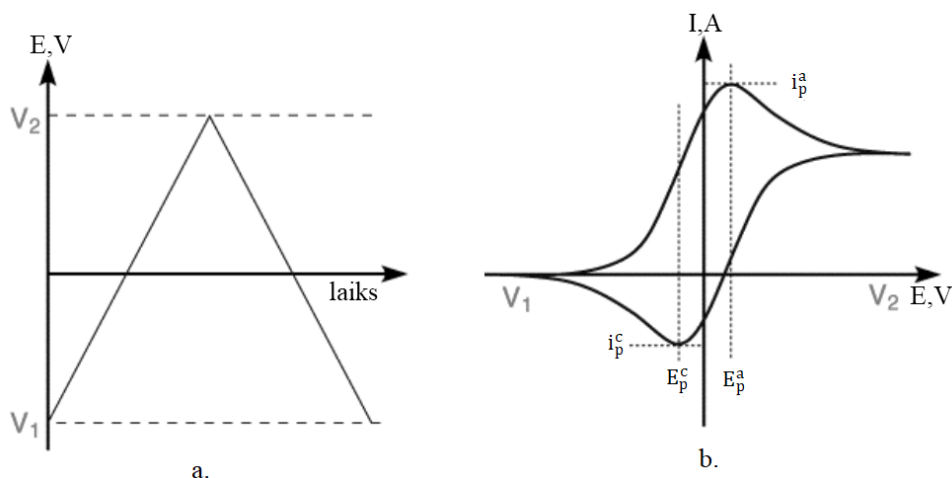
Pētot 1.12. reakciju, kurā ir viens reaģents, ar lineārās plūsmas voltamperometriju, iegūst voltamperogrammu, kurā strāva tiek attēlota pret potenciālu, nevis laiku. Mērījums sākas no mazākās potenciāla vērtības un var redzēt (skat.1.17.b.att.), ka sākumā nav novērojamas nekādas strāvas vērtības. Turpinot potenciāla palielināšanu uz oksidējošākām vērtībām, strāva sāk parādīties, augt un sasniegt maksimumu, pēc kura lēzeni krīt. Sasniedzot maksimumu, pie elektroda oksidējās visvairāk reaģenta (Fe^{2+}), bet kritums novērojams reaģenta koncentrācijas samazināšanās dēļ. E_p^a ir maksimālais anodiskais potenciāls, kādā strāva sasniedz savu maksimumu elektronu transportēšanas reakcijā.

LSV izmanto, lai noskaidrotu potenciāla diapazonu, kurā var veikt elektrolīta elektroķīmiskos mērījumus.



1.17.att. Lineārās plūsmas voltamperometrija: a. potenciāls pret laiku; b. strāvas stiprums pret potenciālu

Cikliskā voltamperometrija (CV). Potenciāls secīgi mainās no V_1 līdz V_2 , bet tālāk mērījumi neapstājas – tādā pašā laikā sprīdī potenciālu maina no V_2 uz V_1 (skat.1.18.a.att.). Potenciālam augot, voltamperogramma veidojas identiska LSV voltamperogrammai. Potenciālu samazinot, elektroķīmiskās reakcijas produkti (Fe^{3+}) tiek reducēti par reaģentiem (Fe^{2+}) un novērojamas tādas pašas likumsakarības kā potenciālam augot. Sākumā strāva nemainās, tad sāk strauji krist, sasniedzot minimumu E_p^c (maksimālais katodiskais potenciāls), kad pie elektroda reducējas visvairāk vielas, tad sāk lēnām augt, jo reaģentu koncentrācija samazinājusies (skat.1.18.b.att.) [38].



1.18.att. Cikliskā voltamperometrija: a. potenciāls pret laiku; b. strāvas stiprums pret potenciālu

Atgriezenisku procesu CV voltamperogrammām ir raksturīgas noteiktas īpašības [38]:

1. Starpība starp potenciāla maksimumu un minimumu ir vienāda ar 59 dalīts ar elektronu skaitu, kuri piedalās reakcijā:

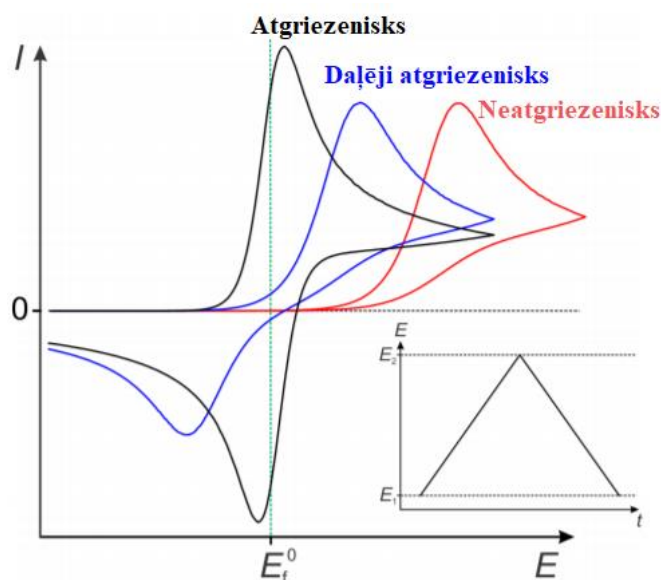
$$\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{59}{n} \text{ mV} \quad (1.19.)$$

2. Potenciāla maksimumi un minimumi nemainās, ja tiek mainīts potenciāla skenēšanas ātrums
3. Strāvas minimuma un maksimuma dalījums ir vienāds ar viens:

$$\frac{i_p^c}{i_p^a} = 1 \quad (1.20.)$$

Atkarībā no elektroķīmisko procesu kinētikas, tos iedala trīs kategorijās – atgriezeniskos, daļēji atgriezeniskos un neatgriezeniskos procesos. Atgriezeniskos procesos noris strauja elektronu apmaiņa starp elektrodu un analītu, līdzsvars tiek sasniegts ātri, ar minimālu virsspriegumu, neatgriezeniskos procesos elektronu apmaiņa ir ļoti lēna, līdzsvara sasniegšanai nepieciešams liels virsspriegums, bet daļēji atgriezenisko procesu kinētika atrodas pa vidu

atgriezeniskām un neatgriezeniskām reakcijām. Atgriezeniskā un daļēji atgriezeniskā procesā var novērot abas elektroķīmiskās reakcijas – gan oksidēšanos, gan reducēšanos, savukārt neatgriezeniskā procesā novēro tikai vienu un tā vairs neatkārtojas. Cikliskās voltamperometrijas līknes procesiem ar dažādu kinētiku atšķiras (skat. 1.19.att.) [39].



1.19.att. CV līknes atgriezeniskam, daļēji atgriezeniskam un neatgriezeniskam procesam [39]

Skenēšanas ātrums ($mV \cdot s^{-1}$). Tas kontrolē to, cik ātri tiek mainīts potenciāls noteiktā laika sprīdī. Ātrāki skenēšanas ātrumi noved pie samazināta difūzijas slāņa, kā rezultātā ir lielāki strāvas maksimumi, kā arī blakus esoši signāli saplūst kopā.

Elektroķīmiski atgriezenisko elektronu pārnese procesu strāvas maksimumu i_p (A) var izteikt ar Randelsa-Sevčika (*Randles-Sevcik*) vienādojumu:

$$i_p = 0,446nFAC^0 \left(\frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2}, \quad (1.21.)$$

kur n – procesā pārnesto elektronu skaits, F – Faradeja konstante, $96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; A – elektroda laukums, cm^2 ; v – skenēšanas ātrums; D_0 – difūzijas koeficients, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C^0 – analīta koncentrācija, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; T – temperatūra, K ; R – universālā gāzu konstante, $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ [40].

Bateriju sistēmā notiekošos procesus var aprakstīt, izmantojot CV bāzētu tehniku. Strāva pakļaujas jaudas likumam:

$$i = av^b, \quad (1.22.)$$

kur a, b ir pielāgojami mainīgie. Mainīgo b var raksturot kā difūzijas kontrolētas un kapacitātes strāvas summu. Ja noris tikai difūzijas kontrolēta reakcija, novērotā strāva būtu

proporcionāla kvadrātsaknei no skenēšanas ātruma, saskaņā ar Randelsa-Sevčika vienādojumu. Savukārt kapacitātes reakcijas strāva ir lineāri atkarīga no skenēšanas ātruma:

$$|i_c| = AC_d v, \quad (1.23.)$$

kur i_c ir elektriskā dubultslāņa uzlādes strāva un C_d ir dubultslāņa kapacitāte. Pēc 1.17. vienādojuma redzams, ka kapacitātes strāvu pārsvarā mēra lielos skenēšanas ātrumos, bet difūzijas kontrolētu strāvu – zemos skenēšanas ātrumos.

Līdz ar to b vērtība reakcijās, kuras sastāv gan no difūzijas kontroles, gan kapacitātes būs vērtības starp 0,5 (difūzijas kontrolētas reakcijas) un 1 (kapacitātes reakcijas – pseido-kapacitāte un elektriskā dubultslāņa kapacitāte). Logaritmējot un pārveidojot 1.22. vienādojumu iegūst sekojošu vienādojumu:

$$\log i = \log a + b \log v \quad (1.24.)$$

Attēlojot grafikā logaritmu no strāvas maksimuma pret logaritmu no skenēšanas ātruma, var iegūt b vērtību, kā arī noskaidrot, vai baterijas šūnai raksturīgas difūzijas kontrolētas reakcijas vai kapacitātes procesi.

Uzskatot Randelsa-Sevčika vienādojumu par lineāru, grafiks strāvas maksimumiem i_p kā funkcijai no skenēšanas ātruma kvadrātsaknes demonstrē lineāru korelāciju, kurā visi mainīgie ir konstantes. Līdz ar to difūzijas koeficientu var aprēķināt, izmantojot virziena koeficientu no grafika i_p pret $v^{1/2}$ [41].

$$\text{virziena koef.} = 0,446nFAC \left(\frac{nFD}{RT} \right)^{1/2} \quad (1.25.)$$

$$D = \left(\frac{\text{virziena koef.}}{0,446FAC} \right)^2 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (1.26.)$$

Šajā darbā mērījumos izmantoti skenēšanas ātrumi 0,1 – 1,0 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, potenciāla loga izvēli ietekmē izmantoto šķīdumu darba potenciālu logi. Par elektrolītu izmantojot 1 M nātrija nitrāta ūdens šķīdumu, mērījumus var veikt -1,0 – 1,3 V (vs Ag/AgCl) potenciāla diapazonā.

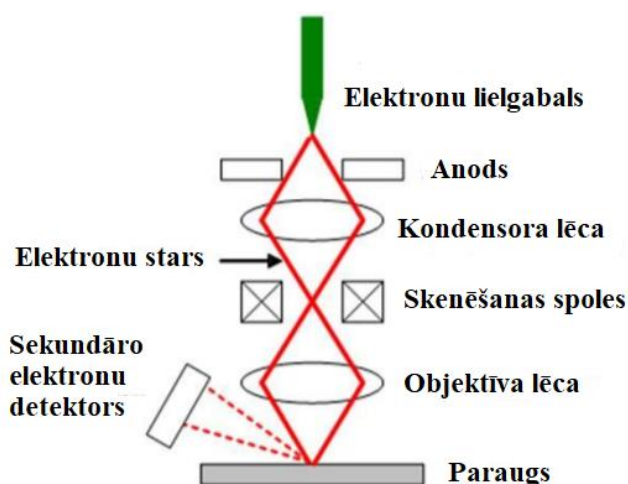
1.7.tabula

Voltamperometrijas priekšrocības un trūkumi [42, 43]

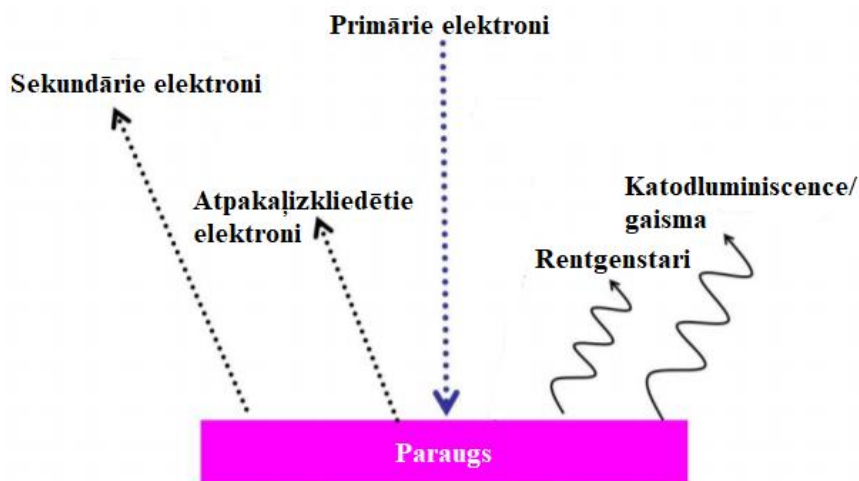
Priekšrocības	Trūkumi
Var izmantot kvantitatīvai organisku vai neorganisku oksidēties/reducēties spējīgu jonu vai molekulu noteikšanai	Grūti noteikt organiskus savienojumus, jo tie parasti ir ar piemaisījumiem, kas traucē mērījumiem
Var analizēt gan šķīdumus, gan cietas sistēmas	Nosakot neorganiskus savienojumus, organisko savienojumu piemaisījumiem jābūt pilnībā atdalītiem no parauga

1.5. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) un enerģijas dispersijas rentgenspektroskopija (EDX)

Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) – nesagraujoša metode, kas iegūst augstas izšķirtspējas virsmas attēlus ar dziļuma efektu (*depth of field*). SEM veido attēlus, fokusējot un rastrējot relatīvi augstas enerģijas primāro elektronu staru (parasti 1 – 100 keV) uz paraugu, kas atrodas vakuumā (skat.1.20.att.). No katras vietas, ar kuru ir saskāries primārais elektronu stars, atstarojas zemas enerģijas sekundārie elektroni (1 – 20 eV), kā arī rentgenstari, katodluminiscence, atpakaļizkliedētie elektroni (*backscattered electrons*) (skat.1.21.att.). Detektors uztver sekundāros elektronus, attēla veidošanai var izmantot arī atpakaļizkliedētos elektronus. Sekundāro elektronu staru intensitāte ir atkarīga no parauga atomu sastāva un parauga ģeometrijas. Virsmas attēls tiek veidots atkarībā no sekundāro un/vai atpakaļizkliedēto elektronu intensitātes katrā punktā. SEM maksimālā izšķirtspēja ir < 1 nm, analīzes dziļums < 100 nm [44, 45].



1.20.att. Vienkāršota skenējošā elektrona mikroskopa shēma [46]



1.21.att. Pirmāro elektronu izraisīto elektroni un starojumi [46]

Energijas dispersīvā rentgenspektroskopija (EDX) ir virsmas analīzes metode, kurā izmanto primāro elektronu staru, lai noteiktu parauga elementu procentuālo sastāvu. Elektronu stars izsit iekšējās čaulas elektronu, izraisot elektrona cauruma formēšanos atomā. Šo caurumu aizpilda elektrons no augstākas čaulas, izdalot enerģiju rentgenstaru formā, kurus uztver detektors. Katram elementam ir raksturīgas elektronu pārejas enerģijas starp dažādiem līmeņiem, līdz ar to var noteikt, kādi elementi sastāda parauga virsmu. EDX parasti iebūvē skenējošajā elektronmikroskopā, līdz ar to analīzei var izmantot rentgenstarus, kuri rodas SEM attēlu uzņemšanas laikā [47].

1.8. tabulā dots dažādu rentgena analīžu metožu (Energijas dispersijas rentgenspektroskopija, EDX, rentgenstaru fotoelektronu spektroskopija, XPS, rentgenstrau fluorescences, XRF, rentgenstaru difrakcija, XRD) salīdzinājums.

1.8.tabula

Rentgena analīžu metožu salīdzinājums [48]

Parametrs	EDX	XPS	XRF	XRD
Primārais avots	Elektroni	Rentgenstari	Rentgenstari	Rentgenstari
Detektē	Rentgenstari	Fotoelektroni	Rentgenstari	Rentgenstari
Nosakāmo elementu diapazons	6 – 92	3 – 92	6 – 92	Kristāliski savienojumi
Laterālā izšķirtspēja	20-50 nm	10 μm	1 cm	30 μm
Noteikšanas dziļums	~1 μm	30 Å	10 μm	0,1 – 10 μm
Kvantitatīva metode	Jā	Daļēji	Jā	Daļēji
Precizitāte, %	±10	±30	±10	±10

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Izmantotā aparatūra un piederumi

- Potenciostats “*Autolab PGSTAT 30*”, ražotājs “*Metrohm*”, Šveice;
- Laboratorijā gatavota 3 – elektrodu elektroķīmiskā šūna;
- Platīna elektrods (palīgelektrods) “*ItalSens*”, ražotājs “*PalmSens*”, Nīderlande;
- Ag/AgCl 3M KCl (salīdzināšanas elektrods) “*ItalSens*”, ražotājs “*PalmSens*”, Nīderlande;
- Analītiskie svāri “*KERN ABP 200-5DM*”, Vācija, precizitāte: $\pm 0,01$ mg;
- Laboratorijas svāri “*KERN 440-35N*”, Vācija, precizitāte: $\pm 0,01$ g;
- Ūdens attīrīšanas iekārta “*Adrona B30*”, Latvija.
Ūdens elektrovadītspēja $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
- Stikla pamatnes, ražotājs “*ChemLand*”, Polija;
- Vara stieple;
- Sudraba vadošā krāsa, “*Electrolube*”, Lielbritānija.

2.2. Izmantotie reaģenti

- Nātrija nitrāts, analītiski tīrs, “*Izplatītājs Enola*”, Latvija;
- Bismuta selenīds 99,999%, “*Sigma Aldrich*” Vācija.

Izmantoto reaģentu drošības dati ir apkopoti 1.pielikumā

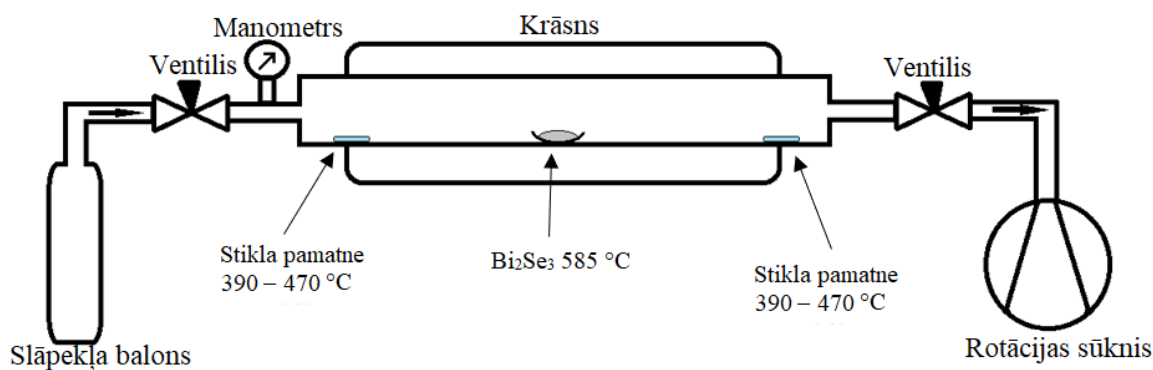
2.3. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu sintēze

Bi_2Se_3 plānā kārtiņa uz stikla pamatnēm (15×60 mm) tika sintezēta, izmantojot fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodi (skatīt 2.1. att.). Sintēzei izmantota programmējamā krāsns *GSL - 1100x-S*, kurā ievietota kvarca caurule (garums – 60 cm, diametrs – 4,5 cm). Caurule tika abos galos noslēgta ar regulējamiem ventiļiem, vienā galā ir pieslēgts rotācijas sūknis, un otrā – slāpekļa balons. Sintēzē izmantotais Bi_2Se_3 tika iesvērts keramikas laiviņās, nosverot laiviņu pirms Bi_2Se_3 un pēc tā iesvēršanas uz analītiskajiem svāriem.

Stikla pamatnes tika novietotas kvarca caurules temperatūras apgabalā $390-470^\circ\text{C}$, laiviņa ar Bi_2Se_3 tika novietota caurules 585°C temperatūras apgabalā. Caurulei tika uzliktas gumijas blīves un tā tika noslēgta ar tērauda ventiļiem. No kvarca caurules ar rotācijas sūknis tika izpumpēts atmosfēras gaiss, bet ar ventili slāpekļa balona pusē tika regulēta slāpekļa plūsma (> 100 Torr). Šādi caurule tika ventilēta 3 – 5 minūtes. Tad tā tika vakuumēta līdz 100 mTorr spiedienam, pie tā tika pārbaudītas caurules vakuumteces. Tālāk tika iestatīta krāsns programma. Pēc caurules vakuumēšanas, 45 minūšu laikā tā tika uzsildīta līdz 585°C , pēc tam šī temperatūra tika izturēta 15 minūtes. Fizikālo tvaiku nogulsnešanās process tika pārtraukts,

kad caurules centrs atdzisis līdz 470 °C, atkārtoti ielaižot caurulē slāpekli. Paraugi (skat. 2.2.att.) no caurules tika izņemti tikai tad, kad temperatūra tajā sasniedusi istabas temperatūru [49, 50, 51].

Pēc sintēzes parauga stehiometrija tika pārbaudīta ar SEM un EDX analīzes metodi.



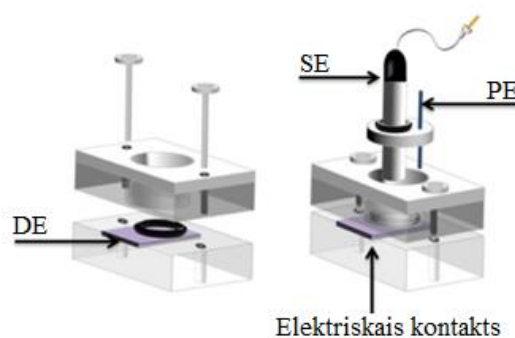
2.1. att. Fizikālo tvaiku nogulsnešanas metodē izmantotās krāsns shēma



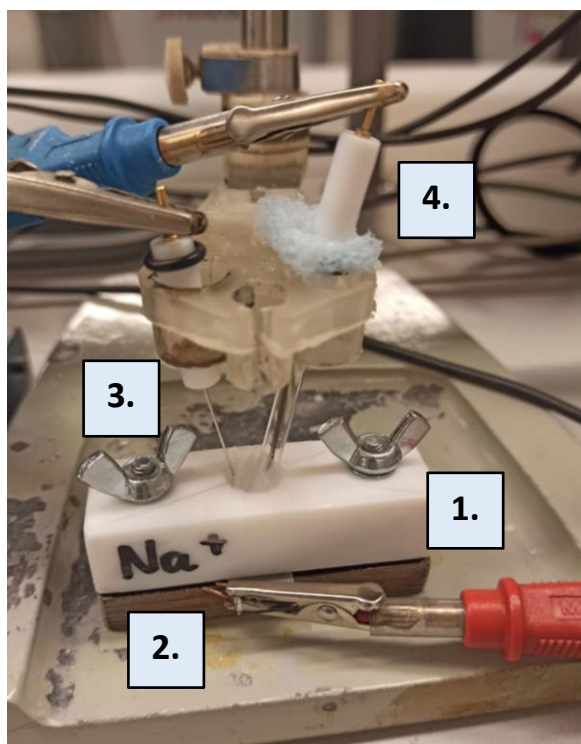
2.2. att. Uzsintezētais Bi_2Se_3 plānās kārtiņas paraugs uz stikla pamatnes

2.4. Elektroķīmiskā šūna un mērījumi

Elektroķīmiskajiem mērījumiem tika izmantota laboratorijā izgatavota trīs elektrodu elektroķīmiskā šūna (skat. 2.3.att. un 2.4.att), kur par elektrodiem izmantoja: salīdzināšanas elektrodu (Ag/AgCl (3 M KCl)), palīgelektrodu (Pt) un darba elektrodu Bi_2Se_3 . Darba elektroda elektriskā kontakta nodrošināšanai izmantoja sudraba vadošo krāsu un vara stiepli. Krāsu no elektrolīta norobežoja ar gumijas blīvi, kā arī to krāsoja uz ārpus elektroķīmiskās šūnas esošās DE daļas.



2.3.att. Elektroķīmisko mērījumu laboratorijā izgatavotā elektroķīmiskā šūna [52]



2.4.att. Elektroķīmisko mērījumu elektroķīmiskā šūna un elektrodi 1. – elektroķīmiskā šūna, 2. – darba elektrod (Bi₂Se₃), 3. – palīgelektrods (platīna stieple), 4. – salīdzināšanas elektrod (Ag/AgCl (3 M KCl) elektrod)

Kā elektrolīts tika izmantots 1 M NaNO₃ šķīdums, kas tika pagatavots uz laboratorijas svāriem nosverot 4,25 g nātrija nitrātu un atšķaidot ar dejonizētu ūdeni (elektrovadītspēja 0,055 μS·cm⁻¹) līdz 50 ml atzīmei.

Cikliskā voltamperometrija (CV). Mērījumi tika veikti pie dažādiem skenēšanas ātrumiem (0,1, 0,25, 0,5, 0,8 1,0 mV·s⁻¹) potenciāla diapazonā (-1,0 V) – (1,3 V) (pret Ag/AgCl), katram paraugam uzņemti pieci cikli. Iegūtās CV līknes ir apkopotas 2. pielikumā. Svaigu paraugu un parauga aktīvo zonu (vietu, kur elektrolīts saskarās ar plāno kārtiņu) pārbaudīja ar SEM un EDX analīzes metodēm.

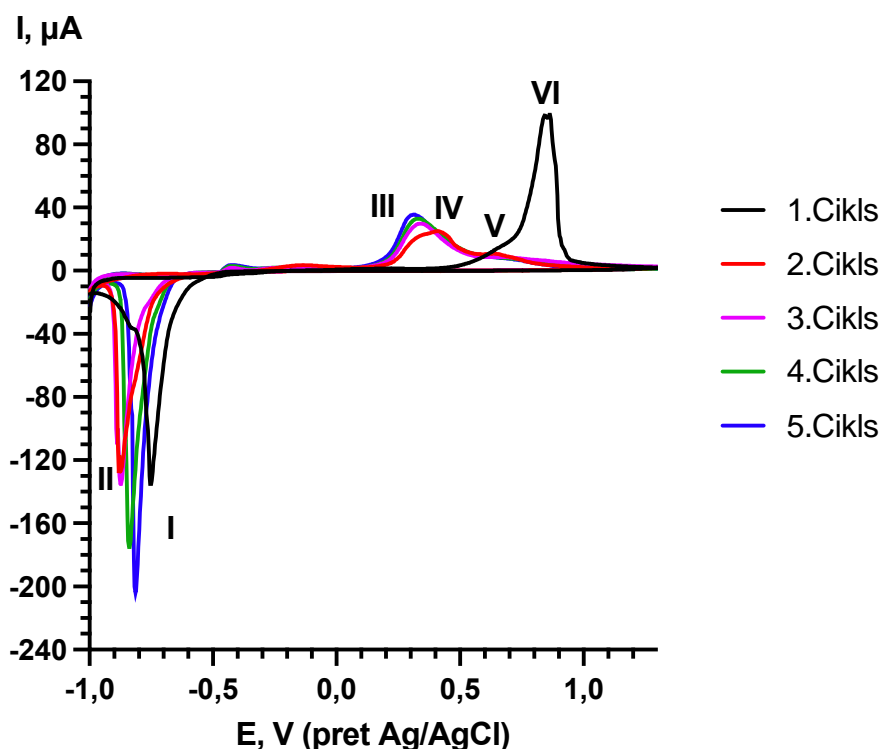
Elektroķīmiskās impedances spektroskopija (EIS). EIS mērījumi tika veikti ciklisko voltampērlīkņu uzņemšanas laikā paraugam, kam tika uzņemti 30 cikli pie skenēšanas ātruma 1,0 mV s⁻¹. Impedances spektri tika mērīti frekvenču diapazonā 0,01 – 10000 Hz, izmantojot atvērtās ķēdes potenciālu. Spektri tika uzņemti noteiktā secībā – pirms mērīšanas un pēc noteikta ciklu skaita (pēc 1., 5., 10., 20. un 30. cikla). Iegūtajiem spektriem tika piemeklētas ekvivalentās slēguma shēmas. Izmantojot (Levenberga-Markvāda) algoritmu, tika atrastas moduļu vērtības. Iegūtās vērtības apkopotas 5. pielikumā.

3. REZULTĀTI UN IZVĒRTĒJUMS

3.1. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību raksturošana ar ciklisko voltamperometriju (CV)

Lai pētītu ķīmisko reakciju norisi un atgriezeniskumu Bi_2Se_3 oksidēšanās un reducēšanās procesu laikā, kā arī kinētiku un difūziju, paraugiem tika uzņemtas CV līknes ar dažādiem skenēšanas ātrumiem – 0,1, 0,25, 0,5, 0,8 un 1,0 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

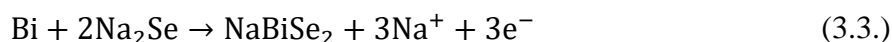
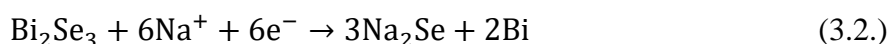
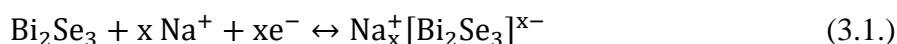
Bi_2Se_3 paraugam tika uzņemtas CV līknes potenciāla diapazonā no -1,0 V līdz 1,3 V. 3.1.attēlā ir attēlota CV līkne, kas uzņemta ar skenēšanas ātrumu 0,8 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.



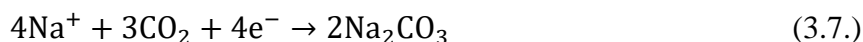
3.1.att. Bi_2Se_3 CV līknes potenciāla diapazonā -1,0 – 1,3 V pie skenēšanas ātruma 0,8 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Iegūtajās līknēs var novērot 2 katodiskos (I un II) un 4 anodiskos (III, IV, V, VI) strāvas maksimumus. Maksimumi I ($E_p = -0,75$ V) un III ($E_p = 0,41$ V) ir saistīti ar atgriezeniskiem nātrija interkalācijas un deinterkalācijas procesiem Bi_2Se_3 starpslāņu telpā (3.1.reakcija) [53]. Savukārt, maksimumi II ($E_p = -0,82$ V) (3.2.reakcija) un IV (3.3.reakcija) (pārklājas ar maksimumu III) atbilst aizvietošanās reakcijai starp Bi_2Se_3 un Na_2Se [13]. Oksidēšanās laikā maksimums V ($E_p = 0,64$ V) norāda uz nitrītjonu veidošanos (3.4.reakcija). Par šo ķīmisko reakciju liecināja gaiši dzeltenais elektrolīta krāsojums, kas veidojās CV mērījumu laikā. Svarīgi piebilst, ka elektrolītā izšķīdušā skābekļa klātbūtnē nitrītjoni tiek oksidēti atkal par nitrātjoniem, tas notiek spontāni un ļoti ātri [54]. Maksimums VI ($E_p = 0,86$ V) ir saistīts ar

neatgriezenisku reakciju, kas norāda uz SEI slāņa veidošanos un parādās tikai pirmajā ciklā. Veicot zinātniskās literatūras izpēti par nātrija jonu baterijām ar ūdens elektrolītu, kur par anoda elektrodu izmantots $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, var spriest, ka SEI slānis varētu sastāvēt no Na_2O , Na_2O_2 un Na_2CO_3 (3.5., 3.6., 3.7. reakcijas), kas veidojas, reaģējot nātrija joniem ar elektrolītā izšķīdušo skābekli un ogļskābo gāzi [16]. Svarīgi piebilst, ka uz SEI slāņa veidošanos norāda arī uzņemtie SEM attēli (skat. 3.9.b.att.).



Iespējamās SEI slāni veidojošās reakcijas:



Ir novērojama tendence, ka maksimumu, kuri atbilst interkalācijas/deinterkalācijas procesiem, augstumi (I, III) ar katru ciklēšanas reizi pieaug, kas var liecināt par elektroda virsmas pakāpeniskām izmaiņām. Savukārt maksimumu augstumi (II, IV), kuri saistīti ar apmaiņas reakcijām, samazinās, kas var būt saistīts ar vielu (Bi_2Se_3 un Na_2Se) koncentrācijas izmaiņām. Ir novērojama neliela gan anodisko (III, IV, V), gan katodisko (I, II) maksimumu nobīde uz negatīvo potenciāla daļu, kas demonstrē Bi_2Se_3 plānās kārtiņas struktūras izmaiņas ciklēšanas laikā [55]. Šīs izmaiņas var redzēt, salīdzinot SEM attēlus pirms un pēc ciklēšanas (skat.3.9.att.).

Interkalācijas/deinterkalācijas procesi ir atgriezeniski. Var novērot, ka šo procesu maksimumi piecu ciklu laikā pārklājas, kas norāda uz procesu atgriezeniskumu. Interkalācijas maksimumu augstumi ir 4 reizes lielāki par deinterkalācijas, kas norāda uz dažādiem interkalācijas un deinterkalācijas mehānismiem. Interkalācijas procesu nosaka lādiņpārneses stadija un pirmajā tuvinājumā to apraksta Batlera-Volmera vienādojums [56].

$$i_{\text{interk}} = i_{\text{ct}} = i_{01} \exp[-nf\alpha_{\text{al}}(E - E_{\text{th}})] \quad (3.8.)$$

kur i_{ct} ir interkalācijas strāvas blīvums lādiņpārneses dēļ, i_{01} interkalācijas procesa apmaiņas strāvas blīvums, E_{th} ir interkalācijas procesa līdzsvara potenciāls, α_{al} ir attiecīgais pārneses koeficients, f ir F/RT un E ir pieliktais potenciāls sistēmai.

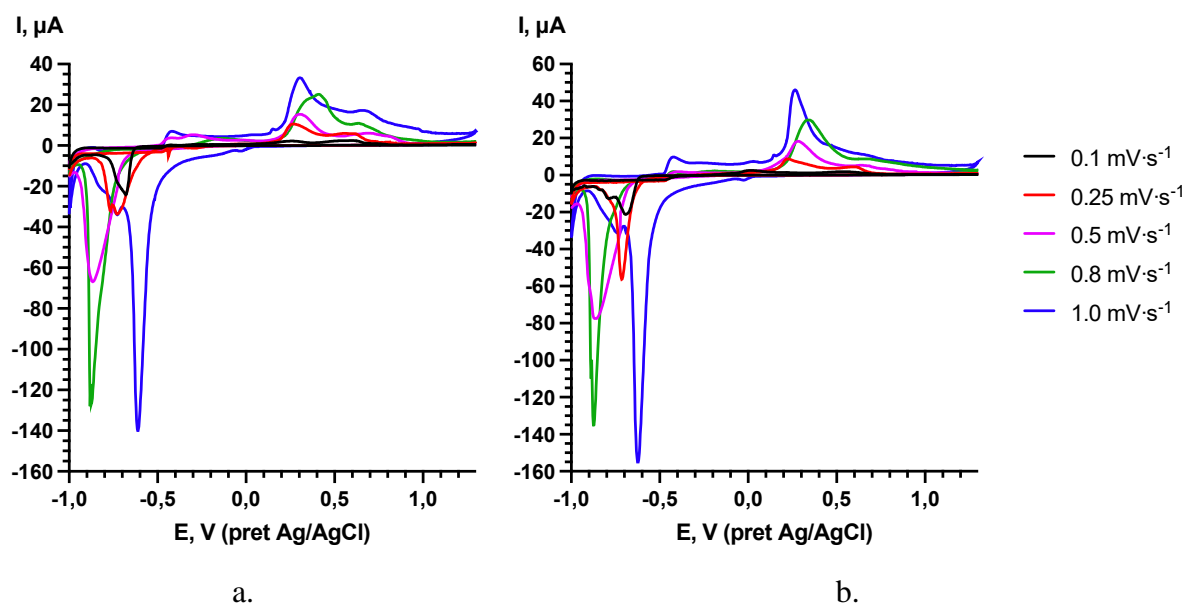
Savukārt deinterkalācija notiek pēc plāno kārtiņu virsmas mehānisma [56]. Šajā gadījumā strāvu nosaka pēc formulas:

$$i = q_{\text{interk}} \cdot \left(\frac{d\theta}{dt} \right) \quad (3.9.)$$

kur θ ir kopējā interkalēto daļiņu moldaļa, q_{interk} vērtību var iegūt summējot i_{interk} dažādās potenciāla vērtībās. Deinterkalācijas strāvas maksimuma augstums un platums ir stipri atkarīgs no mijiedarbības starp interkalētajām daļiņām un anoda elektroda kristālrežģu parametru izmaiņām, līdz ar to deinterkalācijas process ir lēnāks [56].

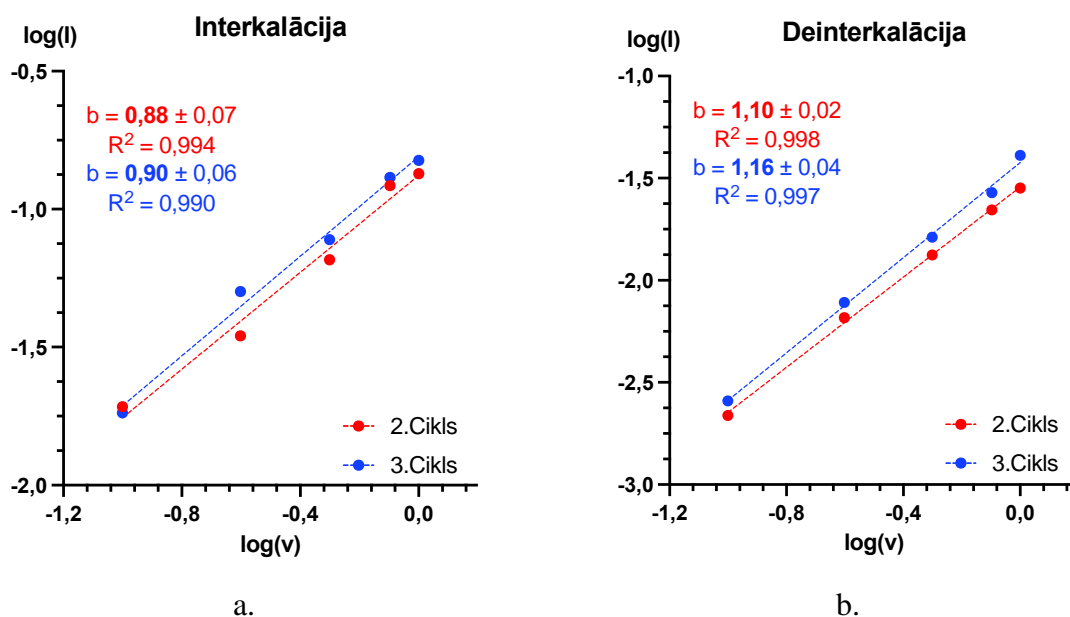
3.2. Elektroķīmisko reakciju ierobežojošo procesu un difūzijas koeficienta izvērtējums Bi_2Se_3 plānajās kārtiņās

Izmantojot cikliskās voltamperometrijas datus, tika konstruēti grafiki ($\log i_p - \log v$). Izmantojot lineāro regresiju, tika noteikti taisnes virziena koeficienti, pēc kuriem var noteikt procesa dominējošu stadiju (difūzijas vai kapacitātes procesu) [41]. Koeficientus noteica nātrija interkalācijas/deinterkalācijas procesiem, izmantojot interkalācijas/deinterkalācijas strāvas maksimumus no 2. un 3. cikla, jo tie uzrādīja stabilitāti (skatīt 3.2.att).



3.2.att. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu CV līknes a. otrajam un b. trešajam ciklam dažādos skenēšanas ātrumos

Iegūtās b vērtības nātrija interkalācijas/deinterkalācijas procesiem ir aptuveni 1 (skat. 3.3.att.). Tas norāda uz kapacitātes procesiem (pseido-kapacitāte un elektriskā dubultslāņa kapacitāte). Tomēr, neskatoties uz to, ka process tiek ierobežots ar lādiņa pārnešanu, ir svarīgi izpētīt arī difūzijas ieguldījumu.



3.3.att. Logaritms no strāvas maksimuma atkarībā no logaritma no skenēšanas ātruma:
a. interkalācijai, b. deinterkalācijai

Salīdzinot ar zinātnisko literatūru par dažādiem anoda elektrodiem ($\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{C}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{C}$, $\text{TiO}_2/\text{grafēns}$ u.c) nātrija jonu baterijās ar bezūdens elektrolītiem (1 M NaClO_4 etilēna/dietilēna karbonātu (1:1) maisījumā etilēna/propilēna karbonātu (2:1) maisījumā u.c.) var redzēt, ka b vērtības bezūdens elektrolītos svārstās no 0,76-0,98 (skat. 3.1. tabulu), no kā var secināt, ka arī bezūdens nātriju jonu baterijās galvenokārt dominē kapacitātes kontrolētas elektroķīmiskās reakcijas [57]. Var secināt ka ūdens šķīdumā Bi_2Se_3 kā elektrods darbojas tāpat kā citi elektrodi neūdens elektrolītos.

3.1. tabula

b vērtību salīdzinājums ar citu pētījumu datiem

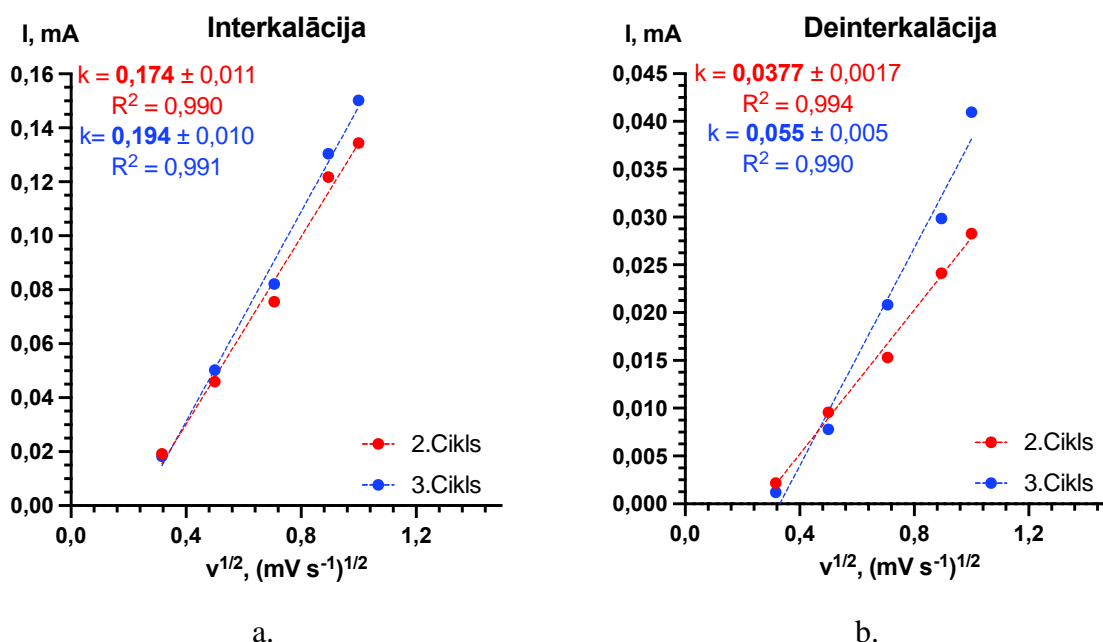
Elektrods	Elektrolīts	b vērtība		Atsauce
		Interkalācija	Deinterkalācija	
Bi_2Se_3	1 M NaNO_3	$0,88 \pm 0,07,$ $0,90 \pm 0,06$	$1,10 \pm 0,02$ $1,16 \pm 0,04$	Iegūtie dati
$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{C}$	1 M NaClO_4 EK/DEK ^a (1:1) maisījumā	0,76 – 0,82	0,85 – 0,98	[13]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{C}$	1 M NaClO_4 EK/ DEK (1:1) maisījumā	0,76 – 0,77	0,79 – 0,86	[57]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{GNS}$	1 M NaSO_3CF_3 diglimā	0,80-0,83	0,95-0,96	[58]
$\text{TiO}_2/\text{grafēns}$	1 M NaClO_4 EK/PK ^b (2:1) maisījumā	0,94	0,94	[59]

^a Etilēna karbonāta/Dietilēna karbonāta; ^b Etilēna karbonāta/Propilēna karbonāta

Difūzijas koeficients tika noteikts, lai varētu salīdzināt nātrija jonu difūziju ūdens un neūdens elektrolītos un noteiktu interkalācijas un deinterkalācijas procesu ātrumu. Izmantojot interkalācijas un deinterkalācijas strāvas maksimumu augstumus un kvadrātsakni no skenēšanas ātruma tika iegūti grafiki (skat. 3.4.att), kas ļauj izvērtēt difūzijas koeficientus nātrija interkalācijas/deinterkalācijas procesiem. Lai izrēķinātu nātriju jonu difūzijas koeficientu pirmajā tuvinājumā, izmantota sekojoša formula [41]:

$$D = \left(\frac{k}{0,446FAC} \right)^2 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (3.9.)$$

Izmantojot lineāro regresiju, tika atrasti taisnes virziena koeficienti. Nātrija jonu difūzijas koeficienti interkalācijas/deinterkalācijas procesos tika rēķināti 2. un 3. ciklam, jo šajos ciklos ir novērojama lielākā stabilitāte.



3.4.att. Strāvas maksimumu augstumi atkarībā no kvadrātsaknes no skenēšanas ātruma: a. interkalācijai, b. deinterkalācijai

No iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka nātrija jonu interkalācija ir ātrāks process par deinterkalāciju. Interkalācijas procesa aprēķinātais difūzijas koeficients $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ir par divām kārtām lielāks, nekā deinterkalācijas procesa difūzijas koeficients $8,0 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Šie rezultāti pierāda to, ka interkalācijas un deinterkalācijas procesiem raksturīgi dažādi mehānismi un arī izskaidro kāpēc CV līknēs deinterkalācijas un interkalācijas maksimumiem ir dažādi augstumi.

Dažādos elektrolītos un ar dažādiem elektrodiem nātrija jonu difūzijas koeficients atšķiras (skat. 3.2.tabulu). Interkalācijas un deinterkalācijas difūzijas koeficienti Bi_2Se_3 neūdens

elektrolītos ir mazāki, nekā šajā pētījumā iegūtais koeficients. Ūdens elektrolītiem ir augstāka jonu vadītspēja, līdz ar to difūzija notiek ātrāk, kas ir priekšrocība ūdens elektrolītiem.

3.2.tabula

Difūzijas koeficientu salīdzinājums

Elektrods	Elektrolīts	$D_{Na^+}, cm^2 \cdot s^{-1}$		Atsauce
		Interkalācija	Deinterkalācija	
Bi_2Se_3	1 M $NaNO_3$ (ūdens šķīdums)	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$8,0 \cdot 10^{-13}$	Iegūtie dati
PGN/SiC/HC F ^b	1 M $NaClO_4$ EK/PK ^a (1:1) maisījumā	$1,31 \cdot 10^{-12}$	$8,05 \cdot 10^{-12}$	[60]
Bi_2Se_3/CC	1 M $NaClO_4$ EK/PK (1:1) maisījumā	$2,19 \cdot 10^{-13}$ – $9,71 \cdot 10^{-12}$	-	[17]
Bi_2Se_3 mikrosfēras	1 M $NaClO_4$ EK/PK (1:1) maisījumā	$9,34 \cdot 10^{-13}$	$5,73 \cdot 10^{-15}$	[17]
$Na_2Ti_3O_7$	1 M $NaClO_4$ EK/PK (1:1) maisījumā	$3,48 \cdot 10^{-12}$	-	[61]

^a Etilēna karbonāts/Propilēna karbonāts

^b ar nātriju piesātināta grafēna/SiC/ cietā oglekļa šķiedras

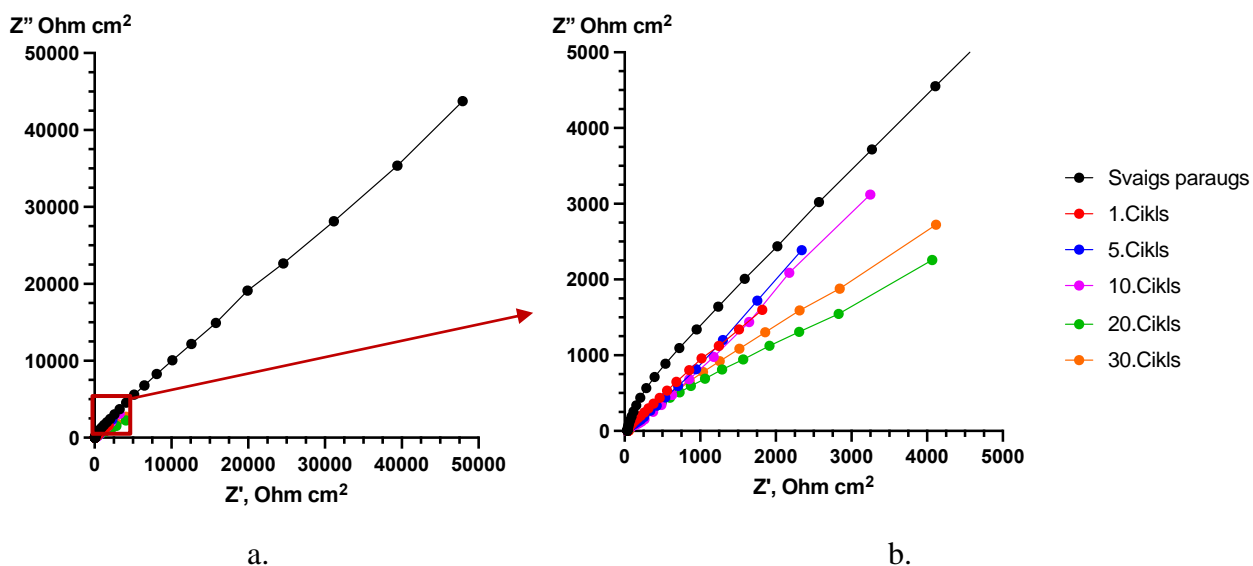
3.3. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību raksturošana pielietojot EIS

Voltamperometrijai ir daudz priekšrocību, tomēr ar tās palīdzību nav iespējams iegūt pilnīgu informāciju par ātro elektroķīmisko reakciju kinētiku. Turpmākiem pētījumiem izmantota elektroķīmiskās impedances spektroskopija (EIS). Ar šo metodi var pētīt ātro elektroķīmisko reakciju kinētiku, nedegradējot paraugu.

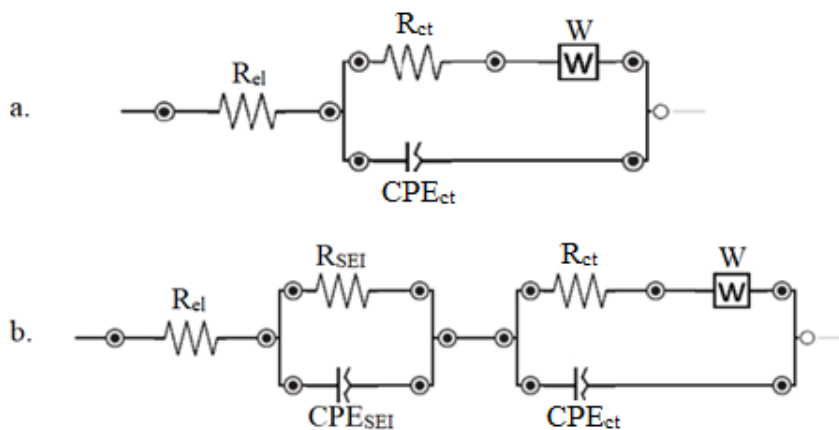
Lai izvērtētu kā Bi_2Se_3 plāno kārtiņu paraugs mainās 30 ciklu laikā, paraugs tika ciklēts pie skenēšanas ātruma 1,0 mV/s pielietojot CV metodi (skatīt 2. pielikumu). EIS mērījumi tika veikti pirms ciklēšanas (svaigs paraugs) un pēc noteikta ciklu skaita (1., 5., 10., 20., 30.). Šāds paņēmieni ļauj izvērtēt, kā mainās plāno kārtiņu Bi_2Se_3 pretestības pēc noteikto ciklu skaita.

Izanalizējot Nikvista diagrammas (skat. 3.6.att.) var novērot, ka pie lielākām frekvencēm, kur līkne krusto Z' asi, dominē elektrolīta pretestība (R_{el}), pie vidējām frekvencēm novērojams pusaplis, kas norāda uz lādiņpārneses jeb elektroda pretestību (R_{ct}). Pie zemām frekvencēm novērojama taisne, kas raksturo Vārburga pretestību (W). Vārburga pretestība norāda uz Na^+ jonu difūziju bismuta selenīdā [13]. Apstrādājot impedances spektra datus, tika iegūtas ekvivalentās shēmas svaigam paraugam (3.7.a.att.) un pēc ciklēšanas (3.7.b.att.). Pēc pirmās ciklēšanas reizes parādās vēl viens vāji izteikts pusaplis pie augstām frekvencēm, kas norāda

uz SEI slāņa pretestību (R_{SEI}). Bi_2Se_3 plāno kārtiņu raupjums norāda uz konstantas fāzes elementu (CPE). Svarīgi ir piebilst, ka šāda veida ekvivalentās slēguma shēmas ir atrodamas arī literatūrā (Bi_2Se_3/C nanokompozīts 1 M $NaClO_4$ etilēna/ dietilēna karbonāta maisījumā, Bi_2Se_3 /grafēna kompozīts 1 M $LiPF_6$ dimetilkarbonāta/etilēna karbonāta maisījumā,) [13, 62].



3.5.att. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu EIS mērījumi pie skenēšanas ātruma $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ a. Nikvista diagrammas mērījumu laikā, b. mērījumi kopā ar svaigu paraugu



3.6.att. Bi_2Se_3 ekvivalentās shēmas a. svaigam paraugam un b. pēc CV mērījumiem

Izmantojot Levenberga-Markvāda algoritmu, tika noteiktas pretestības vērtības katrai ekvivalentai slēguma shēmai (skatīt 3.3. tabulu). No iegūtiem rezultātiem var redzēt, ka visā ciklēšanas laikā elektrolīta pretestība (R_{el}) ir līdzīga ($40 \pm 2 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$). Lādiņu pārnese pretestība (R_{ct}), pēc pirmās ciklēšanas samazinājusies par 1,8 reizēm un tad laika gaitā pakāpeniski pieaug, virsmas izmaiņas, elektroda stabilitātes uzlabošanās un SEI slāņa veidošanās dēļ [19]. Ciklēšanas laikā Bi_2Se_3 plāno kārtiņu virsmas struktūra mainās

(skat. 3.9.att.) un samazinās selēna daudzums elektrodā, tā dēļ mainās gan lādiņpārnese pretestība, gan SEI slāņa pretestība.

3.3. tabula

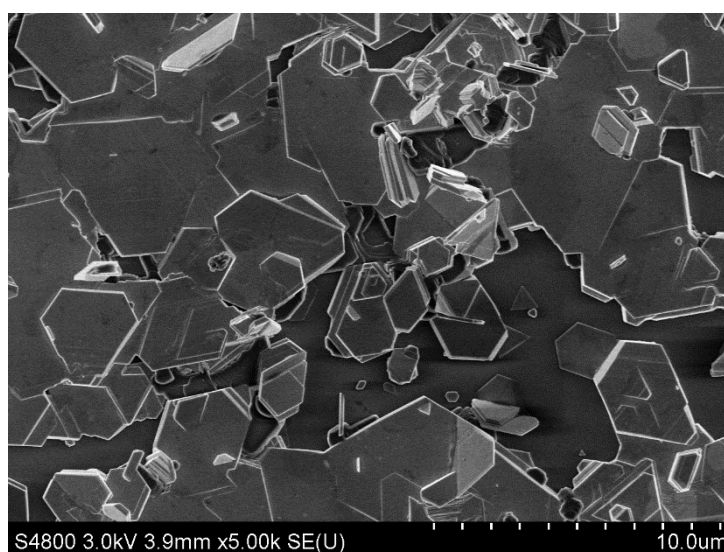
Pretestības vērtības un standartnovirze Bi_2Se_3 mērījumu gaitā

Pretestība	Svaigs paraugs	Pēc 1. cikla	Pēc 5. cikla	Pēc 10. cikla	Pēc 20. cikla	Pēc 30. cikla	Vid. vērt. \pm Sn
R_{el} , Ohm cm^2	36	41	41	39	43	41	40 ± 2
R_{SEI} , Ohm cm^2	-	273	157	96	58	40	-
R_{ch} , Ohm cm^2	1596	900,0	1010	1155	1178	1221	-

3.4. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu raksturojums izmantojot SEM un EDX analīzes metodes

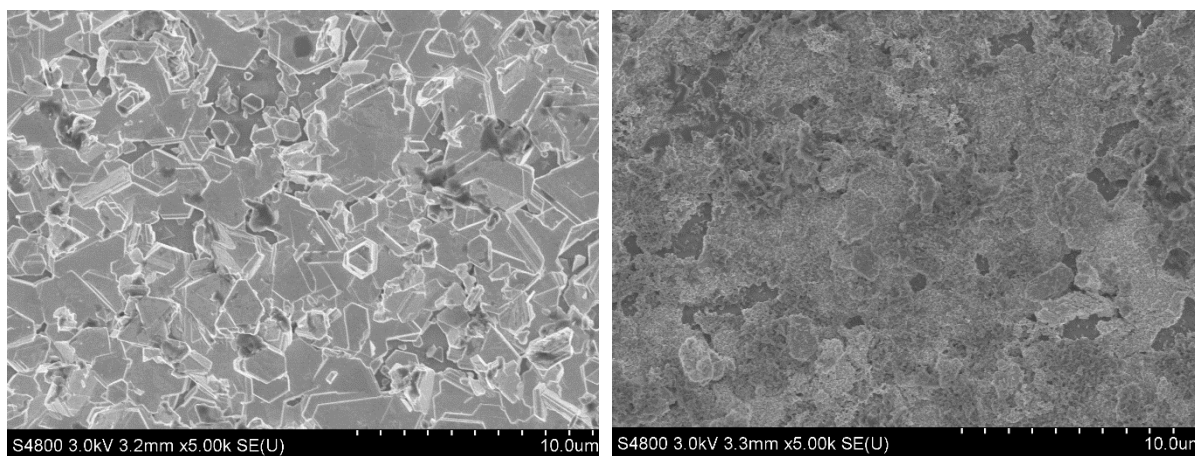
Lai noskaidrotu, kā mainās Bi_2Se_3 plāno kārtiņu virsma un procentuālais sastāvs svaigam paraugam un paraugam pēc ciklēšanas, tika izmantotas SEM un EDX analīzes metodes. Pēc ciklēšanas mērījumi tika veikti parauga daļai, kurai bija saskare ar elektrolītu.

Iegūtie mērījumu dati parāda, ka svaigam paraugam raksturīgi Bi_2Se_3 slāņveida kristāli, kas ir dažādos izmēros (skat. 3.7.att). Plānās kārtiņas ir stehiometriskas, jo iegūtie EDX rezultāti parāda, ka bismuta sastāvs ir ~42%, bet selēna ~58%.



3.7.att. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu virsmas SEM attēls

Pēc pieciem cikliskās voltamperometrijas (CV) cikliem var novērot, ka ir notikušas virsmas izmaiņas. Var redzēt, ka Bi_2Se_3 kristālus ir pārklājusi kristāliska plēve, kas iespējams ir SEI (cietā elektrolīta starpfāze) slānis, kuru veido Na_2O , Na_2O_2 un Na_2CO_3 [16].



a.

b.

3.8.att. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu virsmas attēli uzņemti ar SEM a. svaigam paraugam, b. pēc pieciem CV cikliem

Var novērot, ka pēc pieciem cikliem selēna daudzums paraugā ir samazinājies par 10,8%, ko var izskaidrot ar to, ka Bi_2Se_3 ir tieksme uz selēna izšķīšanu[17]. To varētu novērst, paraugam pievienojot oglekļa piedevas. Tādā veidā elektrods būtu stabilāks, arī ar labāku elektrovadītspēju.

SECINĀJUMI

1. Bi_2Se_3 plānās kārtiņās nātrija nitrāta ūdens elektrolītā notiek atgriezeniski interkalācijas/deinterkalācijas procesi, tādejādi tas norāda uz perspektīvu pielietojumu kā anoda elektrodu nātrija jonu baterijās ar ūdens elektrolītu (ASIB).
2. Ciklisko voltampērlīkņu strāvas maksimumu augstumi un difūzijas koeficienti parāda interkalācijas/deinterkalācijas ātrumu atšķirību, kas ir saistīti ar dažādiem interkalācijas un deinterkalācijas mehānismiem.
3. Pēc cikliskajām voltampērlīknēm un SEM bildēm var secināt, ka pirmajā ciklā veidojas SEI slānis, kurš, visticamāk, sastāv no nātrija oksīdiem un karbonātiem.
4. Nātrija jonu kinētikā Bi_2Se_3 plānajās kārtiņās elektroķīmiskajās reakcijās dominē kapacitātes procesi (pseudokapacitāte un elektriskā dubultslāņa kapacitāte), kas norāda uz to, ka elektroķīmiskie procesi ir ierobežoti ar lādiņpārnesi.
5. Elektroķīmiskās impedances spektroskopijas (EIS) iegūtās pretestības vērtības parāda, ka ciklēšanas laikā Bi_2Se_3 plānās kārtiņas sastāvs un virsmas struktūra mainās, ko apstiprina arī iegūtie SEM attēli.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (12), 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>.
2. Karabelli Kaus, D.; Singh, S.; Kiemel, S.; Koller, J.; Konarov, A.; Stubhan, F.; Mieke, R.; Weeber, M.; Bakenov, Z.; Birke, K. Sodium-Based Batteries: In Search of the Best Compromise Between Sustainability and Maximization of Electric Performance. *Front. Energy Res.* **2020**, *8*. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.605129>.
3. Pahari, D.; Puravankara, S. Greener, Safer, and Sustainable Batteries: An Insight into Aqueous Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (29), 10613–10625. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02145>.
4. Singh, R.; Kumari, P.; Kumar, M.; Ichikawa, T.; Jain, A. Implementation of Bismuth Chalcogenides as an Efficient Anode: A Journey from Conventional Liquid Electrolyte to an All-Solid-State Li-Ion Battery. *Molecules* **2020**, *25*, 3733. <https://doi.org/10.3390/molecules25163733>.
5. Roselin, L. S.; Juang, R.-S.; Hsieh, C.-T.; Sagadevan, S.; Umar, A.; Selvin, R.; Hegazy, H. H. Recent Advances and Perspectives of Carbon-Based Nanostructures as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Mater. Basel Switz.* **2019**, *12* (8), 1229. <https://doi.org/10.3390/ma12081229>.
6. Comparison Table of Secondary Batteries [tiešsaiste] pieejams: https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries (skatīts 4.03.21.)
7. Abraham, K. M. How Comparable Are Sodium-Ion Batteries to Lithium-Ion Counterparts? *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (11), 3544–3547. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c02181>.
8. Report on Raw Materials for Battery Applications [tiešsaiste] pieejams: <https://ec.europa.eu/transport/sites/transport/files/3rd-mobility-pack/swd20180245.pdf> (skatīts 4.03.21.)
9. Mineral Commodity Summaries - Soda Ash [tiešsaiste] pieejams: <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/soda-ash/610301.pdf> (skatīts 4.03.21)
10. Kuze, S.; Kageura, J.; Matsumoto, S.; Nakayama, T.; Makidera, M.; Saka, M.; Yamaguchi, T.; Yamamoto, T.; Nakane, K. Development of a Sodium Ion Secondary Battery; 2013.
11. Mukherjee, S.; Bin Mujib, S.; Soares, D.; Singh, G. Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Mater. Basel Switz.* **2019**, *12* (12), 1952. <https://doi.org/10.3390/ma12121952>.

12. Abbas, Q.; Mirzaeian, M.; Hunt, Michael. R. C. Materials for Sodium-Ion Batteries. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*; Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12115-0>.
13. Xie, L.; Yang, Z.; Sun, J.; Zhou, H.; Chi, X.; Chen, H.; Li, A. X.; Yao, Y.; Chen, S. Bi₂Se₃/C Nanocomposite as a New Sodium-Ion Battery Anode Material. *Nano-Micro Lett.* **2018**, *10* (3), 50. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0201-9>.
14. Lyu, Y.; Liu, Y.; Yu, Z.-E.; Su, N.; Liu, Y.; Li, W.; Li, Q.; Guo, B.; Liu, B. Recent Advances in High Energy-Density Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Sustain. Mater. Technol.* **2019**, *21*, e00098. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00098>.
15. Duan, W.; Zhao, M.; Mizuta, Y.; Li, Y.; Xu, T.; Wang, F.; Moriga, T.; Song, X. Extraordinary Electrochemical Performance of a Novel Composite LiFePO₄/C/CNTs for the Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*. <https://doi.org/10.1039/C9CP06042A>.
16. Lee, M.; Kim, S. J.; Chang, D.; Kim, J.; Moon, S.; Oh, K.; Park, K.-Y.; Seong, W.; Park, H.; Kwon, G.; Lee, B.; Kang, K. Toward a Low-Cost High-Voltage Sodium Aqueous Rechargeable Battery. *Mater. Today* **2019**, *29*. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.02.004>.
17. Dai, S.; Wang, L.; Shen, Y.; Wang, M. Bismuth Selenide Nanocrystalline Array Electrodes for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100455. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100455>.
18. Liu, W.; Lukas, K.; McEnaney, K.; Lee, S.; Zhang, Q.; Opeil, C.; Ren, G. Studies on the Bi₂Te₃–Bi₂Se₃–Bi₂S₃ System for Mid-Temperature Thermoelectric Energy Conversion. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *6*. <https://doi.org/10.1039/C2EE23549H>.
19. Li, S.; Gao, C.; Hua, D.; Wang, G.; Guo, S.; Qiu, J.; Su, X. Bi₂S₃ Nanorods Bonding on RGO Surface as Advanced Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *Energy Technol.* **2018**, *7*. <https://doi.org/10.1002/ente.201800876>.
20. Kumari, P.; Awasthi, K.; Agarwal, S.; Ichikawa, T.; Kumar, M.; Jain, A. Flower-like Bi₂S₃ Nanostructures as Highly Efficient Anodes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries †. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 29549–29555. <https://doi.org/10.1039/c9ra05055h>.
21. Kumari, P.; Pal, P.; Shinzato, K.; Awasthi, K.; Ichikawa, T.; Jain, A.; Kumar, M. Nanostructured Bi₂Te₃ as Anode Material as Well as a Destabilizing Agent for LiBH₄. *Int. Conf. Soft Mater. ICSM 2018* **2020**, *45* (34), 16992–16999. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.175>.

22. Ryu, B.; Kim, B.; Lee, J.; Joo, S.-J.; Min, B.-K.; Lee, H.; Park, S.; Oh, M. Prediction of the Band Structures of Bi₂Te₃-Related Binary and Sb/Se-Doped Ternary Thermoelectric Materials. *J. Korean Phys. Soc.* **2016**, *68*, 115–120. <https://doi.org/10.3938/jkps.68.115>.
23. Cava, R.; Ji, H.; Fuccillo, M.; Gibson, Q.; Hor, Y. Crystal Structure and Chemistry of Topological Insulators. *J Mater Chem C* **2013**, *1*. <https://doi.org/10.1039/C3TC30186A>.
24. Kumari, P.; Singh, R.; Awasthi, K.; Ichikawa, T.; Kumar, M.; Jain, A. Highly Stable Nanostructured Bi₂Se₃ Anode Material for All Solid-State Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2020**, *838*, 155403. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155403>.
25. Liu, C.-X.; Qi, X.-L.; Zhang, H.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S.-C. Model Hamiltonian for Topological Insulators. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.045122>.
26. Barna, P. B.; Adamik, M. Fundamental Structure Forming Phenomena of Polycrystalline Films and the Structure Zone Models. *Thin Solid Films* **1998**, *317* (1), 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00503-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00503-8).
27. Lasia, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. In *Modern Aspects of Electrochemistry*; Conway, B. E., Bockris, J. O., White, R. E., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2002; pp 143–248. https://doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2.
28. Winie, T.; Arof, A. K. Impedance Spectroscopy: Basic Concepts and Application for Electrical Evaluation of Polymer Electrolytes. In *Physical Chemistry of Macromolecules: Macro to Nanoscales*; Apple Academic Press: Toronto, 2014; pp 333–364.
29. Cesiulis, H.; Tsyntaru, N.; Ramanavicius, A.; Ragoisha, G. The Study of Thin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy. In *Nanostructures and Thin Films for Multifunctional Applications: Technology, Properties and Devices*; Tiginyanu, I., Topala, P., Ursaki, V., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 3–42. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30198-3_1.
30. Bode and Nyquist Plot [tiešsaiste] pieejams: <https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase/bode-and-nyquist-plot/> (skatīts 07.12.20)
31. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy [tiešsaiste], pieejams: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (skatīts 07.12.20)
32. Macdonald, D. D. Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Corrosion* **1990**, *46* (3), 229–242. <https://doi.org/10.5006/1.3585096>.
33. Pastor-Fernández, C.; Uddin, K.; Chouchelamane, G.; Widanage, W. D.; Marco, J. A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental

- Capacity-Differential Voltage as Li-Ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems. *J. Power Sources* **2017**, *360*, 301–318. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.042>.
34. Skoog, D. A.; West, Donald. M.; Holler, J. F.; Crouch, S. R. Chapter 23 Voltammetry. In *Fundamentals of Analytical Chemistry*; Cengage Learning: USA, 2014; pp 610–649.
35. Performing Cyclic Voltammetry [tiešsaiste], pieejams: <https://uk.tek.com/blog/performing-cyclic-voltammetry> (skatīts 08.12.20)
36. Jansons, E. *Analītiskās Ķīmijas Teorētiskie Pamati*; LU Akadēmiskais apgāds, 2006.
37. Potential Step Voltammetry [tiešsaiste] pieejams: <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/potential-step-voltammetry> (skatīts 08.12.20)
38. Linear Sweep and Cyclic Voltammetry: The Principles. [tiešsaiste] pieejams: <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltammetry-the-principles> (skatīts 08.12.20)
39. Lee, J. Electrochemical Sensing of Oxygen Gas in Ionic Liquids on Screen Printed Electrodes, 2014.
40. Elgrishi, N.; Rountree, K.; Mccarthy, B.; Rountree, E.; Eisenhart, T.; Dempsey, J. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2017**, *95*. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.
41. Kim, T.; Choi, W.; Shin, H.-C.; Choi, J.-Y.; Kim, J. M.; Park, M.-S.; Yoon, W.-S. Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research. *J. Electrochem. Sci. Technol.* **2020**, *11*, 14–25. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00619>.
42. Scholz, F. Voltammetric Techniques of Analysis: The Essentials. *ChemTexts* **2015**, *1* (4), 17. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0016-y>.
43. Choudhary, Y. S.; Jothi, L.; Nageswaran, G. Chapter 2 - Electrochemical Characterization. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*; Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K., Eds.; Elsevier, 2017; pp 19–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00002-9>.
44. Ratner, B. Surface Properties and Surface Characterization of Biomaterials; 2013; pp 34–55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-087780-8.00005-X>.
45. Baillot, R.; Deshayes, Y. 2 - Tools and Analysis Methods of Encapsulated LEDs. In *Reliability Investigation of LED Devices for Public Light Applications*; Baillot, R., Deshayes, Y., Eds.; Elsevier, 2017; pp 43–106. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-149-9.50002-X>.

46. Peiris, T. A. N. Microwave-Assisted Processing of Solid Materials for Sustainable Energy Related Electronic and Optoelectronic Applications, 2014.
47. Polini, A.; Yang, F. 5 - Physicochemical Characterization of Nanofiber Composites. In *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*; Ramalingam, M., Ramakrishna, S., Eds.; Woodhead Publishing, 2017; pp 97–115. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100173-8.00005-3>.
48. Comparison of Analysis Methods [tiešsaiste] pieejams: <https://www.materialinterface.com/analytical-services/comparison-analysis-methods/> (skatīts 09.04.21)
49. Andzane, J.; Kunakova, G.; Charpentier, S.; Hrkac, V.; Kienle, L.; Baitimirova, M.; Bauch, T.; Lombardi, F.; Erts, D. Catalyst-Free Vapour-Solid Technique for Deposition of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ Nanowires/Nanobelts with Topological Insulator Properties. *Nanoscale* **2015**, *7*. <https://doi.org/10.1039/c5nr04574f>.
50. Baitimirova, M.; Andzane, J.; Ozolins, G.; Meija, R.; Poplausks, R.; Romanova, M.; Erts, D. Vapor–Solid Synthesis and Enhanced Thermoelectric Properties of Non-Planar Bismuth Selenide Nanoplates on Graphene Substrate. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0097-z>.
51. Andzane, J.; Buks, K.; Strakova, M.; Zubkins, M.; Bechelany, M.; Marnauza, M.; Baitimirova, M.; Erts, D. Structure and Doping Determined Thermoelectric Properties of Bi₂Se₃ Thin Films Deposited by Vapour-Solid Technique. *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2019**, *PP*, 1–1. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2019.2939862>.
52. Bougrini, M.; Baraket, A.; Jamshaid, T.; Elaissari, A.; Bausells, J.; EL Bari, N.; Bouchikhi, B.; Jaffrezic-Renault, N.; Errachid, A.; Zine, N.; Zabala, M. Development of a Novel Capacitance Electrochemical Biosensor Based on Silicon Nitride for Ochratoxin A Detection. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *234*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.166>.
53. Ma, J.; Xu, B.; Qi, S.; He, P. Antimony- and Bismuth-Based Chalcogenides for Sodium-Ion Batteries. *Chem. - Asian J.* **2019**, *14*. <https://doi.org/10.1002/asia.201900784>.
54. Xin, X.; Ito, K.; Dutta, A.; Kubo, Y. Dendrite-Free Epitaxial Growth of Lithium-Metal during Charging in Li-O₂ Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*. <https://doi.org/10.1002/anie.201808154>.
55. Lv, P.; Zhao, H.; Zeng, Z.; Gao, C.; Liu, X.; Zhang, T. Self-Assembled Three-Dimensional Hierarchical NiO Nano/Microspheres as High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *329*, 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.170>.

56. Noel, M.; Rajendran, V. A Comprehensive Model for Cyclic Voltammetric Study of Intercalation/de-Intercalation Process Incorporating Charge Transfer, Ion Transport and Thin Layer Phenomena. *J. Power Sources* **88**, 243–249.
57. Wen, S.; Zhao, J.; Zhu, Y.; Mao, J.; Wang, H.; Xu, J. Carbon-Encapsulated Bi₂Te₃ Derived from Metal-Organic Framework as Anode for Highly Durable Lithium and Sodium Storage. *J. Alloys Compd.* **2020**, *837*, 155536. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155536>.
58. Li, D.; Zhou, J.; Chen, X.; Song, H. Graphene-Loaded Bi₂Se₃: A Conversion–Alloying-Type Anode Material for Ultrafast Gravimetric and Volumetric Na Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (36), 30379–30387. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09538>.
59. Chen, C.; Wen, Y.; Hu, X.; Ji, X.; Yan, M.; Mai, L.; Hu, P.; Shan, B.; Huang, Y. Na⁺ Intercalation Pseudocapacitance in Graphene-Coupled Titanium Oxide Enabling Ultra-Fast Sodium Storage and Long-Term Cycling. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6929. <https://doi.org/10.1038/ncomms7929>.
60. Zhang, keLiang; He, W.; zhang, xudong; Xu, W.; Xu, G.; Yi, X.; Yang, X.; Zhu, J. Rational Design and Kinetics Study of Flexible Sodium-Ion Full Batteries Based on Binder-Free Composite Film Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*. <https://doi.org/10.1039/C9TA01026B>.
61. Rudola, A.; Saravanan, K.; Mason, C.; Balaya, P. Na₂Ti₃O₇: An Intercalation Based Anode for Sodium-Ion Battery Applications. *J Mater Chem A* **2013**, *1*, 2653–2662. <https://doi.org/10.1039/C2TA01057G>.
62. Chen, X.; Tang, H.; Huang, Z.; Zhou, J.; Ren, X.; Huang, K.; Qi, X.; Zhong, J. Flexible Bismuth Selenide /Graphene Composite Paper for Lithium-Ion Batteries. *Ceram. Int.* **2017**, *43* (1, Part B), 1437–1442. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.110>.



PIELIKUMI

1.pielikums

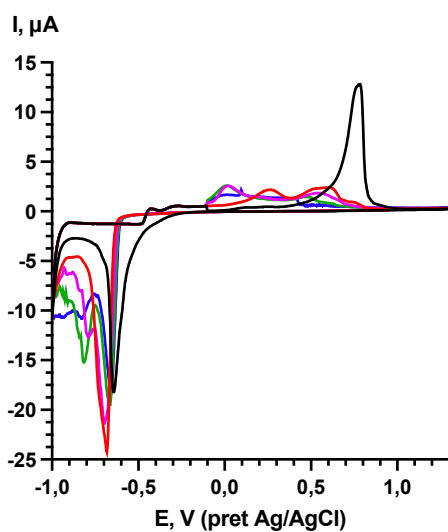
Reaģentu drošības dati

1. pielikuma 1.tabula

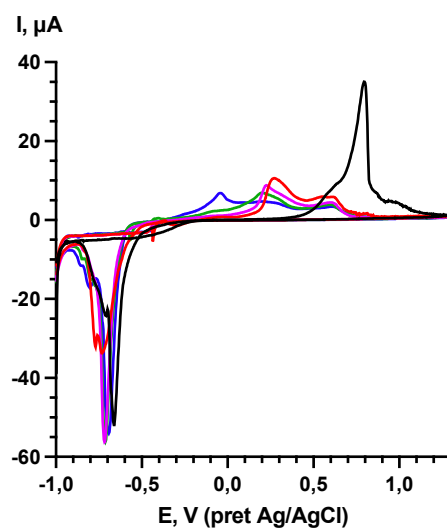
Reaģentu drošības dati

Reaģenta nosaukums	Bīstamība	
Analītiski tīrs NaNO_3	H272, H302, H319 P210, P220, P221, P264, P270, P280, P301+P312, P305+P351+P338, P330, P337+P313, P370+P378, P501	
99,999 % Bi_2Se_3	H301+H331, H373, H410 P260, P264, P270, P271, P273, P301+P310+P330, P314 P304+P340+P311, P391, P403+P233, P405, P501	

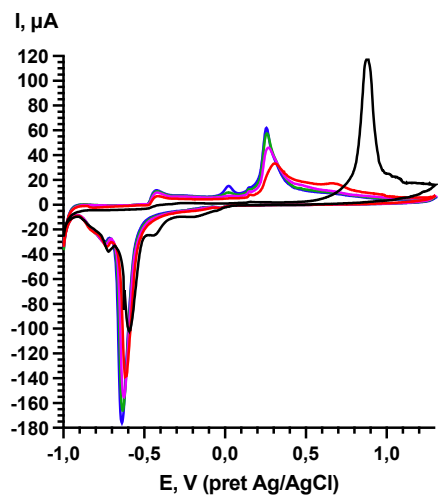
2. pielikums
CV mērijumi



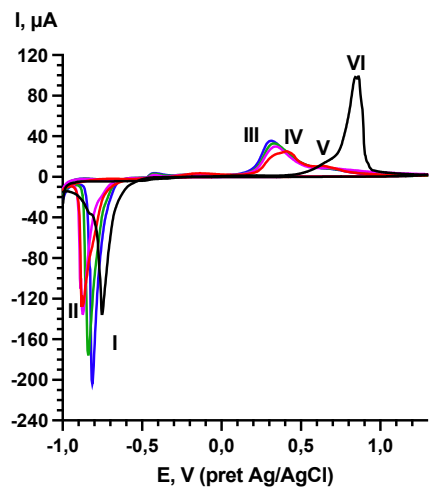
$0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



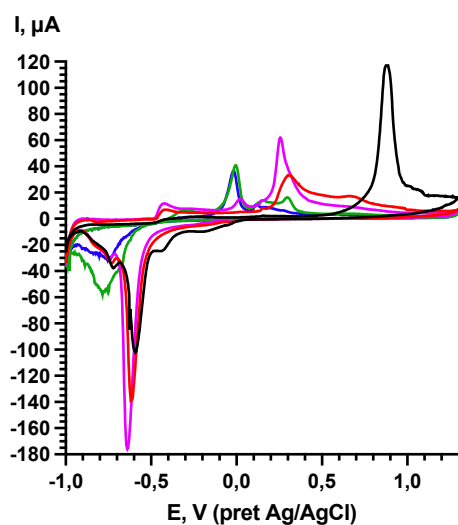
$0,25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



$0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



$0,8 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$



$1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

1.att. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu CV līknes dažādos skenēšanas ātrumos

Strāvas maksimumu augstumi

Maks.	Cikls	0,1 mV·s ⁻¹		0,25 mV·s ⁻¹		0,5 mV·s ⁻¹		0,8 mV·s ⁻¹		1,0 mV·s ⁻¹	
		E, V	I, μA	E, V	I, μA	E, V	I, μA	E, V	I, μA	E, V	I, μA
I	1.	-0,64	-15,24	-0,66	-45,94	-0,77	-39,38	-0,75	-130,3	-0,59	-101,18
	2.	-0,68	-19,24	-0,73	-34,37	-0,87	-65,59	-0,87	-121,70	-0,62	-134,40
	3.	-0,69	-18,30	-0,72	-50,30	-0,86	-74,69	-0,88	-130,40	-0,62	-150,20
	4.	-0,66	-14,53	-0,71	-52,18	-0,84	-69,07	-0,84	-168,90	-0,63	-165,50
	5.	-0,66	-13,28	-0,69	-50,08	-0,86	-72,40	-0,81	-197,00	-0,63	-175,90
II	1.	-0,71	-4,74	-0,71	-18,27	-0,85	-36,5	-0,82	-36,78	-0,71	36,50
	2.	-	-	-0,77	-27,19	-	-	-	-	-0,72	-32,46
	3.	-0,79	-9,74	-	-	-	-	-	-	-	-
	4.	-0,81	-11,21	-0,78	-16,01	-	-	-	-	-	-
	5.	-0,83	-7,77	-0,80	-13,06	-	-	-	-	-	-
III	2.	0,26	2,18	0,27	6,57	0,30	13,32	0,41	22,12	0,32	28,28
	3.	0,02	2,57	0,22	6,02	0,28	16,25	0,34	26,84	0,28	40,96
	4.	0,01	2,59	0,20	5,90	0,29	17,24	0,33	29,94	0,26	56,20
	5.	0,09	2,16	0,20	3,68	0,29	16,40	0,32	32,54	0,26	61,60
IV	2.	0,61	2,42	0,55	4,94	0,67	5,09	-	-	-	-
	3.	0,54	1,85	0,60	3,45	0,66	4,05	-	-	-	-
	4.	0,47	1,47	0,60	2,87	0,66	3,64	-	-	-	-
	5.	0,41	1,25	0,60	2,40	0,67	3,54	-	-	-	-
V	2.	0,75	0,82	0,81	1,56	0,82	3,15	0,74	8,90	0,77	11,80
	3.	0,76	0,50	0,73	0,93	0,78	3,00	0,76	5,78	0,71	9,88
	4.	0,69	0,46	0,78	0,82	0,76	2,27	0,78	4,89	0,69	8,66
	5.	0,68	0,39	0,72	0,76	0,79	1,94	0,75	4,81	0,69	7,81
VI	1.	0,79	12,80	0,79	35,04	0,96	37,14	0,86	98,79	0,88	117,20

Dati kinētikas noteikšanai

3. pielikuma 1.tabula

Interkalācijas strāvas maksimuma logaritms atkarībā no skenēšanas ātruma logaritma

Skenēšanas ātrums, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	Logaritms no skenēšanas ātruma	2. cikls		3.cikls	
		I, mA	log I	I, mA	log I
0,1	-1,0000	0,01924	-1,7158	0,0183	-1,7376
0,25	-0,6021	0,03473	-1,4592	0,0503	-1,2984
0,5	-0,3010	0,06559	-1,1831	0,0747	-1,1268
0,8	-0,0969	0,1217	-0,9147	0,1304	-0,8847
1,0	0,0000	0,1344	-0,8716	0,1502	-0,8233

3.pielikuma 2. tabula

Deinterkalācijas strāvas maksimuma logaritms atkarībā no skenēšanas ātruma logaritma

Skenēšanas ātrums, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	Logaritms no skenēšanas ātruma	2. cikls		3.cikls	
		I, mA	log I	I, mA	log I
0,1	-1,0000	0,00218	-2,6616	0,00257	-2,5900
0,25	-0,6021	0,00657	-2,1824	0,00779	-2,1085
0,5	-0,3010	0,01332	-1,8755	0,01625	-1,7891
0,8	-0,0969	0,02212	-1,6552	0,02684	-1,5712
1,0	0,0000	0,02828	-1,5485	0,04096	-1,3876

Dati difūzijas koeficienta noteikšanai

4. pielikuma 1. tabula

Interkalācijas strāvas maksimuma atkarība no kvadrātsaknes no skenēšanas ātruma

Skenēšanas ātrums, mV·s ⁻¹	Kvadrātsakne no skenēšanas ātruma	2. cikls	3.cikls
		I, mA	I, mA
0,1	0,3162	0,01924	0,0183
0,25	0,5000	0,03473	0,0503
0,5	0,7071	0,06559	0,0747
0,8	0,8944	0,1217	0,1304
1,0	1,0000	0,1344	0,1502

Difūzijas koeficienta aprēķina piemērs:

$$D = \left(\frac{0,174}{0,446 \cdot 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,1965 \text{cm}^2 \cdot 1 \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \right)^2 \cdot \left(\frac{8,314 \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{K}}{1 \cdot 96485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)$$

$$= 1,09 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

4. pielikuma 2. tabula

Deinterkalācijas strāvas maksimuma atkarība no kvadrātsaknes no skenēšanas ātruma

Skenēšanas ātrums, mV·s ⁻¹	Kvadrātsakne no skenēšanas ātruma	2. cikls	3.cikls
		I, mA	I, mA
0,1	0,3162	0,00218	0,00257
0,25	0,5000	0,00657	0,00779
0,5	0,7071	0,01332	0,01625
0,8	0,8944	0,02212	0,02684
1,0	1,0000	0,02828	0,04096

Moduļu vērtības

Pretestība	Svaigs paraugs	Pēc 1. cikla	Pēc 5. cikla	Pēc 10. cikla	Pēc 20. cikla	Pēc 30. cikla
R_{el} , Ohm cm^2	36,27	40,77	40,50	39,32	42,82	41,30
R_{SEI} , Ohm cm^2	-	272,9	156,6	96,29	57,97	40,09
CPE_1 , μF	4,380	553,1	398,1	271,5	94,94	56,50
n_1	0,8803	0,7766	0,7478	0,8536	0,8244	0,8246
CPE_2 , μF	-	365,4	379,0	110,5	125,9	71,03
n_2	-	0,7476	0,7568	0,6174	0,7489	0,6378
R_{ch} , Ohm cm^2	1596	900,0	1010	1155	1178	1221
W	$1,65 \cdot 10^{-6}$	$7,56 \cdot 10^{-4}$	$8,09 \cdot 10^{-4}$	$7,85 \cdot 10^{-4}$	$7,59 \cdot 10^{-4}$	$8,96 \cdot 10^{-4}$

PATEICĪBAS

Izsaku pateicību LU Ķīmiskās fizikas institūta darbiniekiem: vadošajam pētniekam **Raimondam Meijam** par konsultāciju un palīdzību ar SEM un EDX datiem, zinātniskajai asistentei **Vandai Voikovai** par palīdzību paraugu sagatavošanā, vadošajai pētniecei **Jelizavetai Rublovai** par konsultāciju elektroķīmijas jautājumos.

Bakalaura darbs „**Bismuta selenīda plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību raksturošana nātrija nitrāta ūdens elektrolītā**” izstrādāts LU Ķīmiskās fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti.

Autors: _____ Anna Skrastiņa
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāji profesore, Mg. Chem. Vitālijs Lazarenko: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Dr. Chem. Donāts Erts: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Recenzents docents, Dr.chem. Guntars Vaivars: _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Ķīmijas fakultātē: _____ (datums)

Dekāna pilnvarotā persona, metodiķe: _____ Ilze Gaile
(personiskais paraksts)

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē:

_____ protokols Nr. _____ (ieraksta sekretārs)
(datums) (protokola Nr.)

Komisijas sekretāre, lektore: _____
(personiskais paraksts) (paraksta atšifrējums)