

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права  
УДК 544.6:544.72:539.23

**БОКОВЕЦ**  
**Алексей Степанович**

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ НАНОСТРУКТУР  
НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Минск, 2023

Научная работа выполнена в Белорусском государственном университете

Научный руководитель – **Рагойша Геннадий Антонович**,  
кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры электрохимии  
химического факультета  
Белорусского государственного университета

Официальные оппоненты: **Егоров Владимир Владимирович**,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры аналитической химии  
химического факультета  
Белорусского государственного университета

**Клындюк Андрей Иванович**,  
кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры физической,  
коллоидной и аналитической химии  
факультета технологии органических веществ  
УО «Белорусский государственный  
технологический университет»

Оппонирующая организация – Государственное научное учреждение  
«Институт общей и неорганической химии  
Национальной академии наук Беларуси»

Защита состоится 03 октября 2023 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407.

Телефон ученого секретаря +375-17-209-55-58, e-mail: kvetik@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «1» сентября 2023 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций



А.В. Блохин

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение электрохимии наноструктур на основе теллурида висмута обусловлено практическим интересом, проявляемым к ним и к сверхрешеточным структурам, содержащим теллурид висмута, в области термоэлектричества, сверхпроводимости, топологических изоляторов, а также в разработках новых типов металл-ионных аккумуляторов. Теллурид висмута является одним из лучших термоэлектрических материалов, используемых при комнатной температуре. Внедрение в теллурид висмута наноразмерных слоев висмута способствует дальнейшему повышению термоэлектрических характеристик за счет снижения решеточной составляющей теплопроводности. Сверхрешеточные структуры «теллурид висмута – висмут» получают в основном высокотемпературными методами, малопригодными для получения таких структур в форме компактных тонких пленок – компонентов различных устройств, использующих термоэлектрические материалы.

В данной работе впервые реализован электрохимический подход к получению данного типа сверхрешеточных материалов с использованием динамического контроля потенциала электрода в ходе электроосаждения. Предложенный подход позволил осуществить сборку сверхрешеточной структуры из электрохимически генерируемых наноразмерных слоистых фрагментов кристаллической структуры теллурида висмута и адатомных слоев висмута. В качестве средства формирования адатомных слоев использовано подпотенциальное осаждение – катодное осаждение при потенциале большем, чем предсказано уравнением Нернста для осаждения фазы того же вещества. Данное явление в литературе на разных языках обозначают англоязычным термином «upd», производным от **underpotential deposition** (подпотенциальное осаждение). Эффекты upd часто используют для получения адатомных слоев металлов на инородных подложках, однако, ограничением в использовании upd для формирования многослойных структур из атомных слоев А и Б является то, что после осаждения атомного слоя А на подложку из материала Б, осаждение атомного слоя Б на А в подпотенциальном режиме невозможно. Для осуществления послойной сборки наноматериалов приходится прибегать к различным приемам, усложняющим процедуру синтеза.

Ввиду названного ограничения, процессы upd до начала данной работы (в основном) использовали только для управления составом поверхностного слоя материалов, а также для формирования наноструктур из небольшого количества атомных слоев, хотя было известно о возможной роли upd в механизмах электроосаждения ряда полупроводниковых материалов. В данной работе эффект upd впервые использован для эффективного электрохимического контроля процесса сборки сверхрешеточной структуры из фрагментов слоистой структуры полупроводника и атомных слоев металла на примере импульсного электроосаждения ряда сверхрешеточных структур с общей формулой  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  и контролируемым содержанием висмута. Данные сверхрешеточные структуры образованы слоистыми

фрагментами кристаллической структуры теллурида висмута  $\text{Te-Bi-Te-Bi-Te}$  толщиной в пять атомов (в дальнейшем будут обозначаться  $Q_{\text{BiTe}}$  от англ. quintuple) и сдвоенными атомными слоями висмута ( $\text{Bi}_2$ ). Изначально практический интерес к ним был обусловлен термоэлектрическими свойствами. В ходе исследования выявились и другие интересные и полезные свойства данных сверхрешеточных структур.

Процессы *upd* протекают на халькогенидах металлов, благодаря наличию граней, терминированных атомами халькогена, ковалентно связанными с атомами металла. Поэтому висмут, находящийся в сверхрешеточных структурах  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  между терминированными теллуром гранями  $Q_{\text{BiTe}}$ , по своей сути, представляет пару адатомных слоев висмута, осажденных на слои  $Q_{\text{BiTe}}$  кристаллической структуры теллурида висмута по разные стороны от разделяющей их плоскости Ван-дер-Ваальса (плоскости между слоями  $Q_{\text{BiTe}}$ , связанными лишь слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами в кристалле теллурида висмута). Представлялось логичным использовать эффект *upd* для электрохимического формирования таких сверхрешеточных структур, получавшихся ранее только методами высокотемпературного синтеза. В процессе реализации данной идеи были выявлены необычные электрохимические свойства сверхтонких слоев висмута, входящих в состав сверхрешеточной структуры. Их исследование позволило не только получать сверхрешеточные структуры в электрохимически контролируемых условиях, но и открыло путь к управлению составом и структурой сверхрешеточных материалов путем электрохимических манипуляций слоями толщиной в несколько атомов внутри массивной структуры. Таким образом, в данной работе удалось сделать принципиально важный шаг в электрохимии адатомных слоев – перейти от их исследований на поверхности электродов (традиционной области *upd*) к исследованию в объеме твердых материалов и использованию для электросинтеза и управления свойствами материалов для потенциально важных применений.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Связь работы с крупными научными программами, темами.**

Исследования по тематике данной диссертационной работы выполнены в 2015–2023 гг. на кафедре электрохимии и в НИИ физико-химических проблем Белорусского Государственного университета. Отдельные этапы работы выполнены в рамках следующих государственных программ научных исследований (ГПНИ) и научных исследовательских проектов:

1. ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Новые химические технологии и продукты», задание 1.41.1 «Электрохимическое получение и исследование новых неорганических электродных материалов для преобразования и запасаения энергии» (2019 – 2020, № ГР 20190766).

2. Договор X18КОРГ-002 с Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований на тему «Синтез и характеристика новых

наноструктурированных электродных материалов для хранения и преобразования энергии» (2018–2019 гг., № ГР 20180943).

3. Проект, финансируемый Министерством образования Республики Беларусь, «Электрохимия халькогенидных и оксохалькогенидных соединений висмута». (01.01.2018 – 31.12.2018; № ГР 20180477).

4. ГПНИ «Химические технологии и материалы», подпрограммы «Новые химические технологии и продукты», задание 1.07.1 «Электрохимическое формирование новых термоэлектрических материалов на основе слоистых полупроводников с импедансно-спектроскопическим контролем» (2016-2018 гг. № ГР 20161363).

5. Международный проект 778357 MSCA-RISE (Marie Skłodowska-Curie Research and Innovation Staff Exchange) “Smartelectrodes”, выполнявшийся в 2018–2021 в сотрудничестве с электрохимиками Вильнюсского университета и Института прикладной физики Академии наук Молдовы.

6. ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» подпрограммы «Химические технологии, процессы и реагенты», задание 2.1.04.03/2 «Электрохимическая характеристика композиционных наноструктурированных электродов для химических источников тока и электрохимических суперконденсаторов» (2021 – 2025, № ГР 20210562).

#### **Цель и задачи исследования.**

*Цель работы* – разработать методы электрохимического формирования сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  с контролируемым составом и периодичностью на основе явления осаждения-растворения адатомных слоев висмута на теллуриде висмута для получения перспективных термоэлектрических материалов и положительных электродов для химических источников тока.

Достижение указанных целей предполагало решение следующих основных задач:

– исследовать процессы электрохимического формирования адатомов и адатомных слоев металлов (Bi и Pb) на теллуриде висмута, установить роль адатомов в механизмах электроосаждения теллурида висмута; разработать на основе полученных результатов методики электроосаждения и измерения электроактивной площади электродов из теллурида висмута, а также выявления следовых количеств теллура при электроосаждении теллурида висмута;

– выявить условия электрохимического включения атомных слоев металла в структуру электрохимически осаждаемого полупроводника, разработать методику электроосаждения сверхрешеточных структур ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  с термоэлектрическими свойствами;

– исследовать электрохимические свойства наноразмерного висмута в составе сверхрешеток  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , выявить возможность создания новых материалов на основе использования полученных знаний об электрохимии нанослоев висмута в сверхрешеточных структурах;

– разработать прототип электрохимического источника тока, использующего подпотенциальное осаждение металла, на примере цинк-ионного аккумулятора с положительным  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ -электродом.

*Объекты исследования:* электрохимически осажденные сверхрешеточные структуры  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , адатомы и адатомные слои металлов на теллуриде висмута и сверхрешеточных структурах  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , нанослои висмута в данных сверхрешеточных структурах.

*Предмет исследования:* электрохимические процессы, обеспечивающие формирование сверхрешеток ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , электрохимические свойства данных сверхрешеток, адатомных слоев на них и на теллуриде висмута, а также использование электрохимии адатомов и адатомных слоев в электросинтезе сверхрешеточных структур и создании на их основе нового типа химических источников тока.

### **Научная новизна полученных результатов:**

1. Разработан подход к электрохимически стимулируемому получению сверхрешеточных материалов с использованием электрохимически генерируемых адатомных слоев металла в качестве строительных блоков. Данный подход впервые реализован в методике получения сверхрешеток ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  – перспективных термоэлектрических материалов и электродных материалов электрохимических заряжаемых источников тока. Разработанный новый подход к электросинтезу заключается в периодическом переключении потенциала электрода между областями неселективного электроосаждения фаз обоих компонентов сверхрешеточной структуры и потенциалом, при котором фаза одного из компонентов неустойчива к анодному окислению, но устойчивы его адатомные слои на втором компоненте сверхрешеточной структуры.

2. Установлены и исследованы эффекты подпотенциального осаждения адатомных слоев свинца и висмута на теллурид висмута. На основе полученных результатов, наряду с методом электросинтеза сверхрешеточных структур, разработаны метод выявления примеси теллура на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродах и метод измерения реальной площади поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродов.

3. Установлено, что величина потенциала анодного окисления межслоевого висмута в сверхрешеточных структурах ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  находится в области между потенциалами окисления фаз висмута и теллурида висмута, что позволило селективно электрохимически удалять фазу висмута при сохранении межслоевого висмута в данных сверхрешеточных структурах, а также удалять межслоевой висмут при сохранении расстояний между фрагментами теллурида висмута  $Q_{\text{BiTe}}$  окисленной сверхрешеточной структуры. При удалении атомных бислоев висмута, образующиеся пустоты доступны для повторного электрохимического заполнения, что открывает путь для новых методов электрохимического получения сверхрешеточных материалов.

4. Разработан и обоснован принцип работы аккумулятора, использующего в

циклах разряда и заряда подпотенциальное осаждение металла и анодное окисление адатомов металла. В прототипе данного аккумулятора использован установленный эффект подпотенциального осаждения цинка на сверхрешеточный материал «висмут-теллурид висмута» с высокой величиной подпотенциального сдвига. Электроосаждение адатомов цинка используется на стадии разряда, а их анодное окисление обеспечивает зарядку аккумулятора. Поверхностный характер реакции важен для химической обратимости заряда и разряда, а межслоевой висмут в сверхрешеточной структуре позволяет исключить омические потери, связанные с переносом заряда в электроде.

#### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Метод получения термоэлектрических сверхрешеточных материалов  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , реализующий оригинальный подход к электрохимически стимулируемой сборке наноматериалов в импульсном режиме с двумя контролируруемыми потенциалами из электроосаждаемых наноразмерных фрагментов слоистого полупроводника и внедряемых между ними адатомных слоев металла, объединяющихся в ходе электросинтеза в нанослои металла с необычными электрохимическими свойствами.

2. Результаты исследования электрохимических свойств сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , позволившие селективно по величине потенциала электрохимически удалять из сверхрешеточной структуры межслоевой висмут с формированием расширенной структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , способной к внедрению атомов металла.

3. Установление эффектов подпотенциального осаждения адатомов свинца и висмута на теллурид висмута и разработка на основе установленных эффектов методик определения электрохимически активной площади поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродов и выявления микропримесей теллура на поверхности теллурида висмута.

4. Прототип вторичного источника тока с активным веществом положительного электрода –  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  – сверхрешеточной структурой ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  – первого аккумулятора, использующего в циклах разряда и заряда подпотенциальное осаждение металла и анодное окисление адатомов металла.

#### **Личный вклад соискателя.**

Основная часть экспериментальных данных получена лично автором. Планирование исследований, анализ и обобщение результатов эксперимента, подготовка и написание научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем доцентом Г. А. Рагойшей. Участие соавторов научных публикаций заключалось в частичном планировании эксперимента, обсуждении полученных экспериментальных данных и подготовке статей.

#### **Апробация результатов диссертации.**

Основные результаты доложены на следующих конференциях: 69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Болонья, 2018), 9<sup>th</sup> International

Conference “Materials Science and Condensed Matter Physics” (Кишинев, 2018), 8-ая Международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения–2018» (Минск, 2018), 62<sup>nd</sup> International Conference for Students of Physics and Natural Sciences «Open Readings–2019» (Вильнюс, 2019), 63<sup>rd</sup> International Conference for Students of Physics and Natural Sciences «Open Readings–2020» (Вильнюс, 2020), 9-ая Международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения–2021» (Минск, 2021), 33<sup>rd</sup> Conference on Surface Modification Technologies (Неаполь, 2019), 8<sup>th</sup> European Conference on Renewable Energy Systems (Стамбул, 2020), 29<sup>th</sup> Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (Чешская Республика, 2021), Modern Materials and Manufacturing (Эстония, 2021), 11<sup>th</sup> International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition (Турция, 2021), XII Республиканская научная конференция студентов, магистрантов и аспирантов «Актуальные вопросы физики и техники» (Гомель, 2023).

### **Опубликованность результатов диссертации.**

По результатам исследований, составляющих основу диссертационной работы, опубликовано 16 научных работ, в том числе 8 статей в научных рецензируемых изданиях, соответствующих п.19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий общим объемом 6,95 авторских листов, 2 статьи в сборнике материалов научных конференций, 6 тезисов докладов.

### **Структура и объем диссертации.**

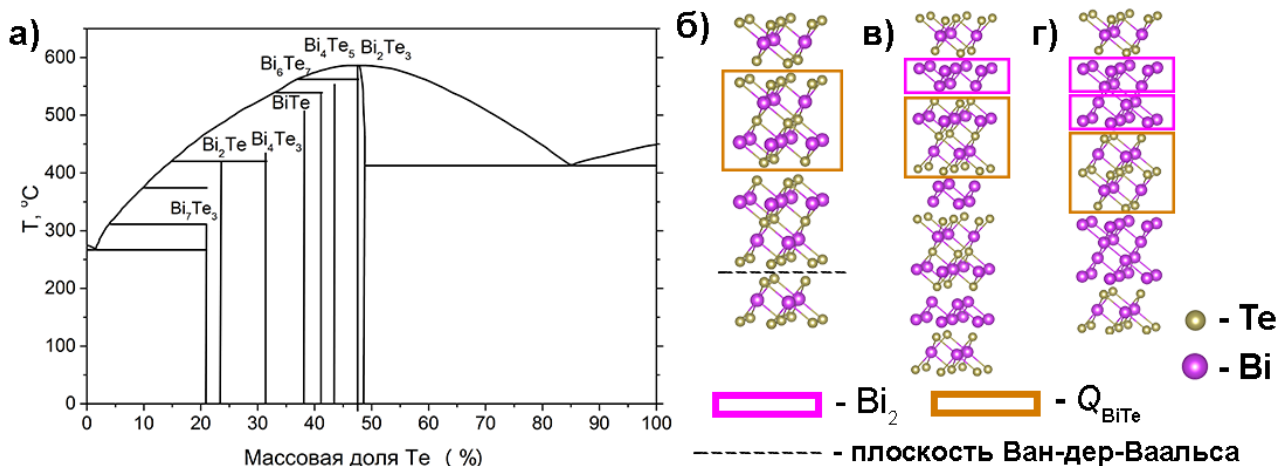
Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, 6 глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 133 страницах, включая 10 таблиц и 60 рисунков на 28 страницах; приложение на 2 страницах. Список использованных источников содержит 196 наименований на 18 страницах, включая 16 публикаций соискателя на 2 страницах.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В **первой главе** рассмотрены методы послойного электрохимического осаждения многослойных структур и полупроводниковых соединений и роль подпотенциального осаждения в этих методах. Показано, что исключительно в режиме подпотенциального осаждения получены только структуры, состоящие из трех атомных слоев, например, Au/Te<sub>ad</sub>/Cu<sub>ad</sub>/Pb<sub>ad</sub>. На примере синтеза CdTe методом ESCALE продемонстрировано ограничение метода, проявляющееся в необходимости восстановления избытка теллура до H<sub>2</sub>Te для образования монослоя Te на Cd.

В качестве перспективного объекта для реализации послойной электрохимической сборки с использованием электрохимически генерируемых адатомных слоев представлены имеющие практический интерес сверхрешеточные структуры ряда (Bi<sub>2</sub>)<sub>m</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, образованные путем чередования атомных бислоев висмута Bi<sub>2</sub> и фрагментов кристаллической структуры теллурида висмута Q<sub>BiTe</sub> (рисунок 1).





**Рисунок 1 – Фазовая диаграмма бинарной системы Bi-Te (а).**

**Шаровая модель элементарной ячейки теллурида висмута (б) и сверхрешеточных структур ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  с брутто формулами  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$  (в),  $\text{Bi}_2\text{Te}$  (г)**

Так как задача электрохимического получения сверхрешеточных структур ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  сопряжена с синтезом индивидуальных составных блоков сверхрешеточной структуры, а именно теллурида висмута и атомных слоев висмута на теллуриде висмута, в этой главе также рассмотрены имеющиеся сведения о упорядочении висмута на теллуре и приведен обзор методик электрохимического осаждения теллурида висмута, различающихся режимами осаждения, материалами подложки, составами электролита и другими параметрами электроосаждения.

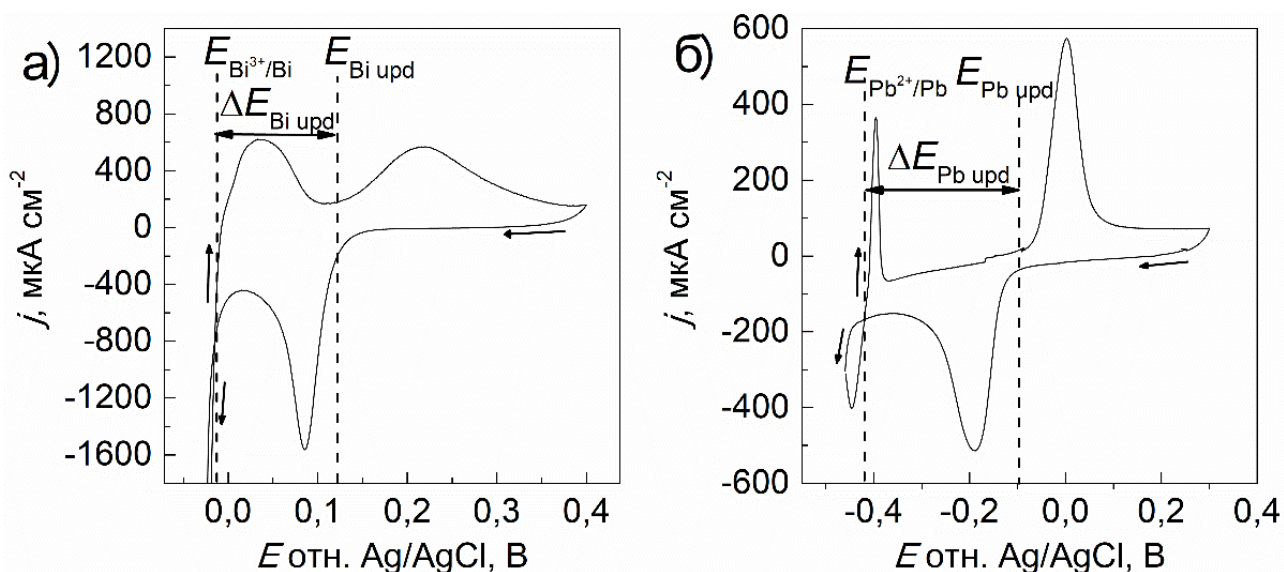
Отдельные разделы в данной главе посвящены рассмотрению областей применения бинарных соединений  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$ . Как термоэлектрический материал, сверхрешеточные структуры  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  интересны пониженным значением решеточного вклада в теплопроводность и повышенной величиной электропроводности, в сравнении с теллуридом висмута, который сам является одним из лучших термоэлектриков, используемых при комнатной температуре. Обосновано предположение, что, как материал положительного электрода водных цинк-ионных аккумуляторов, сверхрешеточные структуры  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  могут быть использованы для решения проблемы низкой электропроводности электроактивного материала и циклируемости заряда-разряда без разрушения активного материала.

Во второй главе представлены методики электроосаждения теллурида висмута, сверхрешеточных структур ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  и гетероструктур  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Te}$  на подложках из нержавеющей стали. Описаны методы, использованные для характеристики полученных сверхрешеточных структур и доказательства сверхрешеточной структуры: рентгенофазовый анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ), а также ряд *operando* методов: потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия (ПДЭС), электрохимическая кварцевая микрогравиметрия, комбинация циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Отличительной особенностью

*operando* методов является предоставляемая ими возможность характеризовать изменяющиеся объекты непосредственно в ходе исследуемых реакций.

Также описаны методики гидротермального синтеза порошков сверхрешеточных структур ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  и изготовления кнопочного цинк-ионного элемента питания с использованием сверхрешеточных материалов в качестве активного материала положительного электрода.

**Третья глава** представляет результаты исследования процессов электроосаждения индивидуальных компонентов сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  – теллурида висмута и атомных слоев висмута. Материал подложки – нержавеющая сталь – выбран с учетом химической инертности и обеспечиваемой возможности последующего переноса электроосажденной пленки на диэлектрическую подложку (эпоксидную смолу) для измерений термоэлектрических характеристик. После нуклеации при потенциале, меньшем  $E(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})$ , теллурид висмута продолжает осаждаться в широкой области потенциалов в положительном скане и анодно окисляется только при 400 мВ. Адаомы висмута активно осаждаются на теллурид висмута при потенциале примерно на 120 мВ большем равновесного потенциала  $E(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})$  (рисунок 2 а). Эффект *upd* характерен также для электроосаждения адатомов свинца на теллуриде висмута (рисунок 2 б), при этом величина подпотенциального сдвига в последней реакции составляет примерно 300 мВ. Для анодного окисления адатомов обоих элементов характерна электрохимическая необратимость, поскольку области потенциалов катодного осаждения адатомов и их анодного окисления практически не перекрываются. При анализе частотных характеристик отклика данных реакций на переменном токе методом ПДЭС не выявлено фарадеевской псевдоемкости, характерной для реакций обратимого *upd*.



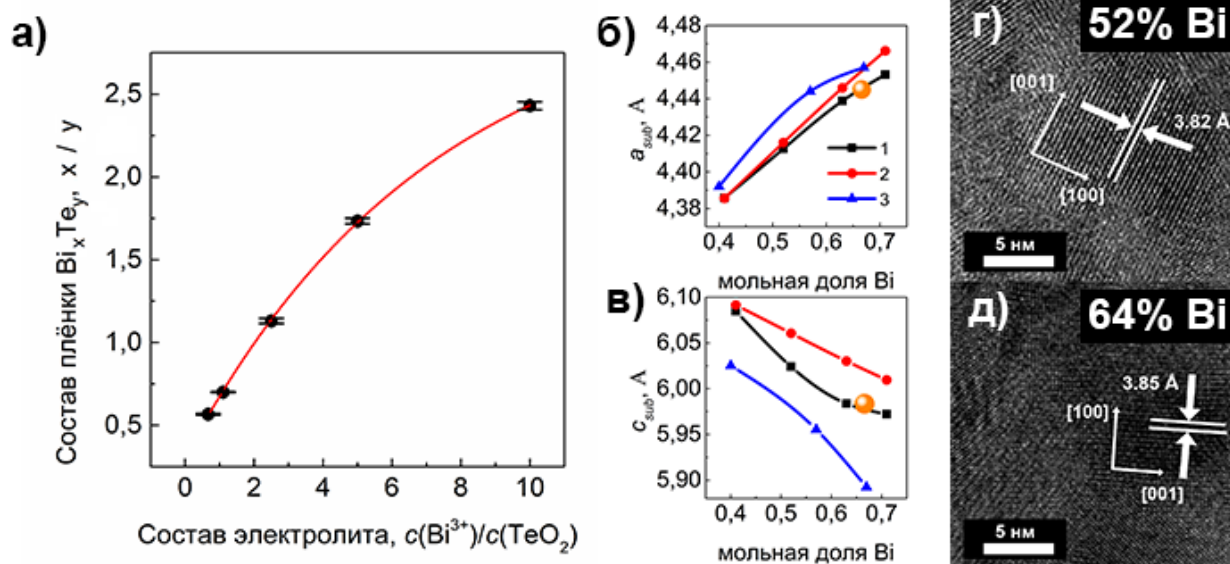
**Рисунок 2 – ЦВА, характеризующие катодное осаждение на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  слоя адатомов, металлической фазы и их последующее анодное окисление: Bi (а) и Pb (б)**

На основе исследования  $urp$  висмута на теллуриде висмута предложен и реализован подход к электросинтезу  $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ , который описан в **четвертой главе**. В предложенном подходе величина потенциала электрода в растворе электролита с высоким содержанием ионов  $Bi(III)$  периодически переключается между областью неселективного совместного электроосаждения теллурида висмута и висмута и областью потенциала, большего, чем потенциал окисления металлического висмута, но меньшего, чем потенциал окисления адатомов висмута. Потенциал осаждения  $E_{dep}$  (от англ. deposition – осаждение) соответствует потенциалу неселективного соосаждения теллурида висмута и металлического висмута. Значение  $E_{dep}$  составляло  $-100$  мВ относительно нас. ХСЭ. Второй потенциал – потенциал селективного анодного окисления металлического висмута, используемый для получения адатомных слоев висмута на  $Q_{BiTe}$  в ходе электросинтеза, нами назван потенциалом электрохимической очистки  $E_{ref}$  (от *англ.* refinement – очистка, улучшение). Потенциал  $E_{ref}$  определялся из результатов циклической вольтамперометрии электрода в электролите для осаждения и соответствовал началу пика окисления адатомов висмута.

Висмут, генерируемый в присутствии растворенного диоксида теллура, связывается разными  $Q_{BiTe}$  и формирует двухатомный слой висмута  $Bi_2$  в сверхрешеточной структуре  $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ . Потенциал окисления данных фрагментов сверхрешеточной структуры значительно превышает равновесный потенциал  $E(Bi^{3+}/Bi)$  и зависит от их количественного содержания в осаждаемом  $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ . При малом избытке висмута в продукте электроосаждения относительно стехиометрического состава  $Bi_2Te_3$  он по редокс-свойствам близок к адатомам висмута на теллуриде висмута. При большом избытке потенциал анодного окисления висмута отклоняется значительно от потенциала окисления адатомов в направлении потенциала окисления металлического висмута. Данные наблюдения, сделанные в ходе исследования процесса электроосаждения теллурида висмута, привели к выявлению разных форм висмута в системе висмут-теллурид висмута: металлического висмута, адатомов висмута и межслоевого висмута в сверхрешетках  $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ . Второй компонент сверхрешеточной структуры –  $Q_{BiTe}$  анодно окисляется при  $E > 0,4$  В. Таким образом, оба компонента сверхрешеточной структуры сохраняют определенную индивидуальность электрохимических свойств формирующих их компонентов, но электрохимические свойства висмута в данных структурах заметно отличаются от свойств металлического висмута.

Методом импульсного электроосаждения с контролем двух потенциалов получены сверхрешеточные материалы  $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$  с разной мольной долей висмута. Состав получаемых сверхрешеточных структур контролировали составом электролита и потенциалом  $E_{ref}$ , который индивидуально подбирали для каждого состава электролита. Зависимость состава продукта электроосаждения от состава электролита показана на рисунке 3 а. Рентгенофазовый анализ показал наличие только одной фазы в данных материалах, как у индивидуального соединения.

Анализ рентгенограмм выявил зависимость параметров подъячейки исследуемых структур от мольной доли висмута (рисунок 3 б–в). Сопоставление полученных зависимостей с литературными данными позволило отнести полученные продукты электросинтеза к сверхрешеточным структурам ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ . Сравнение параметров подъячеек с параметрами рассчитанными из модели, предполагающей отсутствие взаимодействия между составными блоками (линейная модель, красные маркеры) и полученными методом теории функционала электронной плотности, предполагающей сильное взаимодействие (синие маркеры), показывает, что составные блоки сверхрешеточной структуры относительно слабо взаимодействуют друг с другом. Рассчитанные из рентгенограмм параметры подъячеек сверхрешеточных структур подтверждены данными просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3 г–д). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано присутствие в исследуемых образцах висмута, имеющего два разных химических окружения. Первый тип атомов висмута соответствует висмуту в теллуриде висмута. Второй тип атомов висмута соответствует элементному состоянию межслоевого висмута, поскольку образование металлического висмута исключено выбором значения потенциала  $E_{\text{ref}}$ .



**Рисунок 3 – Зависимость состава  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  от состава электролита (а);**

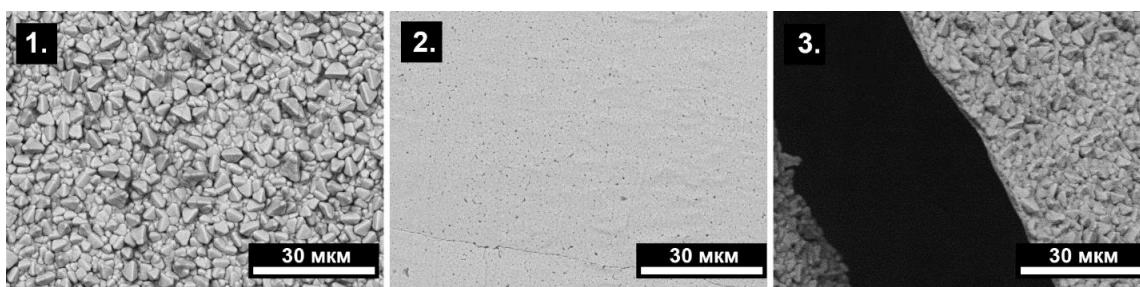
**экспериментальные и расчетные зависимости параметров подъячеек  $a_{\text{sub}}$  и  $c_{\text{sub}}$  от содержания висмута в  $\text{Bi}_x\text{Te}_y$  (б–в): электроосажденные сверхрешеточные материалы (1), линейная модель (2), метод DFT (3), оранжевым символом показаны параметры сверхрешеточной структуры, использованной в качестве электрода цинк-ионного аккумулятора; ПЭМ свехрешеточных структур двух составов (г–д)**

Для измерения коэффициента Зеебека и электропроводности электроосажденные пленки отделяли от электропроводящей основы эпоксидной смолой и подключали с использованием жидкого сплава индия и галлия к измерительной установке при приложении разности температур  $3^\circ\text{C}$ . Внедрение висмута в структуру теллурида висмута привело к увеличению среднего значения абсолютной величины коэффициента Зеебека, которое также увеличивалось с



увеличением мольной доли висмута. В ряду электроосажденных сверхрешеточных структур с мольными долями висмута 52%, 57% и 64%, среднее значение коэффициента Зеебека составило  $-60$ ,  $-67$  и  $-130$  мкВ/К, соответственно. Отрицательные значения коэффициентов Зеебека свидетельствуют об  $n$ -типе проводимости. Более низкое, чем ожидалась, среднее значение электропроводности вдоль пленки (от 26 до 152 См/см в том же интервале изменения содержания висмута), обусловлено появлением дефектов при переносе пленок с электропроводящей на диэлектрическую подложку. При этом сверхрешеточные материалы практически не оказывают сопротивления в измерениях методом импедансной спектроскопии, исследующей перенос заряда поперек пленки.

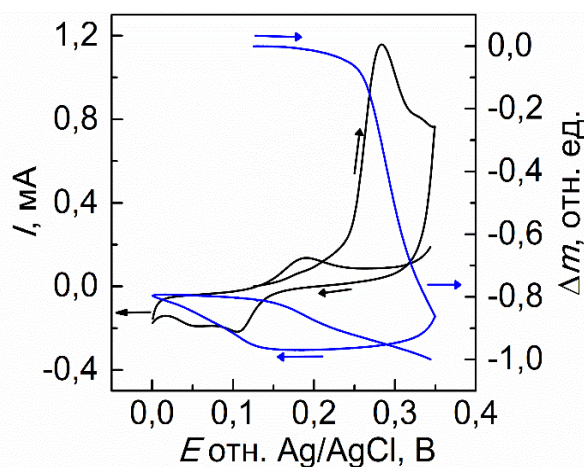
В четвертой главе также описана процедура оптимизации параметров импульсного электроосаждения. Пленки, полученные по оптимизированной методике, показаны на рисунке 4 в трех разных проекциях.



**Рисунок 4 – СЭМ изображения пленки  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , показывающие ее вид с внешней стороны (1), со стороны подложки после отделения от нее (2) и на изломе пленки (3)**

**Пятая глава** посвящена изучению электрохимических свойств сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , позволившему проводить селективное окислительное удаление из них межслоевого висмута с сохранением каркаса из фрагментов  $\text{Q}_{\text{BiTe}}$ , разделенных пустотами, доступными для повторного внедрения адатомов висмута.

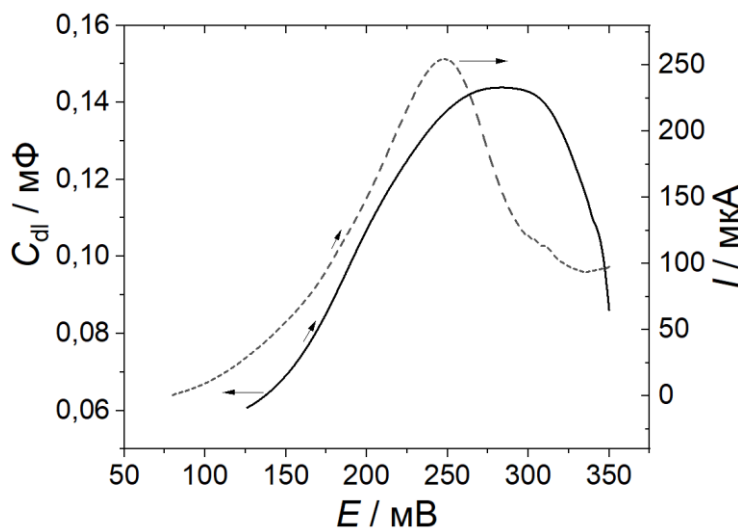
Методом микрогравиметрии на кварцевых кристаллических электродах исследованы эффекты изменения массы электрода в электрохимических реакциях сверхрешеточных структур и при их электроосаждении. При анодном окислении межслоевого висмута продукт окисления удаляется, масса электрода уменьшается (рисунок 5), а в последующих процессах  $\text{upd}$  и анодного окисления адатомов  $\text{Bi}$  происходит увеличение и уменьшение массы, соответственно.



**Рисунок 5 –ЦВА и массограмма последовательно проводимых реакций селективного окисления межслоевого висмута из сверхрешеточной структуры в сильноокислой среде, последующего  $\text{upd}$  адатомов  $\text{Bi}$  и их анодного окисления**

Выдерживание сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  с содержанием висмута, меньшим 64%, при потенциале селективного окислительного удаления межслоевого висмута приводит к уменьшению содержания висмута почти до стехиометрического состава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с сохранением параметров подъячейки. Лишь при большем содержании, когда избыточный висмут вынужден формировать толстые слои (для них характерен более низкий потенциал окисления), рентгеноструктурный анализ выявил изменение исходной сверхрешеточной структуры.

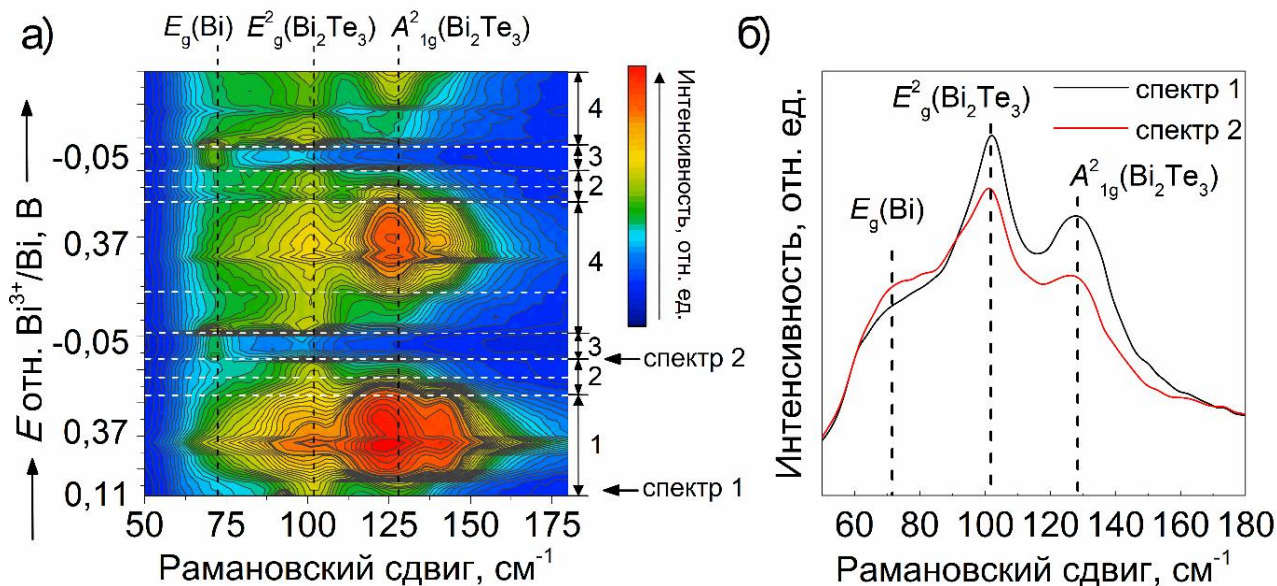
Селективное окислительное удаление межслоевого висмута охарактеризовано также методом потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии. В частности, изменяющаяся в данной реакции величина емкости двойного электрического слоя характеризует увеличение площади поверхности электрода в процессе удаления межслоевого висмута. При сжатии сверхрешеточной структуры с высоким содержанием висмута данный параметр резко уменьшается



**Рисунок 6 – Потенциодинамические профили емкости  $C_{dl}$  и величины тока на электродах  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$   $m > n$  в ходе селективного окисления межслоевого висмута**

после начального роста в ходе анодного удаления висмута (рисунок 6). Вероятное объяснение устойчивости полученных после удаления межслоевого висмута материалов при умеренном содержании висмута состоит в том, что не весь межслоевой висмут удаляется в ходе селективного окисления. Небольшая его часть остается и образует «перемычки» между оставшимися фрагментами  $Q_{\text{BiTe}}$ , которые не окисляются при потенциале анодного окисления межслоевого висмута, сохраняя, таким образом, пустоты, в которых затем могут реализоваться процессы электроосаждения адатомов висмута.

*Operando* спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света использована для исследования процесса окисления межслоевого висмута и доказательства внедрения атомов висмута с частичной регенерацией исходной структуры. Начало спектральной карты на рисунке 7 а находится внизу оси ординат при потенциале, соответствующем потенциалу разомкнутой цепи электрода  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$ . Белые горизонтальные пунктирные линии обозначают границы процессов, обозначенных арабскими цифрами справа и расшифрованных в подписи рисунка.



Фрагменты спектральной карты: 1 – окисление межслоевого висмута, 2 – Bi upd, 3 – осаждение и окисление металлического висмута, 4 – окисление атомных слоев висмута

**Рисунок 7 – Operando спектры комбинационного рассеяния электрода  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  ( $m < n$ ) в электролите 10 ммоль/дм<sup>3</sup>  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 1 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  (а); одиночные спектры, соответствующие начальному состоянию сверхрешеточной структуры (спектр 1) и окисленной сверхрешеточной структуре с подпотенциально осажденным Bi (спектр 2) (б)**

В спектрах КР селективное окисление межслоевого висмута проявляется в резком увеличении интенсивности мод теллурида висмута  $E_g^2$  при 103 см<sup>-1</sup> и  $A_{1g}^2$  при 128 см<sup>-1</sup>, вызванном экспонированием граней, терминированных атомами теллура, которые имеют большую площадь сечения для КР, чем висмут, и перераспределении интенсивности в пользу моды  $A_{1g}^2$ . Колебания  $A_{1g}^2$  происходят по оси  $c$ , вдоль которой чередуются блоки  $\text{Bi}_2$  и  $Q_{\text{BiTe}_3}$ , а колебания  $E_g^2$  происходят в направлении перпендикулярном оси  $c$ . Таким образом, удаление блоков  $\text{Bi}_2$  способствует усилению колебаний  $A_{1g}^2$ .

*Operando* КР позволяет различить две стадии Bi upd на окисленную сверхрешеточную структуру, остающуюся после удаления межслоевого висмута. Первая стадия Bi upd вызывает уменьшение интенсивности моды  $A_{1g}^2$  при 128 см<sup>-1</sup>, как наиболее чувствительной к наличию блоков  $\text{Bi}_2$  вдоль оси  $c$ , тогда как вторая стадия приводит к уменьшению интенсивность моды  $E_g^2$  при 103 см<sup>-1</sup>. То, что спектр, записанный для окисленной сверхрешеточной структуры после Bi upd, почти воспроизводит спектр исходной сверхрешеточной структуры (рисунок 7 б) свидетельствует о том, что в результате Bi upd происходит частичная регенерация межслоевого висмута и, как следствие, самой сверхрешеточной структуры. Электроосаждение металлического висмута приводит к подавлению мод теллурида висмута и сверхрешеточных структур и проявлению в спектрах мод  $E_g$  металлического висмута при 71 см<sup>-1</sup>. Данный факт позволяет надежно отличить

металлический висмут от межслоевого висмута в сверхрешеточных структурах. Вертикальная симметричность фрагментов спектральной карты показывает, что осаждение адатомов висмута и металлического висмута в и на сверхрешеточную структуру с окисленным межслоевым висмутом происходит обратимо с регенерацией подобных состояний.

Таким образом, селективные электрохимические воздействия на компоненты сверхрешеточных структур предоставляют новую возможность управления структурой, составом и дефектностью сверхрешеточных материалов. Электрохимическая генерация дефектов в слоях висмута является одним из путей управления электрофизическими, в частности, термоэлектрическими характеристиками данных сверхрешеточных структур. Установленная возможность повторного заполнения электрохимически генерируемых пустот открывает путь к получению новых материалов на основе сверхрешеточных структур «теллурид висмута-висмут».

**В шестой главе** представлены результаты разработки прототипа аккумулятора, использующего в процессах разряда-заряда подпотенциальное осаждение адатомов металла и их анодное окисление.  $\text{Urd}$  адатомов цинка на сверхрешеточных структурах ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  представляет интерес для данного применения по причине высокой величины подпотенциального сдвига, обеспечивающей рабочее напряжение свыше 0,6 В. При этом обратимость реакции  $\text{urd}$  и ее поверхностно лимитированный характер способны защитить электроактивный материал от деградации, присущей процессам интеркаляции. Наличие электропроводящих слоев в сверхрешеточной структуре позволяет обеспечить исключение омических потерь в электроде в ходе заряда-разряда.

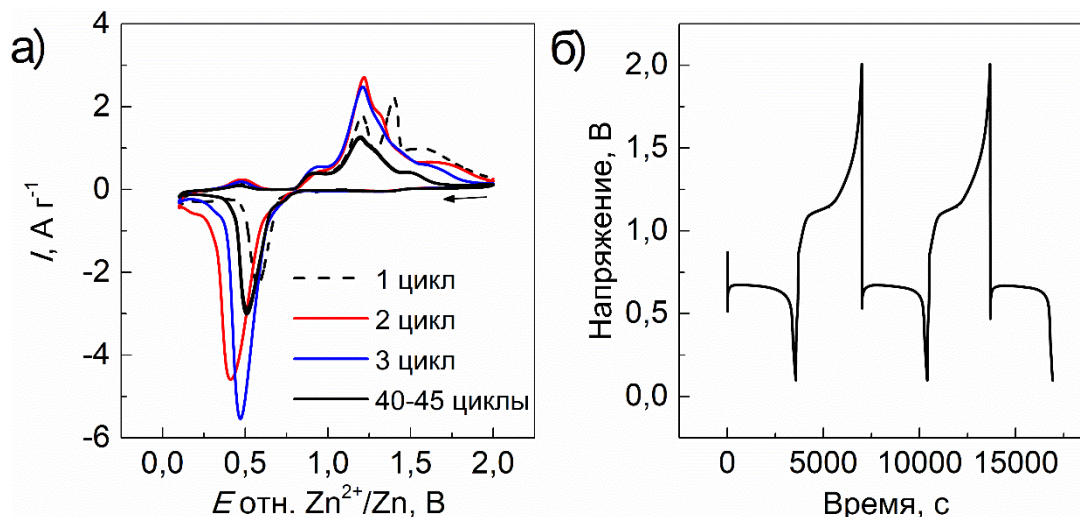
Для обеспечения большой величины поверхности сверхрешеточный материал получен специально разработанным гидротермальным методом в виде порошка с брутто-формулой  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$ . Сверхрешеточная структура и электрохимические свойства полученного продукта были подтверждены методами, использованными для сверхрешеточных структур, полученных электросинтезом.

На рисунке 8 а представлены 45 циклов ЦВА композитного электрода  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  в электролите  $\text{ZnSO}_4$  1 моль/дм<sup>3</sup> с цинковым вспомогательным электродом и цинковым электродом сравнения. В исследуемой области потенциалов в отсутствие кислоты окисление межслоевого висмута в композитных электродах  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  не происходит. Поскольку плоскости Ван-дер-Ваальса кристаллической структуры теллурида висмута заняты в  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  межслоевым висмутом, интеркаляция цинка в материал не происходит. Весь заряд, обеспечивающий емкость порядка 300 мАч/г, обусловлен поверхностными реакциями, которые после первых трех нестационарных циклов заряда-разряда переходят в хорошо воспроизводимый режим.

Разрядные кривые кнопочного элемента питания с композитным положительным  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$ -электродом и цинковым отрицательным электродом,



записанные при токе разряда 0,485 мА, представлены на рисунке 8 б. Основная часть разряда происходит при практически постоянной величине напряжения, что характерно для вторичных источников тока, использующих для сохранения заряда эффективные фарадеевские процессы.



**Рисунок 8 – ЦВА  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$ -электрода в электролите  $\text{ZnSO}_4$ , 1 моль/дм<sup>3</sup> (а); фрагмент записи последовательных разрядных кривых кнопочного цинк-ионного аккумулятора с  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  положительным электродом (б)**

Особенности заряда-разряда, связанные с использованием химически обратимых, но протекающих электрохимически необратимо реакций, исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии. В заряженном состоянии при напряжении 1,1 В сопротивление межфазного переноса заряда велико, что способствует сохранению запасенного заряда. При рабочем напряжении разряда 0,68 В сопротивление межфазного переноса заряда становится очень низким, благодаря эффективной кинетике поверхностной реакции, и отсутствует последовательное с импедансом реакции сопротивление переноса заряда в материале электрода. Таким образом, использование сверхрешеточных структур обеспечивает эффективную кинетику поверхностных реакций заряда-разряда и позволяет исключить омические потери, связанные с переносом заряда в материале электрода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты

1) Разработан метод электрохимически стимулированного получения сверхрешеточных термоэлектрических материалов  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , формируемых из наноразмерных слоистых фрагментов  $\text{Q}_{\text{BiTe}}$  кристаллической структуры теллурида висмута с электроосажденными на них адатомными слоями висмута. Адатомные слои висмута имеют более высокий потенциал окисления, по сравнению с равновесным потенциалом  $E(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})$ , что позволило проводить электрохимически стимулируемую сборку сверхрешеточной структуры в импульсном режиме с периодическим переключением двух контролируемых потенциалов – электроосаждения  $E_{\text{dep}}$  и очистки  $E_{\text{ref}}$ . Потенциал  $E_{\text{dep}}$  задается в области соосаждения теллурида висмута и

висмута, а потенциал  $E_{\text{ref}}$  – в области между  $E(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi})$  и потенциалом окисления бислоя  $(\text{Bi}_2)$ , сформированного путем объединения атомных слоев висмута, ассоциированных с разными  $Q_{\text{BiTe}}$ . При потенциале  $E_{\text{ref}}$  производится селективное удаление избытка висмута с сохранением адатомных слоев и бислоев [4–А, 5–А, 6–А, 12–А, 13–А, 14–А, 15–А].

2) Стехиометрический состав, соответствующий ряду сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  с изменяемыми параметрами  $m$  и  $n$ , контролировали потенциалами импульсного осаждения и составом электролита. Сверхрешеточная структура полученных образцов доказана методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Исследованы термоэлектрические свойства полученных материалов. Установлен рост среднего значения абсолютной величины коэффициента Зеебека и электропроводности с ростом мольной доли висмута в сверхрешеточной структуре  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ . Параметры импульсного электроосаждения оптимизированы для получения качественных пленок [4–А, 5–А, 6–А, 9–А, 10–А, 12–А, 13–А, 14–А, 15–А].

3) Исследованы электрохимические свойства сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ . Установленное различие в потенциалах окисления составных фрагментов данных структур позволило селективно удалить фрагменты межслоевого висмута  $(\text{Bi}_2)_m$  в сильноокислой среде с образованием пустот в остовах, сформированном из слоев  $Q_{\text{BiTe}}$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что расстояния между блоками  $Q_{\text{BiTe}}$  после удаления значительной части межслоевого висмута сохраняются при начальном содержании висмута в образцах меньшем 64 атомных процентов. Процесс удаления межслоевого висмута исследован рядом *operando* методов, позволивших характеризовать процесс окислительного удаления и последующего обратного внедрения атомов висмута в динамике. Анализ спектров потенциодинамического электрохимического импеданса позволил отслеживать формирование пустот при окислительном удалении межслоевого висмута по увеличению емкости двойного электрического слоя  $C_{\text{dl}}$ . Резкое уменьшение  $C_{\text{dl}}$  после ее начального роста в ходе анодного растворения межслоевого висмута свидетельствует об уменьшении расстояний между фрагментами  $Q_{\text{BiTe}}$  в окисленных сверхрешеточных структурах с изначально высоким содержанием висмута. Электрохимической микрогравиметрией в комбинации с циклической вольтамперометрией и спектроскопией комбинационного рассеяния света охарактеризовано также обратное внедрение адатомов висмута, которое протекает в два этапа. На первом этапе адатомы не взаимодействуют друг с другом, а на втором этапе их взаимодействие приводит к частичной регенерации исходной сверхрешеточной структуры. Выявленное сохранение расширенной сверхрешеточной структуры при анодном удалении межслоевого висмута с последующим обратным внедрением в электрохимически сформированные пустоты демонстрирует потенциальную возможность создания электрохимических нанотехнологий получения новых многокомпонентных материалов, в частности

термоэлектриков, на основе разработанного в данной работе импульсного электроосаждения сверхрешеточных структур и последующих селективных электрохимических воздействий на их компоненты [7–А, 16–А].

4) Выявлен и исследован эффект подпотенциального осаждения свинца на теллурид висмута. Адаомный слой свинца на теллурид висмута осаждается при «недонапряжении» 300 мВ электрохимически необратимо, но химически обратимо (осаждению адаомов и их анодному удалению соответствуют разные области потенциалов). Разработана методика определения микропримесей теллура на поверхности теллурида висмута, использующая различие потенциодинамических профилей тока в процессах  $Pb\ upd$  на  $Te$  и  $Bi_2Te_3$ . Разработана также методика определения электроактивной площади электродов теллурида висмута по величине заряда, который расходуется на окисление монослоя адаомов свинца, осажденных в подпотенциальном режиме [1–А, 2–А, 3–А, 11–А].

5) Разработан и обоснован принцип работы аккумулятора, использующего поверхностно ограниченную электрохимическую реакцию адаомов для запасаения заряда. Достоинством использования на положительном электроде цинк-ионного аккумулятора поверхностно ограниченной реакции является потенциально неограниченная возможность повторения процессов заряда и разряда, не достижимая при использовании эффектов интеркаляции. Наличие электропроводящих нанослоев висмута в структуре активного материала электрода позволило практически исключить сопротивление переносу заряда самого активного материала [8–А].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

В данной работе электроосаждение адаомных слоев в условиях  $upd$  впервые использовано для формирования сверхрешеточных структур из сверхтонких слоев твердых веществ с необычными электрохимическими свойствами. Показано, что развитие данного направления электросинтеза перспективно для создания новых термоэлектрических материалов. Разработан экспериментальный образец цинк-ионного аккумулятора, использующего в процессах заряда-разряда подпотенциальное осаждение адаомных слоев металла. Выявленные необычные электрохимические свойства сверхтонких слоев в сверхрешеточных структурах, в свою очередь, открывают путь к получению разнообразных новых материалов путем электросинтеза подобных структур с последующим селективным электрохимическим замещением их компонентов. В области фундаментальной химии полученные результаты обеспечили понимание физикохимии наноразмерного состояния висмута в сверхрешеточных структурах на основе теллурида висмута, позволившее реализовать электрохимическое получение и модифицирование сверхрешеточных материалов. Результаты используются в учебном процессе на кафедре электрохимии Белорусского государственного университета (Акт о практическом использовании результатов исследования в образовательном процессе химического факультета от 03.05.2023 № 24/91).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

*Статьи в рецензируемых научных изданиях, соответствующих пункту 19  
Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий*

1–A. Bakavets A.S., Aniskevich Y.M., Ragoisha G.A., Streltsov E.A. Bismuth and lead underpotential deposition on bismuth telluride: new insights into the electrochemical synthesis of bismuth telluride and evaluation of real surface area // J. Belarus. State Univ. Chem. – 2017. – № 2. – P. 3–8.

2–A. Bakavets A.S., Aniskevich Y.M., Ragoisha G.A., Streltsov E.A. Underpotential deposition of lead onto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Te}$  heterostructures // Electrochem. Commun. – 2018. – Vol. 94. – P. 23–26.

3–A. Aniskevich Y.M., Malashchonak M.V., Bakavets A.S., Ragoisha G.A., Streltsov E.A. Determination of the electrochemically active surface area of PbSe and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  films using the deposition of lead atoms // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2019. – Vol. 55, № 1. – P. 64–71.

4–A. Bakavets A., Yauhen A., Yakimenko O., Jo J.H., Vernickaite E., Tsyntaru N., Cesiulis H., Kuo L.Y., Kaghazchi P., Ragoisha G., Myung S.T., Streltsov E. Pulse electrodeposited bismuth-tellurium superlattices with controllable bismuth content // J. Power Sources. – 2020. – Vol. 450, № 227605. – P. 1–8.

5–A. Ragoisha G.A., Aniskevich Y.M., Bakavets A.S., Streltsov E.A. Electrochemistry of metal adlayers on metal chalcogenides // J. Solid State Electrochem. – 2020. – Vol. 24. – P. 2585–2594.

6–А. Боковец А.С., Анискевич Е.Н., Рагойша Г.А., Цынцару Н., Цесиулис Х., Стрельцов Е.А. Электрохимия материалов  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  со сверхрешеточной структурой // Свиридовские чтения: сб. ст. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: Т.Н. Воробьева (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – Вып. 17. – С. 33–46.

7–A. Bakavets A., Aniskevich Y., Ragoisha G., Mazanik A., Tsyntaru N., Cesiulis H., Streltsov E. Electrochemistry of bismuth interlayers in  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  superlattices // J. Solid State Electrochem. – 2021. – Vol. 25. – P. 2807–2819.

8–А. Боковец А.С., Анискевич Е.Н., Рагойша Г.А., Стрельцов Е.А.  $\text{Bi}_5\text{Te}_3$  как катодный материал водного цинк-ионного аккумулятора // Журнал Белорусского государственного университета. Химия. – 2023. – №1. – С. 28–36.

### *Материалы научных конференций*

9–A. Bakavets A., Aniskevich Y., Ragoisha G., Tsyntaru N., Cesiulis H., Streltsov E. The optimized electrochemical deposition of bismuth-bismuth telluride layered crystal structures // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, Modern Materials and Manufacturing (MMM 2021), Tallinn, April 27–29, 2021. – Vol. 1140, № 012016. – P. 1–7.

10–А. Боковец А.С. Электросинтез и термоэлектрические свойства сверхрешеточных материалов  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  // Актуальные вопросы физики и техники : сборник материалов XII Респуб. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 20 апреля 2023 г.; редкол.: Д.Л. Коваленко [и др.]. – Гомель, ГГУ им. Ф. Скорины, 2023. – С. 18–21.

*Тезисы докладов*

11–А. Боковец А.С., Анискевич Е.Н., Рагойша Г.А., Стрельцов Е.А. Электрохимическое модифицирование  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и гетероструктур  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te адатомными слоями Pb // Sviridov Readings 2018: 8<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Education: book of abstracts, Minsk, Belarus, April 10–13, 2018; ed.: T.N. Vorobyova, E.I. Vasilevskaya. – Minsk: Krasiko-Print, 2018. – С. 155-157.

12–А. Aniskevich Y.M., Bakavets A.S., Ragoisha G.A., Streltsov E.A., Cesiulis H., Tsyntsaru N. Electrodeposition of  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  superlattices with tunable Bi content // MSCMP 2018: 9<sup>th</sup> International Conference Materials Science and Condensed Matter Physics: book of abstracts, Chisinau, Moldova, September, 25–28, 2018; ed.: Leonid Kulyuk [et al.]. – Chisinau, 2018. – P. 305.

13–А. Bakavets A., Aniskevich Y., Ragoisha G., Cesiulis H., Tsyntsaru N., Streltsov E. Electrochemically pulse deposited bismuth-bismuth telluride superlattices of  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  series // Open Readings–2019: 62<sup>nd</sup> Internat. Conf. for Students of Physics and Natural Sciences: book of abstracts, Vilnius, Lithuania, May 19–22, 2019; ed.: Edvinas Skliutas [et al.]. – Vilnius, 2019. – P. 62.

14–А. Bakavets A., Aniskevich Y., Ragoisha G., Cesiulis H., Tsyntsaru N., Streltsov E. Electrochemical fabrication of  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  thin films with controllable bismuth content // Open Readings–2020: 63<sup>rd</sup> Internat. Conf. for Students of Physics and Natural Sciences: book of abstracts, Vilnius, Lithuania, March 17–20, 2020; ed.: Martynas Velička [et al.]. – Vilnius, 2020. – P.149.

15–А. Bakavets A., Aniskevich Y., Ragoisha G., Tsyntsaru N., Cesiulis H., Streltsov E. Electrochemical route to Bi- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  superlattice // Sviridov Readings 2021: 9<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Education: book of abstracts, Minsk, Belarus, April 13–14, 2021; ed.: T.N. Vorobyova [et al.]. – Minsk: BSU, 2021. – С. 15.

16–А. Bakavets A., Aniskevich Y., Ragoisha G., Tsyntsaru N., Cesiulis H., Mazanik A., Streltsov E. Electrochemistry of bismuth interlayers in  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  superlattice // APMAS 2021: 11<sup>th</sup> International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress & Exhibition: book of abstracts, Mugla, Turkey, October 17–23, 2021; ed.: Ahmet Yavuz Oral [et al.]. – Mugla, 2021. – P.51.

## РЕЗЮМЕ

Боковец Алексей Степанович

### Электрохимия наноструктур на основе теллурида висмута

**Ключевые слова:** теллурид висмута, висмут, сверхрешеточные структуры, адатомные слои металлов, подпотенциальное осаждение, термоэлектрические материалы, цинк-ионные вторичные источники тока

**Цель работы:** разработать методы электрохимического формирования сверхрешеточных структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  с контролируемым составом и периодичностью на основе явления осаждения-растворения адатомных слоев висмута на теллуриде висмута для получения перспективных термоэлектрических материалов и положительных электродов для вторичных химических источников тока.

**Методы исследования:** электрохимические методы (циклическая вольтамперометрия, импедансная спектроскопия, кварцевая микрогравиметрия, потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия), атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, *operando* спектроскопия комбинационного рассеяния света.

**Полученные результаты и их новизна:** Исследовано явление осаждения-растворения адатомных слоев металлов на теллуриде висмута. На основе результатов исследования свойств адатомных слоев впервые электрохимическим методом получены термоэлектрические сверхрешеточные материалы  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , разработан метод выявления примеси теллура на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродах, а также метод измерения реальной площади поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродов. Установлено, что величина потенциала анодного окисления межслоевого висмута в сверхрешеточных структурах ряда  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  находится в области между потенциалами окисления фаз висмута и теллурида висмута. Это позволило селективно электрохимически удалять межслоевой висмут при сохранении расстояний между фрагментами теллурида висмута сверхрешеточной структуры. Образующиеся при удалении атомных бислоев висмута пустоты доступны для повторного электрохимического заполнения.

Разработан прототип аккумулятора, использующего в циклах разряда и заряда подпотенциальное осаждение цинка на сверхрешеточный материал «висмут-теллурид висмута» на стадии разряда и анодное окисление адатомов цинка на стадии заряда. Поверхностный характер реакции важен для химической обратимости заряда и разряда, а межслоевой висмут в используемом материале позволяет исключить омические потери, связанные с переносом заряда в электроде.

**Области применения:** тонкий электрохимический синтез, термоэлектрические материалы, водные цинк-ионные вторичные источники тока.

## РЭЗІЮМЭ

Бакавец Аляксей Сцяпанавіч

### Электрахімія нанаструктур на аснове тэлурыду вісмуту

**Ключавыя словы:** тэлурыд вісмуту, вісмут, звышрашоткавыя структуры, адатамныя слаі металаў, падпатэнцыяльнае асаджэнне, тэрмаэлектрычныя матэрыялы, цынк-іённыя другасныя крыніцы току.

**Мэта работы:** распрацаваць метады электрахімічнага фармавання звышрашоткавых структур  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  з кантраляваным складам і перыядычнасцю на аснове з'явы асаджэння-растварэння адатамных слаёў вісмуту на тэлурыдзе вісмуту, для атрымання перспектыўных тэрмаэлектрычных матэрыялаў і станоўчых электродаў для другасных хімічных крыніц току.

**Метады даследавання:** электрахімічныя метады (цыклічная вольтампераметрыя, імпедансная спектраскапія, кварцавая мікрагравіметрыя, патэнцыядынамічная электрахімічная імпедансная спектраскапія), атамна-абсарбцыйная спектраскапія, рэнтгенафазавы і рэнтгенаструктурны аналіз, рэнтгенафотаэлектронная спектраскапія, скануючая і прасвятляльная электронная мікраскапія, *operando* спектраскапія камбінацыйнага рассеявання святла.

**Атрыманя вынікі і іх навізна:** Даследавана з'ява асаджэння-растварэння адатамных слаёў металаў на тэлурыдзе вісмуту. На аснове вынікаў даследавання ўласцівасцяў адатамных слаёў упершыню электрахімічным метадам атрыманы тэрмаэлектрычныя звышрашоткавыя матэрыялы  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , распрацаваны метады выяўлення прымяшкі тэлуру на  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродах, а таксама метады вымярэння рэальнай плошчы паверхні  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -электродаў. Устаноўлена, што велічыня патэнцыялу аноднага акіслення міжслаёвага вісмуту ў звышрашоткавых структурах шэрагу  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  знаходзіцца ў вобласці паміж патэнцыяламі акіслення фаз вісмуту і тэлурыду вісмуту. Гэта дазволіла селектыўна электрахімічна выдаляць міжслаёвы вісмут пры захаванні каркаса звышрашоткавай структуры з тэлурыду вісмуту. Пры выдаленні атамных біслаёў вісмуту, ўтвараюцца паражніны, даступныя для паўторнага электрахімічнага запаўнення.

Распрацаваны прататып акумулятара, які выкарыстоўвае ў цыклах зараду і зараду падпатэнцыяльнае асаджэнне цынку на звышрашоткавы матэрыял «вісмут-тэлурыд вісмуту» на стадыі зараду і аноднага акіслення адатомаў цынку на стадыі зараду. Паверхнявы характар рэакцыі важны для хімічнай зварачальнасці зараду і зараду, а міжслаёвы вісмут у выкарыстоўваемым матэрыяле дазваляе выключыць амічныя страты, звязаныя з пераносам зараду ў электродзе.

**Галіны выкарыстання:** тонкі электрахімічны сінтэз, тэрмаэлектрычныя матэрыялы, водныя цынк-іённыя другасныя крыніцы току.

## SUMMARY

Bakavets Aliaksei Stsiapanavich

### **Electrochemistry of nanostructures based on bismuth telluride**

**Keywords:** bismuth telluride, bismuth, superlattices, metal adlayers, underpotential deposition, thermoelectric materials, zinc-ion rechargeable batteries.

**Objective:** development of methods for the electrochemical formation of  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  superlattice structures with controllable composition and periodicity, based on the deposition and dissolution of bismuth adlayers on bismuth telluride, for application as thermoelectric materials and positive electrode materials of rechargeable batteries.

**Methods:** electrochemical methods (cyclic voltammetry, impedance spectroscopy, quartz crystal microgravimetry, potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy), atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy, *operando* Raman spectroscopy.

#### **Obtained results and their novelty:**

The phenomenon of deposition and dissolution of metal adlayers has been studied on bismuth telluride. Based on the study of the properties of the adlayers, thermoelectric superlattice materials  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  were obtained for the first time by the electrochemical method. Also, a method of tellurium impurities detection on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  electrodes and a method of the real surface area measurement of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  electrodes were developed. The anodic oxidation potential of bismuth interlayers in the superlattices of the  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  series is found to intermediate between the oxidation potentials of bulk bismuth and bismuth telluride, which provides selective electrochemical anodic removal of bismuth interlayers with the bismuth telluride superlattice framework preservation. The voids resulting from bismuth bilayers removal are available for electrochemical refilling.

A prototype of the rechargeable battery that uses underpotential deposition of zinc on the "bismuth-bismuth telluride" superlattice material at the discharge stage and anodic oxidation of zinc adatoms at the charge stage has been developed. The surface nature of the reaction is important for providing the chemical reversibility of the charge and discharge processes, while the interlayered bismuth in the superlattice enables ohmic losses exclusion in the electrode.

**Fields of application:** fine electrochemical synthesis, thermoelectric materials, aqueous zinc-ion rechargeable batteries.

