



ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА „МЕТАЛУРГИЯ НА ЦВЕТНИТЕ МЕТАЛИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВИ
ТЕХНОЛОГИИ”

инж. Тихомир Иванов Петров

Синтез и свойства на микро- и наноразмерни прахове за електрониката

Автореферат

на

ДИСЕРТАЦИЯ

за присъждане на образователната и научна степен „Доктор”

по научната специалност 5.6. Материали и материалознание (Технология на полупроводниковите
материали и електронните елементи)

Научен ръководител: проф. д-р Иваня Маркова - Денева

Научно жури

1. доц.д-р Елена Кашчиева – прецедател, рецензент
2. проф.дхн инж. Рахила Георгиева - рецензент
3. проф.д-р инж.Иваня Маркова-Денева
4. доц. д-р инж. Тодора Стамболиева
5. доц. д-р инж. Георги Георгиев

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 123 страници и съдържа 108 фигури и 15 таблици. Цитирани са 139 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита пред научно жури на заседание на разширен катедрен съвет на катедра „Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии“, състояло се на 29.06.2015 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 19.10.2015 год. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

ВЪВЕДЕНИЕ

ЦЕЛИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Съвременното развитие на електрониката и микроелектрониката изисква създаване на нови високотехнологични материали (high-tech) с подходящи свойства. Последните силно зависят от размерността и морфологията на изграждащите ги частици, както и от техния химичен и фазов състав. В наноразмерно състояние материалите проявяват уникални свойства, които обуславят техните разнообразни приложения. В тази връзка, най-общо е и целта на дисертационната работа: да се синтезират и изследват микро - и наноразмерни прахове за електрониката.

Интересните свойства, с които се характеризира AlN, го определят като такъв high-tech материал с важно значение за електрониката и микроелектрониката. Под формата на микроразмерен прах AlN е подходящ инертен компонент на композитни материали за газопогълтители в различни електронни и вакуумни устройства, както и за електроди в съвременните електрохимични системи за съхранение на енергия. На базата на микроразмерен прах от AlN чрез синтероване се получават диелектрични подложки с висока топлопроводимост за интегралната схемотехника. Съчетанието на уникалните свойства на микроразмерните прахове от AlN го охарактеризират като перспективен материал за важни приложения в електрониката и микроелектрониката. Това определи една от основните цели на дисертационната работа: да се охарактеризира микроразмерен прах от AlN и нанокомпозитни материали на негова основа с кобалтови наноразмерни частици във връзка с приложението им в електрониката и микроелектрониката като газопогълтители (гетери) и електроди.

На второ място, необходимостта от създаване на нови висококапацитивни електродни материали на базата на наноразмерни прахове за съвременните системи за съхранение на енергия определи друга основна цел на дисертационната работа: да се получат и охарактеризират Cu/Cu-Sn наноразмерни прахове и нанокомпозитни порести материали на тяхна основа с матрица от въглеродна пяна (C-пяна) във връзка с приложението им като електроди (аноди) в Li-йонни акумулаторни батерии.

За реализиране на тези цели бяха поставени за изпълнение съответни **задачи**.

По-конкретно **ЦЕЛИТЕ** на дисертационната работа и **ЗАДАЧИТЕ**, свързани с тях, са следните:

Първа цел: Охарактеризиране с физикохимични (SEM/EDS/TEM, XRD, BET) и спектроскопски методи (FT-IR, XPS) на микроразмерен прах от AlN във връзка с приложението му в електрониката и микроелектрониката.

Високите изисквания за добра топлопроводимост на подложките от AlN определиха **задачите** при охарактеризиране на микроразмерен прах от AlN:

1. Чрез химичен газов анализ да се определи съдържанието на елементите кислород, водород и азот;
2. С БЕТ метода да се определи специфичната повърхност;
3. С помощта на сканираща и трансмисионна електронна микроскопия да се изследва морфолофията и структурата на AlN частиците;
4. С рентгенодифракционен анализ да се определи фазовият състав на изследвания прах от AlN;
5. С инфрачервена спектроскопия да се изследва повърхносното състояние на праха от AlN;
6. С рентгенова фотоелектронна спектроскопия да се определи повърхността атомна концентрация на съответните елементи и енергията на свързване на Al, N и O атоми към техните ядра.

Втора цел: Получаване и охарактеризиране на нанокomпозитни материали на базата на кобалтови (Co) наноразмерни частици и микроразмерни частици от AlN във връзка с приложението им във високовакуумната техника и микроелектрониката.

Необходимостта от създаване на порести материали с добри сорбционни свойства определелиха **задачите** на тази цел:

1. Да се получат нанокomпозитни материали за газопоглътители на базата на прах от Co наноразмерни частици и прах от AlN микроразмерни частици
2. Да се определи плътността на изготвените образци на газопоглътители
3. Да се изследват сорбционните свойства на изготвени образци на газопоглътители
4. Да се изследва повърхносното състояние на нанокomпозити от Co наноразмерни частици и микроразмерни AlN частици с инфрачервена (ИЧ) спектроскопия

Трета цел: Получаване и охарактеризиране на нанокomпозитни материали на базата на синтезирани метални (Cu)/интерметални Cu-Sn наноразмерни прахове с въглеродна матрица във връзка с приложението им за електроди в Li-йонни акумулаторни батерии.

Получаването на ново поколение електроди в съвременните системи за съхранение на енергия наложи изпълнението на следните **задачи**:

1. Чрез "template" синтез с носител по метода на борхидридната редукция да се получат нанокomпозитни материали с въглерод-съдържаща матрица, включително с въглеродна пена и интерметални Cu-Sn наноразмерни частици.
2. Получените порести въглеродно-базирани нанокomпозити с Cu/Cu-Sn наноразмерни частици да се охарактеризират с помощта на физикохимични методи
3. Изготвени моделни електроди на базата на получените въглеродно-базирани нанокomпозити да се охарактеризират електхимично с помощта на циклична волтамперометрия

4. Да се изследват възможностите за приложение на получените въглеродно-базирани нанокompозитни материали с интерметални наноразмерни частици като електроди в Li-йонна акумулаторна батерия.

ЧАСТ 1. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

ГЛАВА 1.

МИКРОРАЗМЕРНИ ПРАХОВЕ ЗА ЕЛЕКТРОНИКАТА. ПРАХ ОТ AlN С МИКРОНЕН РАЗМЕР НА ЗЪРНАТА

Алуминиевият нитрид (AlN) е интересен материал заради отличните си физикохимични свойства като висока топлопроводимост, високо електрическо съпротивление, ниска диелектрична константа, нисък коефициент на термично разширение (подобен на този на Si и GaAs), добра шокова термична устойчивост, както и добра химична стабилност [1].

Въз основа на проведения литературен обзор може да се направи извод, че поради добрата си топлопроводимост AlN е подходящ за приложение в интегралната схемотехника като високотехнологичен материал за производство на плътни диелектрични подложки чрез синтероване, както и в качеството на инертна добавка на нанокompозитни материали за газопоглътители за вакуумната техника.

Уникалните свойства на микроразмерните прахове от AlN определиха една от целите на дисертационната работа: да се охарактеризира прах от AlN, получен чрез директно нитриране на алуминиев прах в поток от N_2 и NH_3 (газ) при $1800\text{ }^{\circ}C$, във връзка с използването му като прекурсор за получаване чрез синтероване на диелектрични подложки за микроелектрониката.

Поставените за изпълнение задачи, свързани с реализиране на тази цел, са свързани с охарактеризирането на микроразмерен прах от AlN с конвенционални физикохимични методи като химичен газов анализ, BET метод, рентгенов дифракционен анализ (XRD), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), както и със спектроскопски методи като инфрачервена спектроскопия (FT-IR) и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

Химичната инертност на микроразмерния прах от AlN го охарактеризира като подходящ инертен компонент на нанокompозитни материали с матрица от активни наноразмерни частици за газопоглътители, което оредели и втората цел на дисертационната работа, както и съответните задачи, свързани с нея:

- получаване на нанокompозити на базата на прах от Co наноразмерни частици и прах от AlN с микроразмерни частици за газопоглъщащи материали и изследване на повърхностното им състояние с инфрачервена спектроскопия (FT-IR);

- определяне на плътността и изследване на сорбционните свойства на изготвени образци на газопогълтители;

ГЛАВА 2.

НАНОРАЗМЕРНИ ПРАХОВЕ ЗА ЕЛЕКТРОНИКАТА. МЕТАЛНИ (Cu) И ИНТЕРМЕТАЛНИ (Cu-Sn) НАНОРАЗМЕРНИ ПРАХОВЕ

Наноматериалите (наноразмерните частици) се характеризират със силно развита специфична повърхност, микро- и нанопорьозност и повърхностно-активни свойства. За тях е характерно голямо отношение на броя на атомите на повърхността към броя на атомите в обема. На повърхността на наночастиците има голямо количество свободни връзки, поради което те проявяват адсорбционни свойства по отношение на йони или молекули. Голямата специфична повърхност определя наноразмерните материали като добри катализатори за окислителни и редукционни процеси и адсорбенти за различни химични процеси, свързани в частност с новото поколение електрохимични системи.

Наблюдава се засилен интерес към металните сплави и интерметални съединения като заместители на графитовия въглерод, изпълняващ ролята на анод в Li-йонни батерии [2]. Тези материали се характеризират с по-висок обемен капацитет в сравнение с графита. Например теоретичният обемен капацитет на InSb е 1938 mAhcm^{-3} (допускайки постоянна електродна плътност от 5.7 gcm^{-3} без провеждане на заряд/разряд), сравнен с теоретичния капацитет от 818 mAhcm^{-3} за графита (плътност 2.2 gcm^{-3}).

Интерметалните съединения могат да реагират с Li по два различни начина. За бинарна система реакцията може да протече: 1) чрез вмъкване на Li (интеркалиране на Li-литирание) без или с малко изместване на метални атоми от основната структура; 2) чрез вмъкване на Li и изместване на метала от структурата. Примери на първия случай са Cu_6Sn_5 и LiMnSb интерметални съединения, които при литирането образуват съответно Li_2CuSn и LiMnSb . Във втория случай интерметалните съединения могат да се състоят изцяло от елементи, които реагират с Li, такива като в SnSb , InSb или Ag_3Sb , при което се образуват отделни фази като Li_xSn , Li_xSb и Li_xAg . Алтернативно интерметалните съединения могат да се състоят от елементи, от които само един реагира с Li, както в случай на FeSn_2 , Cu_2Sb и CoSn_3 . В този случай Li_xSn или Li_xSb фази преминават съответно в електрохимични неактивни Fe, Cu или Co метални матрици. Електрохимичните реакции на Li с металите (Al, Si, Sn, Sb, In или Ag) или с интерметалните съединения са съпроводени със споменатото вече голямо увеличение на обема.

В конвенционалните обратими литиеви батерии в момента се използват графитизирани въглероди като активни анодни материали. Тяхното електрохимично поведение зависи от микроструктурата и морфологията им. Освен това графитите

показват относително нисък теоритичен гравиметричен и обемен капацитет (372 mAh/g и 837 mAh/cm³), който вече не може да задоволи новите изисквания и нужди на пазара за високоенергийни системи. Съществуват и проблеми, свързани с продължителната и безопасна работа на графитовия анод. Електрохимичният процес е екзотермичен и свързан с наличието на локални прегрявания. Друг недостатък на графитовия електрод е възможността за формиране на дендрити в процеса на литиране заради ниския му работен потенциал, което налага търсенето на по-безопасна алтернатива.

Една от тези алтернативи на въглерода за анод в Li- йонни батерии са Li_{4,4}Sn и Li_xCu₆Sn₅ сплави [3].

Промените в обема на елементарната клетка при графита са значително по-малки (само 6% обемни изменения) в сравнение с Li_{4,4}Sn сплав (60-70%). От това следва, че продължителността на циклиране на Li_{4,4}Sn сплав е ограничена от механичното разрушаване, протичащо по време на процеса.

Относително нов подход е получаването на композити, които имат за цел да комбинират дименсионалната стабилност на графитизирания въглерод с материал, показващ голям капацитет по отношение на литий, като по този начин се реализира високоенергийна матрица със стабилни електрохимични параметри. За постигане на тази цел се използват различни методи за модифициране на графита като например покриване или дотиране с различни атоми. Затова усилията на много изследователи и производители са насочени към създаване на въглеродно-базирани метални композитни материали, които реално могат да решат проблемите на конвенционалните аноди (графити или сплави), комбинирайки и подобрявайки специфичните свойства на двата компонента.

ЧАСТ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

ГЛАВА 3.

ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА МИКРОРАЗМЕРЕН ПРАХ ОТ AlN

1. Експериментална постановка

Чрез директно нитриране на алуминиев прах в газов поток от N₂ и NH₃ в пещ със съпротивително нагряване при 1800 °C е синтезиран прах от AlN. За нуждите на изследванията в дисертационната работа е доставен също прах от AlN, синтезиран в Института по свръхтвърди материали в Киев, Украйна, както и търговски продукт – прах от AlN от фирмата „Aldrich”, САЩ. И трите вида прахове от AlN са охарактеризирани и получените резултати са сравнени.

Съдържанието на кислород, водород и азот в пробите е определено чрез химичен газов анализ. Специфична повърхност (m^2/g) на частиците AlN е определена чрез BET метод с помощта на апарат Ареометър Strohlein в течен азот при температура от 78 K. За изучаване на морфологията и структурата на AlN частици са проведени СЕМ и ТЕМ анализи. СЕМ снимките са направени със сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 5300 при ускоряващо напрежение 20KV, а ТЕМ снимките - с трансмисионен електронен микроскоп Philips 400. Фазовият състав на пробите AlN-прах е идентифициран чрез рентгено-дифракционен анализ с помощта на X-Ray diffractometer Bruker D8 Advance. Рентгено-дифракционните спектри са снети в диапазон на 2 Theta от 10° до 80° с посойна стъпка 0.04° и време на отброяване 1сек/стъпка с $\text{CuK}\alpha$ радиация и SolX детектор. Спектрите са разшифровани с програма Diffracplus EVA. Състоянието на повърхността на синтезираните AlN частици е изследвано с инфрачервена спектроскопия с помощта на FT-IR спектрофотометър EQUINOX 55 (Bruker) в средната инфрачервена област ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) със стандартна техника с таблетки от KBr. Използван е също и спектрофотометър Specord M 80 в честотния интервал от 400 до 1200 cm^{-1} , при който се използва суспензия на изследваните образци в органичното вещество нуйол. AlN прах (Aldrich) е термично обработен при температура 800°C във въздушна среда, за да се изследва поведението на повърхността. Двете проби прах от AlN „as prepared” и термично обработен AlN при температура 800°C са изследвани чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) с помощта на ESCALAB-MKII техника. Определена е енергията на свързване на вътрешните s-електрони с ядрото на N и O атоми, както и енергията на свързване на p-електроните с ядрата на атомите на Al. Чрез XPS анализа е измерена също и повърхностната атомна концентрация.

2. Резултати от изследванията

2.1. Резултати от химичния анализ и BET метода

В Табл. 1 са представени данни за специфичната повърхност (SSA , m^2/g), получени с помощта на BET метод на проби AlN прах, синтезиран в ХТМУ (проба 1), AlN прах, синтезиран в Института за свръхтвърди материали в Киев-Украйна (проба 2) и търговски прах от AlN на фирмата Aldrich (проба 3). Резултатите за елементното съдържание (кислород, водород и азот), получени от химичния газов анализ, са представени в Табл. 2.

Данни за специфичната повърхност

Таблица 1

Параметър	Проба 1 ХТМУ	Проба 2 ИСТМ-Украйна	Проба 3 Aldrich-САЩ
SSA [m^2/g]	0.630	0.601	2.490

Резултати от химичния газов анализ

Таблица 2

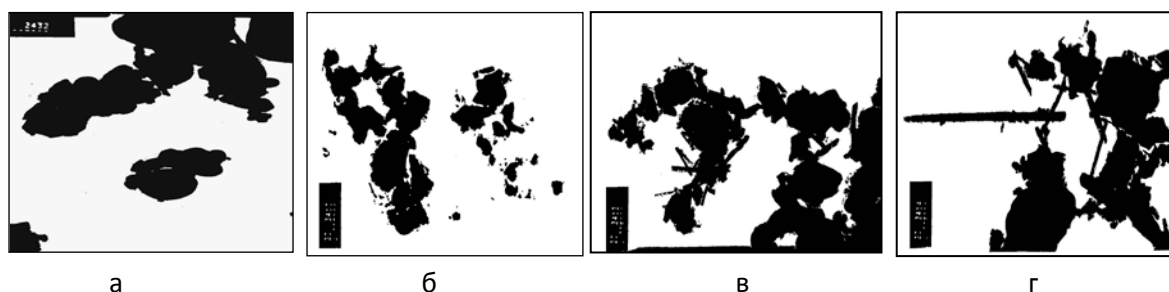
Съдържание, мас. %	Проба 1	Проба 2	Проба 3
кислород	1.700	1.800	0.925
водород	0.186	0.246	0.260
азот	28.80	28.700	28.420

Данните в Табл. 1 показват, че AlN прах (проби 1 и 2) се характеризира с малка специфична повърхност (SSA [m^2/g]), което предполага наличието на големи частици по размер. Проби 1 и 2 съдържат частици с размери в диапазона от 3 до 10 μm . SSA на проба 3 е около 4 пъти по-висока от тази на проби 1 и 2. Частиците са по-малки и размерът им е в диапазона от 0,1 до 3,5 μm . Това гарантира висока плътност и много добра способност за синтероване на прах AlN, доставен от фирма Aldrich – САЩ.

Според данните в Табл. 2 съдържанието на водород е ниско и е в диапазона от 0,186 мас% (проба 1) до 0,260 мас% (проба 3). Съдържанието на кислород също е ниско - от 0,925 мас% (проба 3) до 1,70 мас% (проба 1), което е изключително важно за добрата топлинна проводимост на подложките.

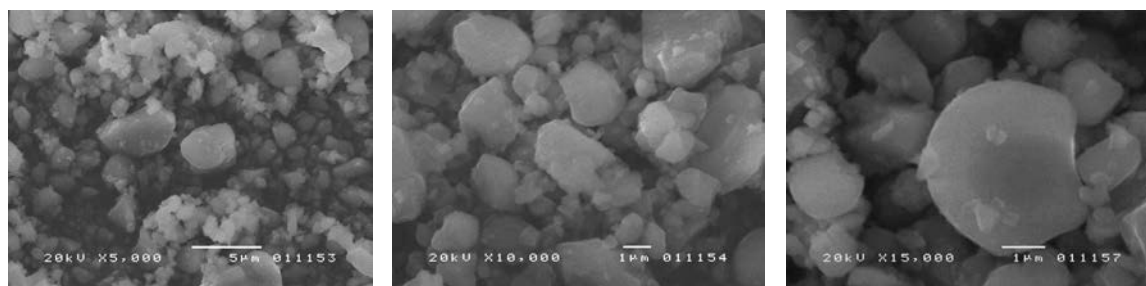
2.2. Резултати от електронната микроскопия

На фиг. 1 са показани TEM микроснимки на прах от AlN -ХТМУ (а) и прах от AlN на фирмата Aldrich (б, в, г). И при двата вида прах се наблюдава тенденция към агрегиране на микроразмерните частици.



Фиг. 1. TEM микроснимки на AlN -прах: а-ХТМУ; б, в, г- Aldrich;
увеличение x 70 000

На фиг. 2 са представени СЕМ снимки на търговския продукт - прах от AlN на фирмата Aldrich при различно увеличение.



а

б

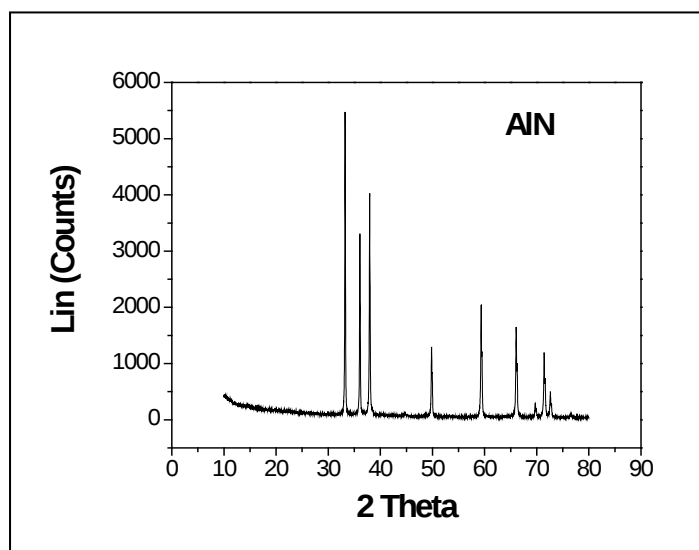
в

Фиг. 2. СЕМ снимки на търговски продукт - прах от AlN на Aldrich при различно увеличение: а – $\times 5\,000$, б – $\times 10\,000$, в – $\times 15\,000$

Наблюдават се AlN частици със сферична форма, които са с малка дисперсия. Те се характеризират с размер от порядъка на 0.1 до 10 μm . Тази морфология на AlN микрочастици позволява да се получат плътни подложки при синтероване. За изготвяне на подложки с плътност, близка до теоретичните стойности, може да се приложи методът на горещо изостатично пресоване с използване на подходящи добавки като CaC_2 , Y_2O_3 и други огнеупорни оксиди, които спомагат за получаването на плътна керамика с добра топлопроводимост [4-6]. Добавките намаляват размера и количеството на порите, при което плътността може да достигне над 99% от теоретичната стойност.

2.3. Резултати от XRD анализ

На фиг. 3 е представен XRD спектър на прах от AlN - Aldrich (as-prepared). Резултатите показват наличие на фази на хексагонал AlN (при $2\theta = 33, 36, 38, 50, 59.5, 66, 70, 71.5$ и 72.5) и на кубичен AlN (при $2\theta = 39, 45, 65$ и 78). Не са установени пикове на Al_2O_3 фаза.



Фиг. 3. XRD спектър на AlN-прах as prepared

2.4. Резултати от XPS анализ

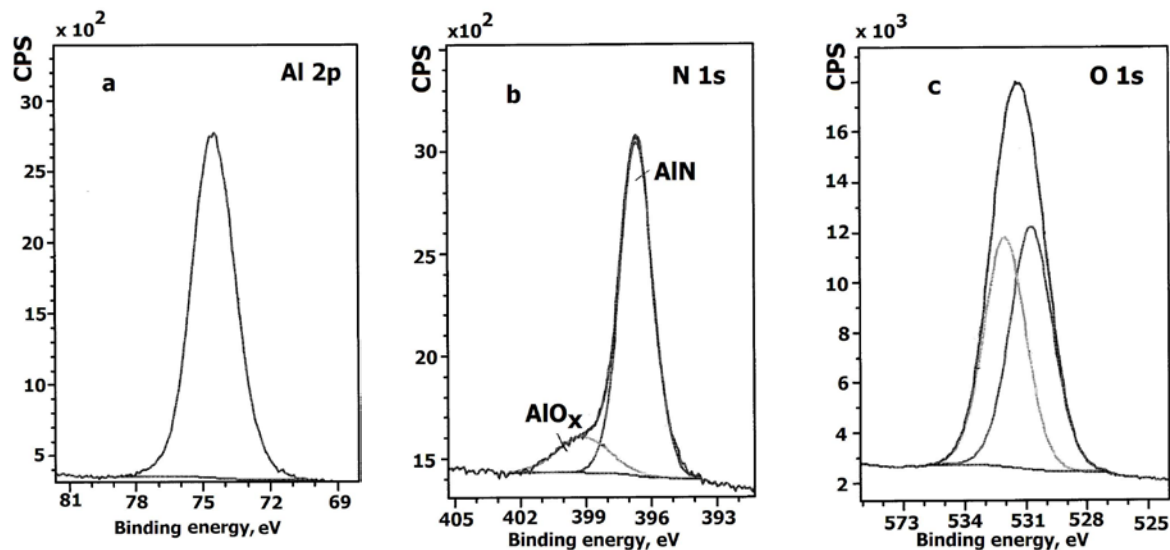
В. табл. 3 са дадени резултатите, получени от XPS анализа за AlN прах - термично обработен при температура 800°C. На фиг. 4 са представени XPS спектрите на енергията на свързване на електроните от различните квантови нива.

Резултати от XPS анализа

Таблица 3

	Al 2p	N 1s	O 1s
Концентрация, at. %	32	6	49
BE, eV	74.4	396.6	531.5

Получените XPS резултати доказват висока повърхностна атомна концентрацията на кислорода. Това е резултат от термичното обработване на AlN. Повърхността на термично обработения AlN е покрита с обвивка от Al_2O_3 и NO_x съединения.



Фиг. 4. XPS спектри на свързващата енергия на елементите: а - Al2p, b - N1s, c - O1s

Проведените физикохимични и спектроскопски изследвания на трите вида прахове от AlN (проба 1, проба 2 и проба 3) охарактеризират AlN-прах като високотехнологичен материал, подходящ за изготвяне за керамични диелектрични подложки за микроелектрониката.

Зърната на AlN-прах (as prepared) са с микронен размер. Съдържанието на кислород в праха от AlN, съответно съдържанието на Al_2O_3 на повърхността е ниско, което гарантира

добра топлопроводимост и получаване на диелектрични подложки от AlN с висока плътност и добри диелектрични свойства за приложение в интегралната схемотехника.

ИЧ спектроскопското изследване доказва създаване на химични връзки между Al-N атоми в случай на „as prepared” прах от AlN, докато в случай на термично обработен прах от AlN се наблюдават формирани химични връзки между Al-O атоми.

В случай на термично обработен прах от AlN енергията на свързване между кислородните и азотните атоми е по-голяма от енергията на свързване между алуминиевите и азотните атоми.

ГЛАВА 4.

ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НАНОКОМПОЗИТИ НА БАЗАТА НА Co НАНОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ И МИКРОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ ОТ AlN

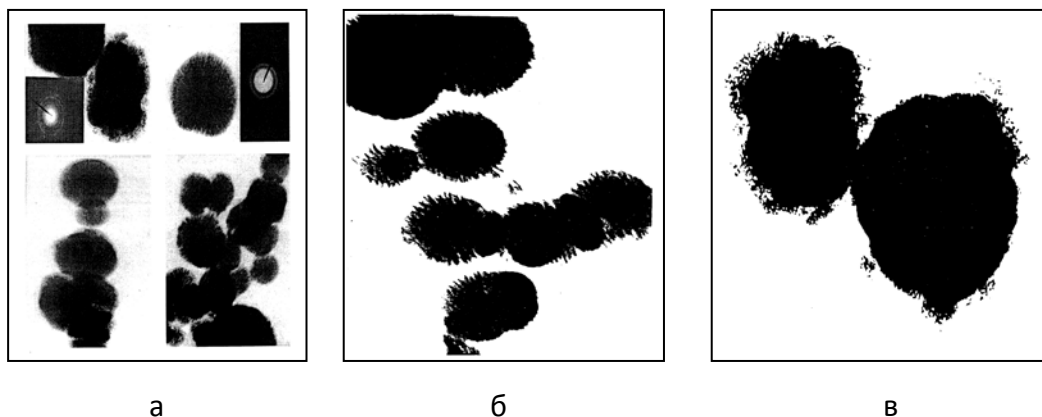
1. Експериментална постановка

Създадени са нанокomпозити с Co наноразмерни частици в качеството на активна матрица и прах от AlN (Aldrich) с микронен размер на зърната, изпълняващ роля на инертен пълнител. Изготвени са моделни образци на газопогълтители (гетери) като количеството на прахообразния AlN е от 10 до 30 мас. %.

Co частици са получени при стайна температура чрез борхидриден редукиционен процес във воден разтвор на $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ като изходна сол в реактор, работещ при хидродинамични условия на последователно смесване на изходните разтвори (разтвора на кобалтова сол и на редуктора NaBH_4) и механично разбъркване по време на синтеза. Кобалтовите наноразмерни частици се характеризират с аморфна структура и черен цвят.

Използването на Co наночастици гарантира висока специфична повърхност, а висока порестост се получава при пресоване на образците с AlN-прах с микронен размер на частиците. AlN предотвратява понижаването на порестостта при пресоване и образува при спичане допълнителни закрити пори. С това е реализирана оптимална плътност при пресоване и оптимален режим на синтероване при спичане, включващ температура на термообработване, време на задържане, атмосфера (газова среда).

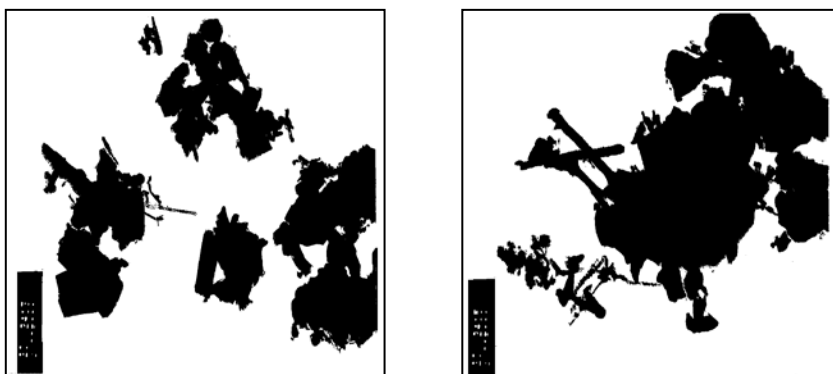
Co наноразмерни частици се характеризират с високо съдържание на хидридно свързан водород (от 12 до 36 %), имат неправилна сферична форма с размер на зърната под 100 nm (фиг. 5) и силно развита специфична повърхност (до 100 и над 100 m^2/g) [7-9]. Тези качества обуславят използването на Co наночастици като активни компоненти на нанокomпозитни материали за газопогълтители.



Фиг. 5. TEM снимки на Co наночастици: а - TEM и SAED снимки на Co наночастици; б, в – TEM снимки на Co наночастици. Увеличение x 200 000

Резултатите, получените при изследване на AlN-прах, и характеристиките на Co наноразмерни частици са предпоставка за създаване на композити на базата на прах от AlN като инертен пълнител и Co наноразмерни частици като активна матрица, подходящи за газопоглъщащи състави, за което в литературата не бяха намерени достатъчно данни.

Прахът от AlN се характеризира с ниско съдържание на водород (0,18-0,26 мас. % H_2), има размер на зърната от 3 до 10 μm и малка специфична повърхност (0,60 – 2,00 m^2/g) в сравнение с активните Co наноразмерни прахове. Микроразмерните частици на праха от AlN, синтезиран чрез директно нитриране, са игловидни и с неправилна сферична форма. От TEM снимките, показани на фиг. 6, се вижда, че те проявяват склонност към агрегиране. AlN микроразмерни частици на търговския продукт - прах от AlN на фирмата Aldrich, имат правилна сферична форма с малка дисперсност, което е важно за получаването на плътни подложки при синтероване. По тази причина като инертна добавка за получаване на нанокомпозити с матрица Co наночастици бе предпочетен AlN - прах на фирмата Aldrich.



Фиг. 6. TEM снимки на прахообразен AlN „as prepared“, увеличение x 70 000

2. Получаване на нанокompозити на базата на прах от Co наноразмерни частици и прах от AlN микроразмерни частици за газопоглъщащи материали

Получаването на композитите включва:

- а) формоване на смес от 2 g Co прах от наноразмерни частици с аморфна структура и AlN прах от микрочастици като свръх количество от 10, 20 и 30 мас. % ;
- б) пресоване на автоматична преса с диаметър на пресформата 6 mm при натоварващо налягане 100 MPa (1000 kg/cm^2);
- в) синтероване в азотна атмосфера (N_2 (газ) с чистота 5N) в температурен интервал от 550°C до 850°C .

Като свързващо вещество на частиците в композитните състави при синтероване е използвана стъклофрита като свръх количество на базата на SrO_2 , B_2O_3 , BaO, ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Cu_2O , а като омокрящо вещество – етилов алкохол.

Създадените композити на базата на Co наноразмерни частици и AlN микрочастици следва да се характеризират с висока специфична повърхност и порестост. Инертният пълнител (прах от AlN) съдържа частици с по-голям размер (микрочастици) в сравнение с размера на Co наночастици, използвани в качеството на активна метална матрица за нанокompозитите. В резултат на това при синтероването на нанокompозитите се образуват допълнителни закрити пори, играещи съществена роля за проявяване на сорбционни свойства на тези композитни състави. При термообработването протичат процеси на кристализация и фазообразуване, при което се формират пори. При термообработване на композитните състави настъпва десорбция на водород и кислород, съдържащи се в праха от AlN, при което се формират вътрешни пори, благоприятстващи газопоглъщане.

Прахът от AlN повишава порестостта, увеличава специфичната и сорбционната повърхност на композитния материал, а също подобрява и механичната му устойчивост.

3. Изследване на сорбционните свойства на моделни образци на газопоглъщатели (гетери)

Проведени бяха изпитания на образци на базата на създадените композитни състави от Co наночастици и прах от AlN микрочастици по отношение на сорбционни свойства - поглъщане на H_2 и CO в температурния интервал от 200 до 500°C . Установено бе, че те не сорбират H_2 и CO в случаите, когато не са термично активирани или са активирани при температура под 200°C . Сорбция на H_2 и CO се проявява след активиране над 200°C . С повишаване на температурата на активиране и времето на задържане количеството на сорбираните молекули H_2 и CO се увеличава. След активиране при 500°C и време на задържане 90 минути сорбцията на H_2 молекули нараства приблизително от 1.10^{18} до 2.10^{18} H_2 молекули. Получените композитни състави по сорбционни свойства (сорбция на

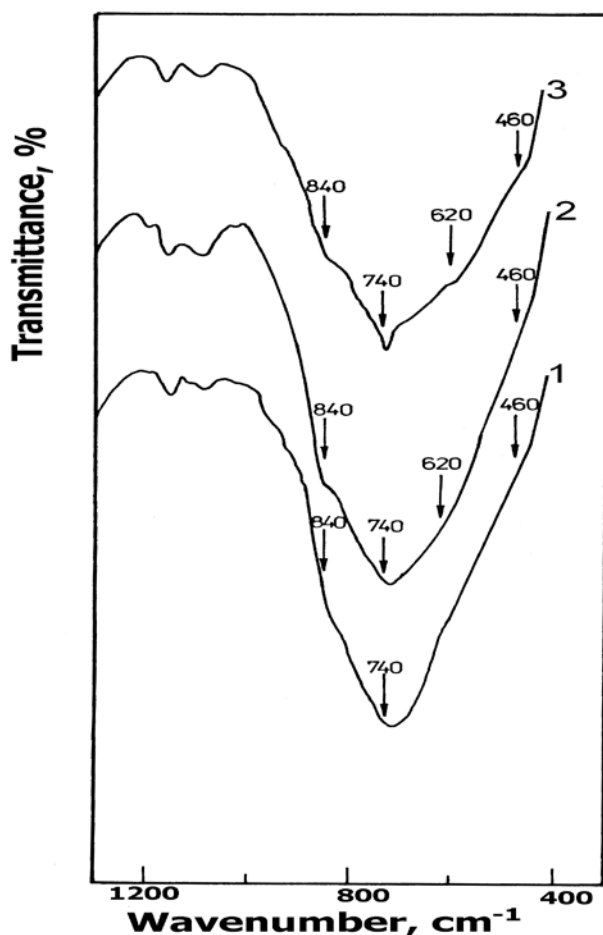
H₂) са близки до индустриално произведени руски газопогълтители. При същите условия сорбционните свойства на руски гетер се променят в по-тесни граници от $1,6 \cdot 10^{18}$ до $2 \cdot 10^{18}$ сорбирани молекули H₂.

4. Изследване на повърхностното състояние на нанокompозити от Co наноразмерни частици и микроразмерни AlN частици с инфрачервена спектроскопия

Снети бяха ИЧ спектри на:

- инертния пълнител в нанокompозитите - прах от AlN микрочастици;
- нанокompозити на основата на Co наноразмерни частици и прах от AlN микроразмерни частици в количество 10-30 мас. %, под формата на таблетки, получени чрез пресоване и синтероване в температурния интервал от 550 °C до 800 °C.

4.1. ИЧ спектроскопски изследвания на прах от AlN



На фиг. 7 са сравнени спектрите на трите вида прахове: прах от AlN на фирмата Aldrich-САЩ-търговски продукт (спектр 1), прах от AlN, получен в Института по свръхтвърди материали-Киев, Украйна (спектр 2), и прах от AlN, синтезиран чрез директно нитриране в ХТМУ (спектр 3), снети със спектрофотометър Specord 80 във вид на суспензия в нуйол.

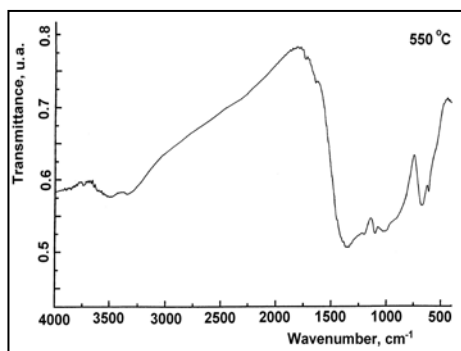
Фиг. 7. ИЧ спектър на прахообразен AlN: 1- Aldrich, 2-Киев, Украйна, 3-ХТМУ-София

На спектрите се наблюдават интензивни ивици на поглъщане в честотния интервал от 800 до 600 cm^{-1} с максимум при 720 cm^{-1} . Абсорбционните ивици се отнасят за валентни трептения на Al - N химични връзки. Наблюдават се също слабо изразени сигнали при 460, 620, 660 и 800 cm^{-1} , съответстващи на валентни трептения на Al-O връзки в Al_2O_3 . Рамото при 840 cm^{-1} на спектри 2 и 3 вероятно се дължи на трептения на връзки в сложни комплекси от типа Al-N-O-X, където X е примес. Резултатите от изследванията потвърждават високата чистота на праха от AlN на Aldrich. Това е едно от основанията да използваме прах от AlN на Aldrich за създаване на нанокompозити с Co наноразмерни частици за газопоглъщатели и диелектрични подложки.

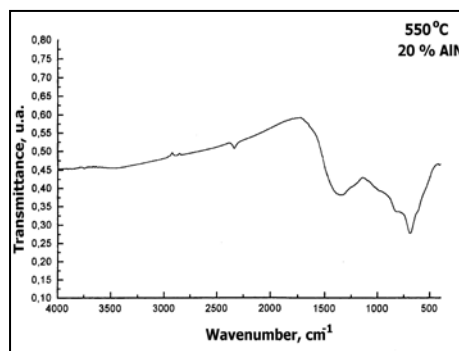
4.2. ИЧ спектроскопски изследвания на процесите, протичащи на граничната повърхност твърда фаза/газова фаза при термообработване в инертна атмосфера на нанокompозити от Co наноразмерни частици и микроразмерни AlN частици

ИЧ спектроскопските изследвания на Co наноразмерни частици и на нанокompозити на тяхна основа с прах от AlN микрочастици в количество 10, 20 и 30 мас. %, термообработени при 550 °C, бяха проведени с ИЧ спектрофотометър EQUINOX 55. Използвана бе стандартна техника с таблетка от KBr. Снетите ИЧ спектри са показани на фиг. 8-9.

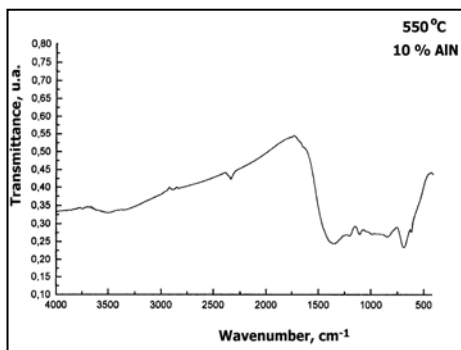
На фиг. 9 е представен ИЧ спектър на Co наноразмерни частици, термообработени при 550°C. Фиг. 8 - 10 представляват ИЧ спектри на нанокompозити на тяхна основа с 10, 20 и 30 мас. % AlN, термообработени при същата температура.



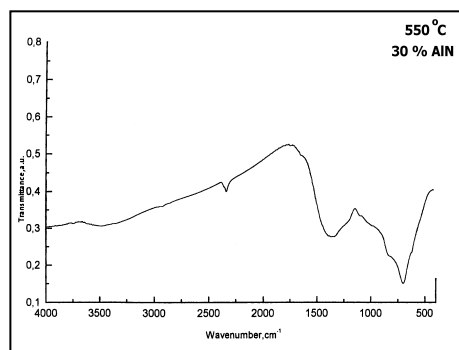
Фиг. 8. ИЧ спектър на Co наноразмерни частици, термообработени при 550 °C



Фиг. 9. ИЧ спектър на нанокompозити от Co наночастици с 20 % AlN, термообработени при 550 °C



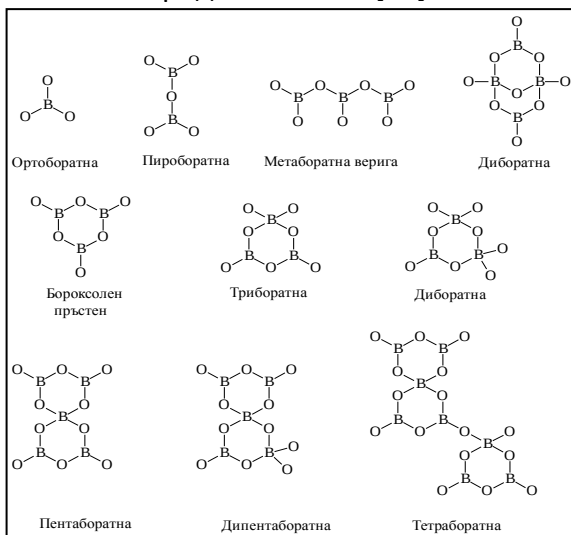
Фиг. 10. ИЧ спектър на нанокompозити от Co наночастици с 10 мас. % AlN, термообработени при 550 °C



Фиг. 11. ИЧ спектър на нанокompозити от Co наночастици с 30 % AlN, термообработени при 550 °C

От спектрите на нанокompозитите на базата на Co наночастици с AlN, термообработени при 550°C (фиг. 9-11) се вижда, че с повишаване на съдържанието на AlN интензивността на ивиците на поглъщане в интервала 1400 - 750 cm^{-1} намалява. При 30 мас. % AlN тези ивици не се наблюдават. Ивицата на поглъщане с максимум при 720 cm^{-1} , характеристична за трептения на Al - N връзка, е интензивна и ясно дефинирана. Това би могло да се обясни с по-ниската температурата (550°C), при която алуминият не може да премине в окислена форма като AlO_4 тетраедри и AlO_6 октаедри. Алуминиевите атоми остават свързани към азотния атом. Не се наблюдават ивици на поглъщане, характеристични за трептения на Al-O връзки в AlO_4 и AlO_6 координационни групи.

Водородът, включен в AlN (0.20-0.26 мас. % водород), при тази температура (550°C) десорбира и редуцира BO_4 групите до BO_3 групи. Това се потвърждава от вида на спектрите. За AlN са характерни ивици на поглъщане в интервала 800 - 600 cm^{-1} с максимум при 720 cm^{-1} , съответстващ на валентни трептения на Al - N връзките. При по-ниското съдържание на AlN (10 и 20 %) наблюдаваните ивици се отнасят за валентни симетрични трептения на B - O връзки в диборатни и триборатни единици с различен брой BO_3 и BO_4 групи. На фиг. 12. са показани различните групи, които се формират между борните и кислородните атоми [10].



Фиг. 12. Схема на боратните структурни единици

Добавянето на AlN в нанокompозитите от Co наночастици, термообработени при ниска температура, не оказва влияние върху поглъщането им в нискочестотната област. При ниски температури на термообработване (под 550 °C) AlN е неактивен в честотния диапазон 1400 - 500 cm^{-1} , където наноразмерните частици активно поглъщат енергия. Наблюдаваните ивици се дължат единствено на валентни трептения на В - О връзки в VO_3 и VO_4 групи.

Въз основа на вида на спектрите на Co наноразмерни частици и композитите на тяхна основа с микроразмерен прах от AlN се потвърждава, че ИЧ спектроскопията е подходящ метод за изследване на повърхностното им състояние. Видът и мястото на регистрираните в спектрите ивици доказват наличието на различни атомни групи по повърхността на Co наночастици и AlN-микрочастици.

От ИЧ спектрите е получена информация за поведението на нанокompозитите при различни температури на термообработване и различно количество на инертния пълнител (AlN).

Проведените ИЧ спектроскопски изследвания на Co наноразмерни частици и AlN микрочастици и нанокompозити на тяхна основа дават информация за процесите, протичащи на граничната повърхност твърда фаза/газова фаза. В резултат на тези явления по повърхността на синтезираните наноструктури се формират различни функционални атомни групи, от присъствието на които зависят повърхностно-активните свойства на създадените нанокompозитни материали.

Получената информация от ИЧ спектроскопските изследвания на нанокompозитите от Co наноразмерни частици и прах от AlN е полезна и тя би могла да се използва при охарактеризиране на синтезираните композитни материали във връзка с приложението им във вакуумната техника, електрониката и електрохимичните източници на ток

ГЛАВА 5.

СИНТЕЗ НА МЕТАЛНИ (Cu, Sn) И ИНТЕРМЕТАЛНИ (Cu-Sn) НАНОРАЗМЕРНИ ЧАСТИЦИ ПО МЕТОДА НА БОРХИДРИДНАТА РЕДУКЦИЯ

Световните изследвания са насочени към синтез на метални сплави и интерметални съединения на основата на калай (Sn), антимон (Sb) и силиций (Si) заради тяхната потенциална възможност да бъдат използвани като алтернативни електродни материали на графитовия електрод в Li-йонни батерии. Тези материали се характеризират с по-висок специфичен капацитет в сравнение с този за графита. Изискванията за висок специфичен капацитет на електродните материали и същевременно запазване на висока цикличност не могат да бъдат удовлетворени от чистите елементи като Sn, Sb, Si и други. Цикличните свойства на Sn могат да бъдат значително подобрени чрез добавяне на вторични компоненти, при което се образуват интерметални съединения.

1. “Template” синтез на наноразмерни частици чрез борхидридна редукция с помощта на носител C-пяна

1.1. Синтез на Cu и Sn наноразмерни частици

Cu и Sn наноразмерни частици са синтезирани по метода на борхидридната редукция във водни разтвори на хлоридни медни и калаени соли с NaBH_4 с носител. Синтезът е осъществен в реактор, осигуряващ последователно внасяне на изходните разтвори (на съответната метална сол и редуктора) при непрекъснато механично разбъркване. В качеството на носител е използвана въглеродна (C)-пяна – търговски продукт, както и други C-съдържащи носители като C-прах, графит и други.

За получаване на Cu и Sn частици са използвани съответно 0,2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,2M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ водни разтвори и 0,2M NaBH_4 разтвор на редуктора. Към разтвора на редуктора е добавена NaOH, за да се предотврати разлагането му. За синтеза на Cu и Sn частици към разтворите се подава разтворът на редуктора. Времето на смесване е 2 минути. Получените финни частици се филтруват, промиват се с дестилирана вода и с етилов алкохол. Сушат се във вакуумна сушилня при 80°C за 24 часа.

1.2. Синтез на Cu-Sn наноразмерни частици с различно съотношение Cu:Sn

Cu-Sn наноразмерни частици са синтезирани по същия метод, както Cu и Sn частици, но двата разтвора - на медта и калая, се смесват в определено съотношение (Cu:Sn=50:50, 60:40 и 40:60), след което при непрекъснато разбъркване с механична бъркалка към сместа се подава разтворът на редуктора. Времето на смесване е 2 минути. Получените финни частици се филтруват, промиват се с дестилирана вода и с етилов алкохол. Сушат се в сушилня при 80°C за 24 часа.

ГЛАВА 6.

ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НАНОКОМПОЗИТИ С ВЪГЛЕРОДНА МАТРИЦА НА БАЗАТА НА СИНТЕЗИРАНИТЕ МЕТАЛНИ/ИНТЕРМЕТАЛНИ НАНОРАЗМЕРНИ ПРАХОВЕ

1. Физикохимично охарактеризиране на порести нанокomпозити с матрица от C-пяна на базата на синтезираните метални/интерметални наноразмерни частици

1.1. Определяне на специфична повърхност и порестост

С помощта на газов анализ по БЕТ метода е определена специфичната повърхност ($\text{SSA} [\text{m}^2/\text{g}]$) на Cu-Sn наноразмерни частици, синтезирани чрез борхидридна редукция с различно количество лимонена киселина, използвана при синтеза на частиците в

качеството на комплексообразувател. В Табл. 4 са дадени получените резултати в зависимост от количеството на лимонената киселина.

Специфична повърхност, определена по БЕТ метод

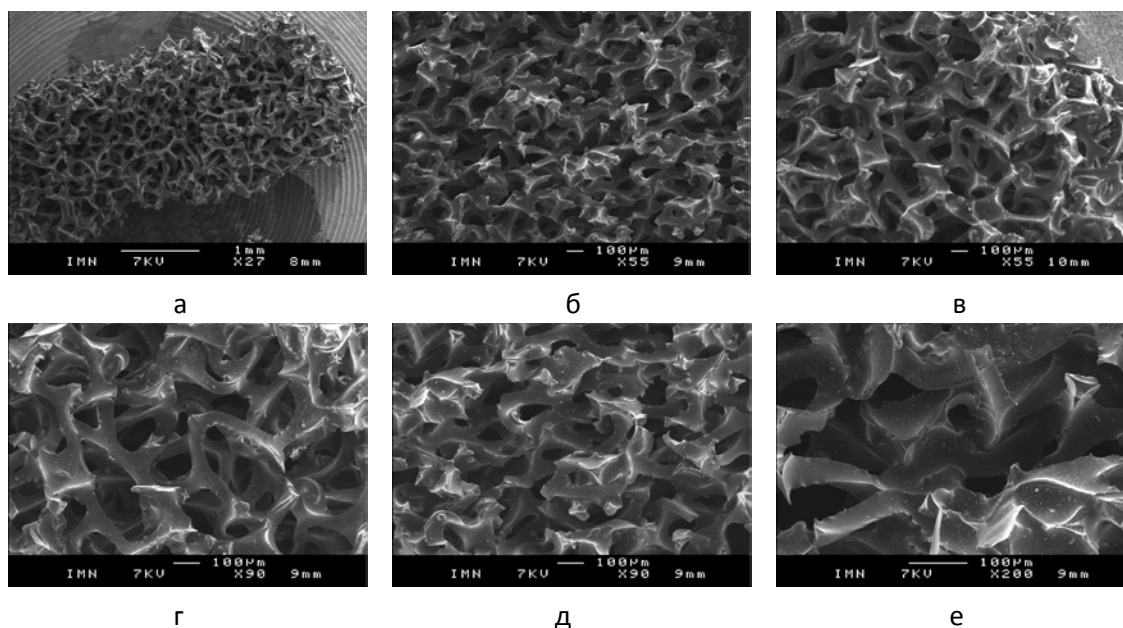
Таблица 4

Съдържание на лимонена киселина, g/l	SSA-BET, m ² /g
2	28.41 ± 0.09197 m ² /g
4	31 ± 0.1006 m ² /g
6	30.35 ± 0.07483 m ² /g

1.2. Изследване на морфология и структура с електронна микроскопия

а) СЕМ/ТЕМ изследвания на С-пяна

СЕМ снимките на С-пяна (търговски продукт) при различно увеличение са представени на фиг. 13. Вижда се, че С-пяна се характеризира с пори, които са свързани.



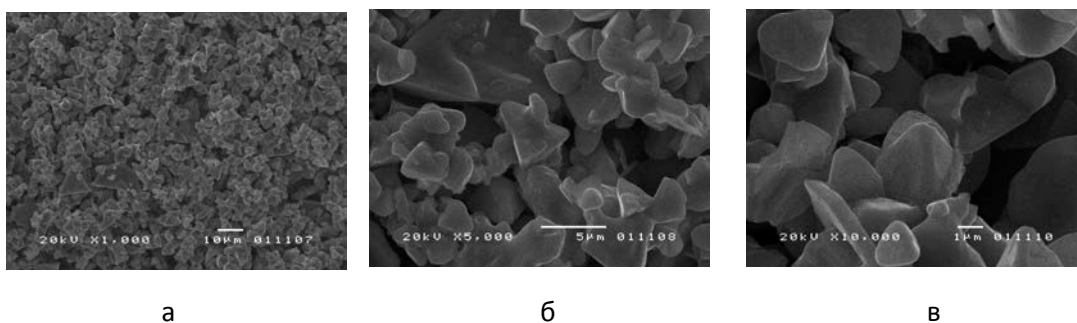
Фиг. 13. СЕМ микроснимки на С-пяна (търговски продукт) при различно увеличение:
а – x 27; б, в – x 55; г, д – x 90; е – x 200

СЕМ снимките показват наличие на отворени пори с микронен размер, равномерно разположени по повърхността на С-пяна (фиг. 13). Порите, образувани между въглеродните зърна, са с неправилна форма и са произволно разпределени в обема на пяната.

Отворените на повърхността пори позволяват модифициране на С-пяна чрез импрегниране с различни разтвори, при което се създават подходящи зародишо-образуващи центрове за синтез на метални и интерметални (Cu, Cu-Sn) наноразмерни частици. Тази предварителна омокряща процедура на С-пяна е важна за формирането на наноразмерни частици.

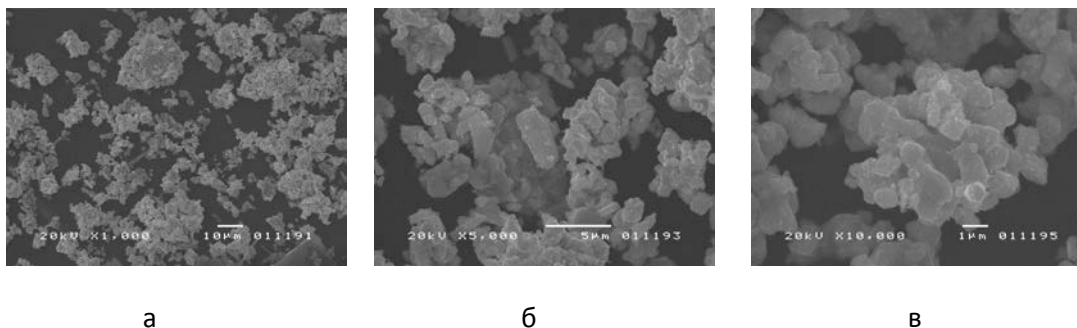
б) СЕМ изследвания на синтезираните наноразмерни частици

На фиг. 14 са показани СЕМ снимки на Cu наноразмерни частици при различно увеличение. На снимките се виждат ясно очертани частици с тетраедрична форма.



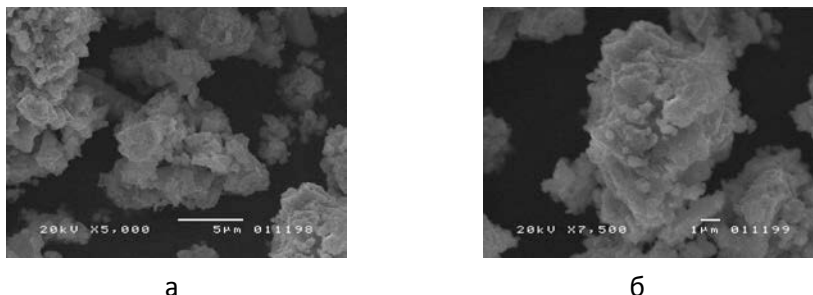
Фиг. 14. СЕМ снимки на Cu частици при различно увеличение. а-х1000, б- х5000, в-х10000

Фиг. 15 представлява СЕМ снимки на Sn наноразмерни частици при различно увеличение. СЕМ снимките на Sn наноразмерни частици показват, че те са с неправилна форма и проявяват склонност към агрегиране.



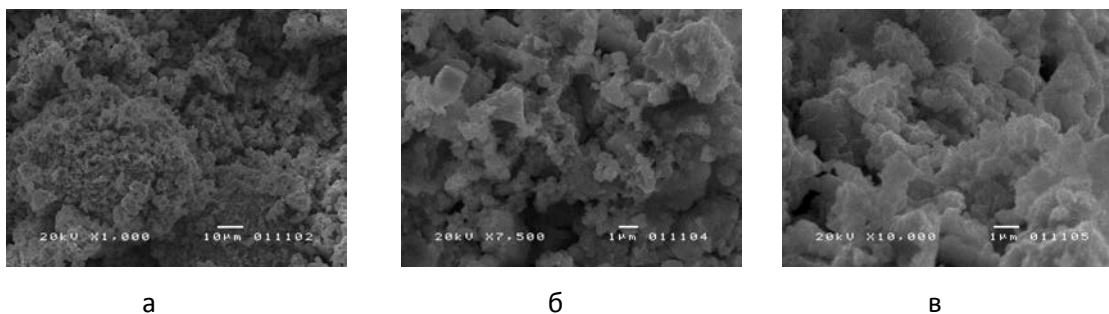
Фиг. 15. СЕМ снимки на Sn частици при различно увеличение. а-х1000, б- х5000, в-х10000

На фиг. 16 са дадени СЕМ снимки на Cu-Sn наноразмерни частици при отношение Cu:Sn=60:40 при различно увеличение.



Фиг. 16. СЕМ изображения на Cu-Sn частици при различно увеличение, масово отношение Cu:Sn=60:40; а-х 5000, б-х 7500

На фиг. 17 са представени СЕМ изображенията на Cu-Sn наноразмерни частици, получени при отношение на Cu:Sn = 50:50 при различно увеличение.



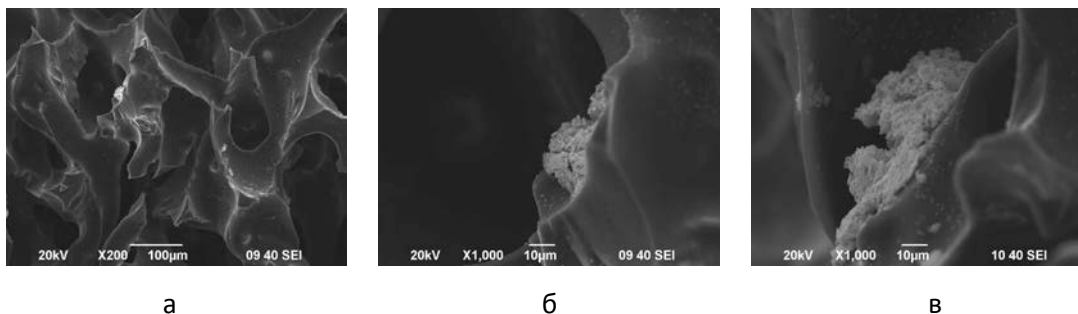
Фиг.17. СЕМ изображения на Cu-Sn частици при различно увеличение и масово отношение Cu:Sn=50:50; а-х 1000, б-х7500, в-х 10000

На СЕМ снимките на Cu-Sn наноразмерни частици, независимо от масовото отношение на Cu:Sn (60:40, 50:50), се наблюдават частици с правилна (тетраедрична) и неправилна форма, включително и агрегирани частици.

Наблюдава се тенденция към агрегиране на частиците. Агрегирането на частиците би могло да се дължи на силно изразената повърхностна активност в резултат на ненаситената им повърхност, което е типично за наноразмерното състояние.

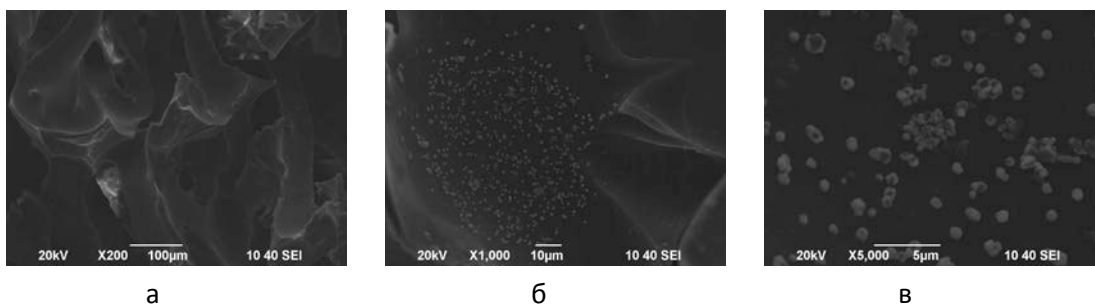
в) СЕМ изследвания на композит тип С-пена/наноразмерни частици

СЕМ микроснимки на Cu наноразмерни частици, синтезирани чрез "Template" техника на базата на 0,5M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ воден разтвор



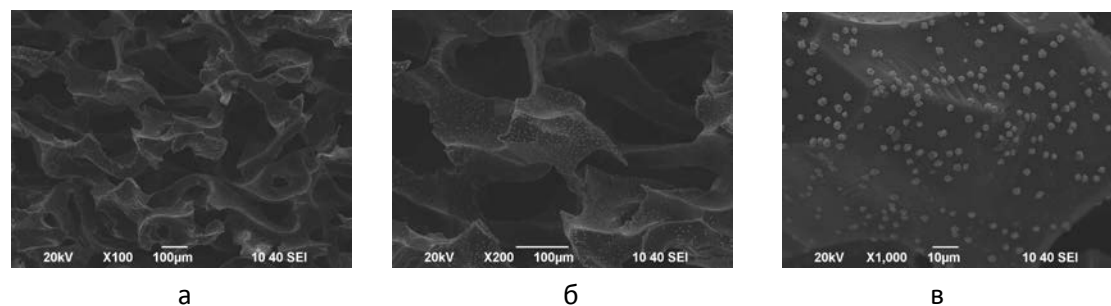
Фиг. 18. СЕМ снии на Cu частици при различно увеличение. а-х200, б- х1000, в-х1000

СЕМ микроснимки на Cu наноразмерни частици, синтезирани чрез "Template" техника базата на 1,0M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ воден разтвор



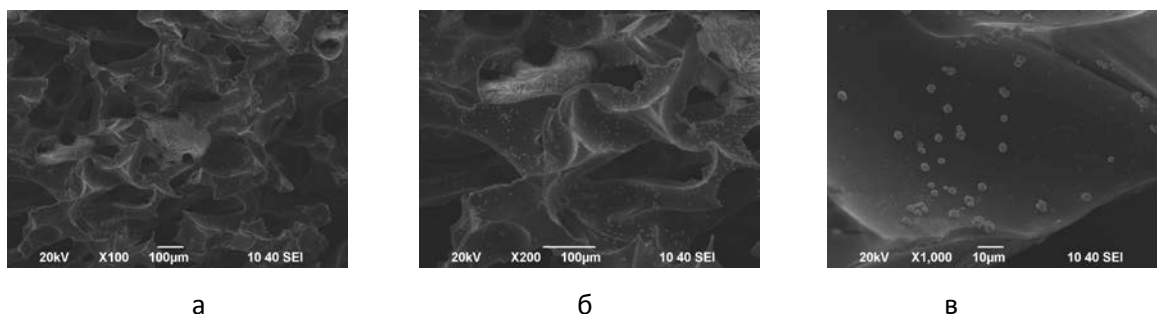
Фиг. 19. СЕМ изображения на С-пена с Cu-частици при различни увеличения; а-х200, б- х1000, в-х5000

СЕМ микроснимки на Cu наноразмерни частици, синтезирани чрез "Template" техника на базата на 1,5M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ воден разтвор



Фиг. 20. СЕМ изображения на С-пена с Cu-частици при различни увеличения; а-х200, б- х1000, в-х5000

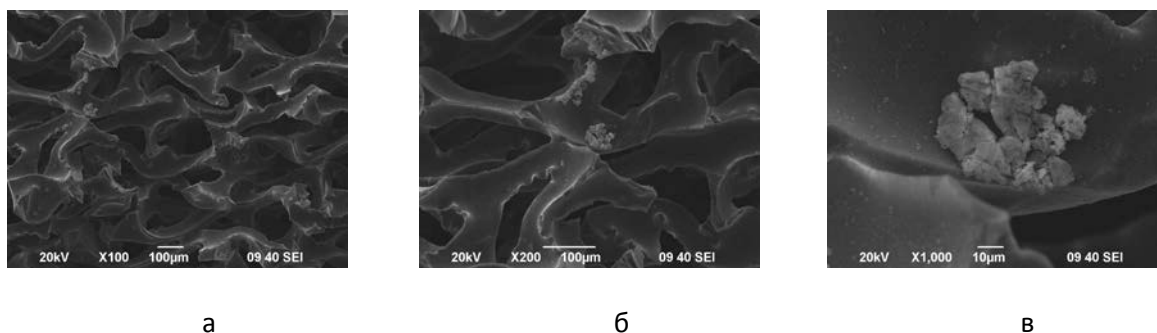
СЕМ микроснимки на Си наноразмерни частици, синтезирани чрез “Template” техника на базата на 2,0М $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ воден разтвор



а б в
Фиг. 21. СЕМ изображения на С-пяна с Си-частици при различни увеличения; а-х100, б- х200, в-х1000

Въз основа на проведения СЕМ анализ и направените микроснимки е установено, че Си наноразмерни частици са синтезирани в порите на С-пяна, както и по повърхността на техните стени. Получени са частици с приблизително еднакъв размер. Наблюдават се участъци, в които Си наноразмерни частици са агрегирани, но преобладават добре оформени частици с хексагонална форма. Тази форма е указание за кристална структура на Си наноразмерни частици.

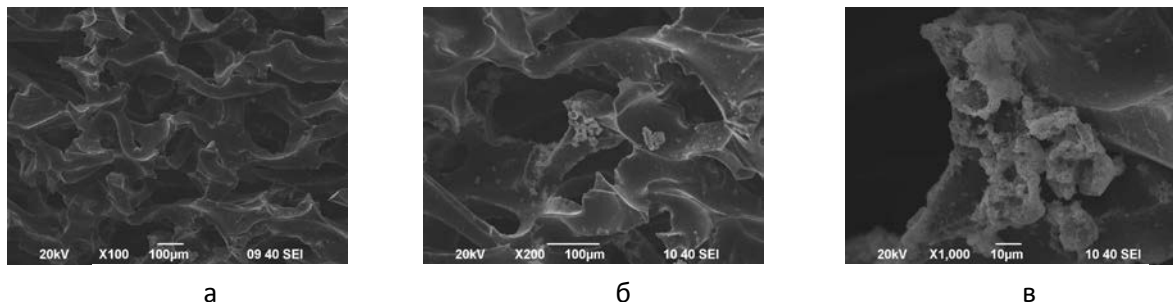
СЕМ микроснимки на Си-Sn наноразмерни частици, синтезирани чрез “Template” техника на базата на смеси от разтвори на 0,5М $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,5М $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при масово съотношение Си: Sn=40:60



а б в
Фиг. 22. СЕМ изображения на С-пяна с Си-Sn частици при различни увеличения; а-х100, б- х200, в-х1000

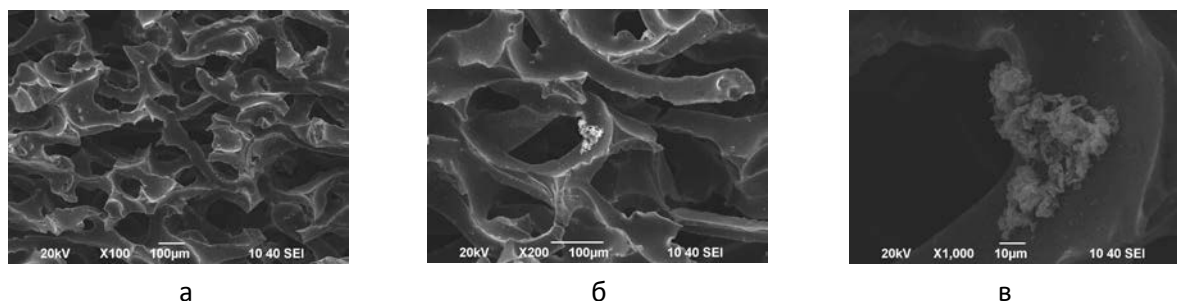
На СЕМ микроснимките се наблюдават интерметални Си-Sn наноразмерни частици, които са агрегирани.

СЕМ микроснимки на Cu-Sn наноразмерни частици, синтезирани чрез “Template” техника на базата на смеси от разтвори на 1,0M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1,0M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при масово съотношение Cu: Sn=40:60



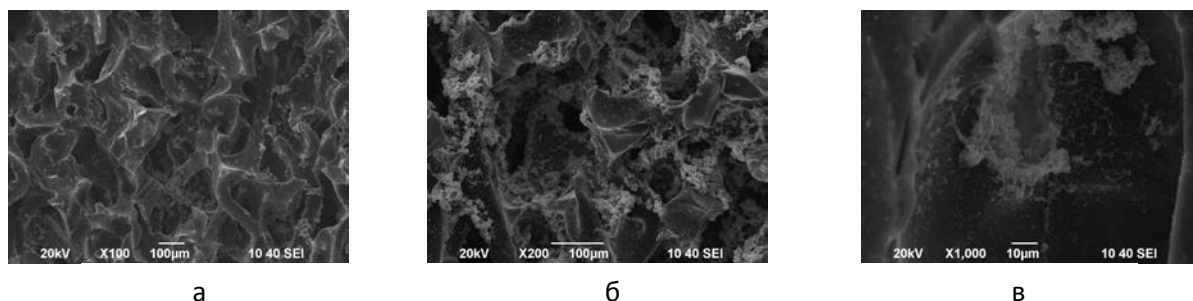
а б в
Фиг. 23. СЕМ изображения на С-пяна с Cu-Sn частици при различни увеличения;
а-х100, б- х200, в-х1000

СЕМ микроснимки на Cu-Sn наноразмерни частици, синтезирани чрез “Template” техника на базата на смеси от разтвори на 1,5M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1,5M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при масово съотношение Cu: Sn=40:60



а б в
Фиг. 24. СЕМ изображения на С-пяна с Cu-Sn частици при различни увеличения;
а-х100, б- х200, в-х1000

СЕМ микроснимки на Cu-Sn наноразмерни частици, синтезирани чрез “Template” техника на базата на смеси от разтвори на 2,0M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2,0M $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при масово съотношение Cu: Sn=40:60

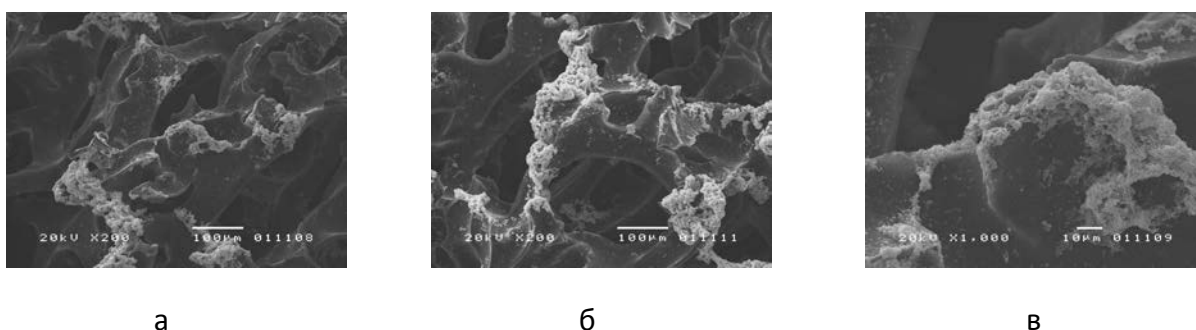


а б в
Фиг. 25. СЕМ изображения на С-пяна с Cu-Sn частици при различни увеличения;
а-х100, б- х200, в-х1000

Въз основа на СЕМ снимките и в случай на Cu-Sn частици би могло да се каже, че се наблюдава равномерно запълване на порите с частици. Интерметални частици са отложени както в дълбочина на порите, така и по повърхността на техните стени. Наблюдават се също и агрегирани частици.

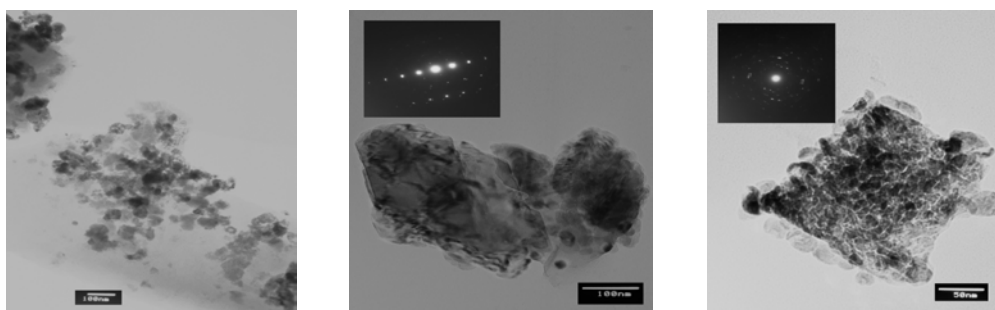
Фиг. 26 представлява СЕМ снимки на С-пяна, импрегнирана предварително с 0.2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разтвор, след което е потопена в редукционния разтвор. В този случай е осъществен “template” синтез на Cu наноразмерни частици.

От СЕМ микроснимките на модифицираната с медни разтвори С-пяна се вижда, че са получени Cu наноразмерни частици както на повърхността на С-пяна, така и в нейните пори. Наблюдават се агрегирани Cu частици

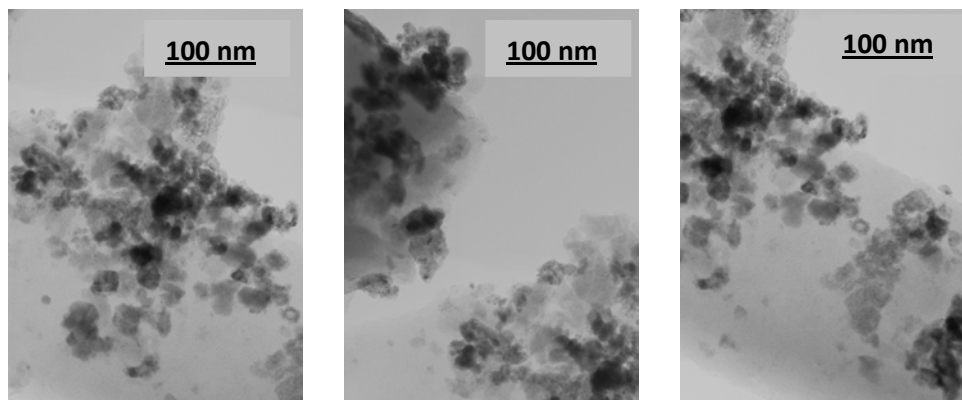


Фиг. 26. СЕМ микроснимка на С-пяна, импрегнирана с 0.2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и отложени Cu наноразмерни частици, увеличение: а- x200, б-х200 в-х1000

Фиг. 27 и 28 представляват ТЕМ изображения на С-пяна с отложени в нейните пори Cu наноразмерни частици заедно с техните електронограми, посочени в горния ляв ъгъл на снимката (фиг. 27, б, в). С-пяна е модифицирана чрез предварително импрегниране с 0.2M $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разтвор, след което е реализиран “template” синтез на Cu наноразмерни частици в порите на С-пяна. Cu наноразмерни частици са монодисперсни, както се вижда от ТЕМ изображенията, и имат сферична форма с размер 10-20 nm. От електронограмите следва, че Cu наноразмерни частици са монокристални. Светлополните ТЕМ изображения показват, че порите са плътно подредени, приблизително сферични и свързани.

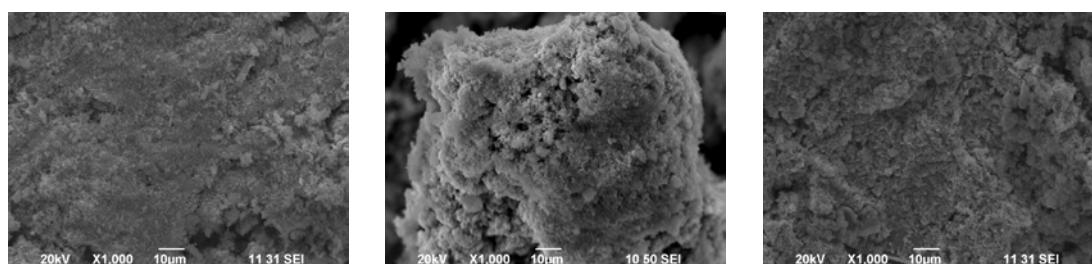


Фиг. 27. ТЕМ микроизображение на С-пяна със синтезирани в порите ѝ Cu наноразмерни частици при различно увеличение



Фиг. 28. TEM микроизображение на С-пяна със синтезирани в порите ѝ Cu наноразмерни частици, мащаб: 10nm= 100 nm

На фиг. 29 са показани СЕМ изображения (при увеличение x 1000) на Cu-Sn частици, получени при отношение Cu:Sn = 40:60; 30:70 и 20:80. Не се забелязва особено различие в морфологията на получените частици. Тези проби се различават по отношение на фазов състав (фиг. 31) и елементен състав (Табл.5-7).

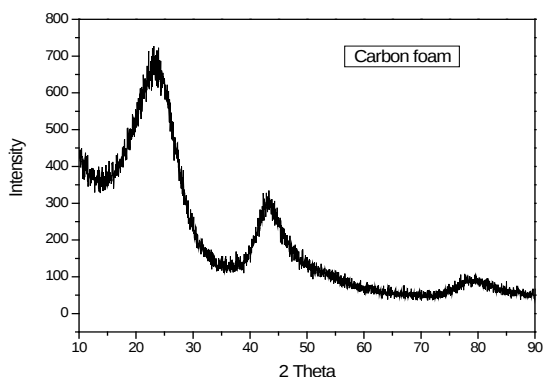


Фиг. 29. СЕМ изображения на Cu-Sn частици, получени при отношение Cu:Sn=40:60 при различни увеличения

1.3. Определяне на фазовия състав с рентгено-дифракционен анализ

а) XRD анализ на С-пяна

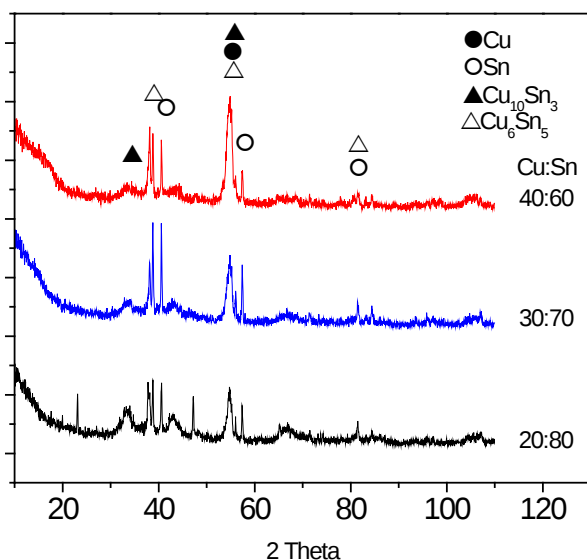
Фиг. 30 показва XRD спектър на С-пяна. Пиковите при $2\theta = 23^\circ$, 43° и 80° съответстват на малки кристалирни зърна от графит. Този XRD спектър показва много добро съвпадение с литературните данни [11].



Фиг. 30. XRD спектър на С-пяна (търговски продукт)

б) XRD анализ на Cu, Sn и Cu-Sn наноразмерни частици

На фиг. 31 са сравнени XRD спектрите на изследваните Cu-Sn наноразмерни частици, получени при различно масово отношение на Cu:Sn. Експериментирани са три различни масови отношения Cu:Sn = 20:80; 30:70 и 40:60.



Фиг. 31. XRD спектри на Cu-Sn частици, получени при различно масово отношение Cu:Sn

Независимо от отношението на Cu:Sn в изходните разтвори, при частиците е установено наличието на следните фази: Cu, Sn, Cu₁₀Sn₃, Cu₆Sn₅.

Методиката на работа и избраните по-горе масови отношения са подходящи за синтез на Cu₆Sn₅ фазата, която по литературни данни е важна за добри електрохимични параметри на композитните материали като електроди.

От спектрите се вижда, че пиковите, съответстващи на Cu₆Sn₅ фазата, са по-силно изразени при масово отношение Cu:Sn = 40:60, в сравнение с другите отношения Cu:Sn и най-вече при отношение Cu:Sn = 20:80. От тук следва, че най-подходящо масово отношение за формиране на Cu₆Sn₅ е Cu:Sn = 40:60.

1.4. Определяне на повърхностния елементен състав с енергийна дисперсионна спектроскопия (EDS)

В таблици 5 - 7 са дадени резултатите от елементния анализ за съдържанието на мед, калай и кислород (колони 2). В колони 3 е игнорирано съдържанието на кислорода, за да се провери доколко е запазено зададеното отношение на Cu:Sn в синтезираните частици.

Резултати от елементния анализ на наноразмерни Cu-Sn частици, получени при масово отношение Cu : Sn=40:60

Таблица 5

Елемент	Съдържание на елементите, мас. %	
1	2	3
Cu (K – линия)	32.36	37.51
Sn (L – линия)	52.85	62.49
O (K – линия)	14.79	/

Резултатите в Табл.5, колона 3, доказват, че зададеното отношение Cu:Sn=40:60 в синтезираните Cu:Sn наночастици е приблизително запазено - Cu : Sn $\approx$ 38:62.

Резултати от елементния анализ на наноразмерни Cu-Sn частици, получени при масово отношение Cu : Sn=30:70

Таблица 6

Елемент	Съдържание на елементите, мас. %	
1	2	3
Cu (K – линия)	21.61	27.24
Sn (L – линия)	56.24	72.76
O (K – линия)	22.15	/

Резултатите в Табл. 6, колона 3, доказват, че зададеното отношение Cu:Sn=30:70 в синтезираните Cu:Sn наночастици също е приблизително запазено - Cu : Sn $\approx$ 28:73.

Резултати от елементния анализ на наноразмерни Cu-Sn частици, получени при масово отношение Cu : Sn=20:80

Таблица 7

Елемент	Съдържание на елементите, мас. %	
1	2	3
Cu (K – линия)	10.98	14.46
Sn (L – линия)	63.28	85.54
O (K – линия)	25.73	/

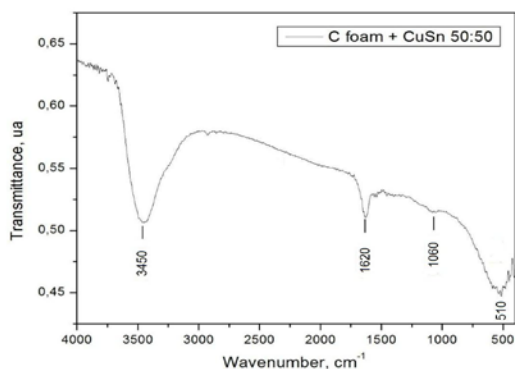
Резултатите в Табл. 7, колона 3, доказват, че зададеното отношение Cu:Sn=20:80 в синтезираните Cu:Sn наночастици е Cu : Sn $\approx$ 15:85.

1.5. Изследване на състоянието на повърхността с инфрачервена спектроскопия (FT-IR)

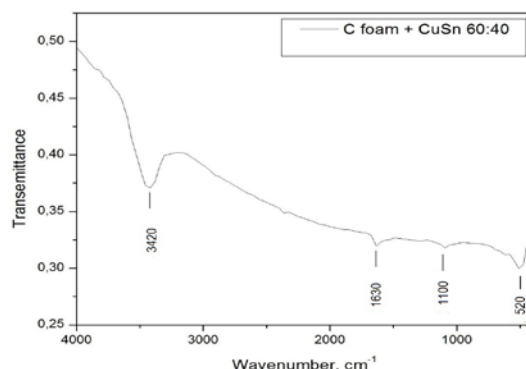
ИЧ спектри на Cu-Sn наноразмерни частици, синтезирани с “template” техника с носител въглеродна пяна при масово отношение на Cu:Sn = 50:50 и 60:40

Фиг. 32 и фиг. 33 демонстрират ИЧ спектрите на Cu-Sn наноразмерни частици, получени в порите на С-пяна при две масови отношения Cu:Sn, съответно 50:50 и 60:40. Независимо от отношението Cu:Sn, спектрите са идентични по вид и интензивност на характеристикните ивици на поглъщане. Наблюдава се слабо отместване на ивиците. При масово отношение Cu:Sn = 50:50 (фиг. 32) максимумът на абсорбционната ивица, характерна за валентни трептения на О - Н връзки в H₂O молекули, се регистрира при 3450 cm⁻¹, докато при отношение Cu:Sn = 60:40 (фиг. 33) тази ивица се наблюдава при честота 3420 cm⁻¹. В ИЧ спектъра на частиците, получени при отношение Cu:Sn = 50:50 (фиг. 32), слабо интензивната ивица с максимум при 1620 cm⁻¹ се дължи на деформационни трептения на О - Н връзки в ОН групи. При отношение Cu:Sn=60:40 (фиг. 33) тази ивица е по-слабо изразена и е отместена към по-високо вълново число (1630 cm⁻¹) в сравнение със същата ивица при отношение Cu:Sn=50:50. По-слабата интензивност на ивицата при 1630 cm⁻¹ (фиг. 33) би могла да се дължи на по-малко количество ОН групи. Отместване се регистрира и за ивицата при 1060 cm⁻¹ (фиг. 32), дължаща се на антисиметрични валентни трептения в В-О връзки в ВО₄ групи [10] – в спектъра, показан на фиг. 32, тя е отместена към по-високо вълново число - 1100 cm⁻¹. Максимумът на ивицата при 510 cm⁻¹ в ИЧ спектъра, показан на фиг. 32, характерна за трептения на Cu - О и Sn - О връзки в смесени оксиди, в ИЧ спектъра на фиг. 33 също е отместен към по-високо вълново число-520 cm⁻¹. Това отместване на ивиците към по-високи вълнови числа при отношението Cu:Sn = 60:40 е типично за създаване на по-къси и по-здрави връзки – например създаване на В - О връзки в ВО₃ групи [10]. Би могло да се каже, че отместването на ивиците в спектъра на Cu-Sn наноразмерни частици, получени в порите на С-пяна при отношение Cu:Sn = 60:40 (фиг. 33) към по-високи вълнови числа вероятно е резултат от образуване на по-малко количество ВО₄ групи, на повърхността на частиците, характеризиращи се с по-дълги и по-слаби В-О връзки.

На спектрите, представени на фиг. 32 и фиг. 33, не се регистрират абсорбционни ивици, характеризиращи трептения на С-С връзки.



Фиг. 32. ИЧ спектър на Cu-Sn наноразмерни частици, получени в порите на С-пяна при масово отношение Cu:Sn = 50:50



Фиг. 33. ИЧ спектър на Cu-Sn наноразмерни частици, получени в порите на С-пяна при масово отношение Cu:Sn = 60:40

Изводи

В резултат на реализирания чрез борхидриден редукционен метод синтез на Cu, Cu-Sn наноразмерни частици в порите на С-Пяна, представляващ т.нар. “template” синтез, са получени in-situ порести нанокомпозиции с С-матрица.

Матрицата от порест въглерод е стуркурен тип графит и се характеризира с наличие на отворени пори с неправилна форма, хомогенно разположени по повърхността и хаотично свързани в обема. Морфологията и структурата на С-пяна позволяват тя да бъде модифицирана чрез предварително омокряне с изходните реакционни разтвори със съответна концентрация. При импрегнирането на С-пяна се създават центрове на зародишообразуване, което благоприятства зараждането и получаването на частици в нейните пори. Порестата структура на С-пяна, използвана като носител при “template” синтеза, е определяща за морфологията на получаваните частици.

Синтезираните с “template” техника Cu и Cu-Sn в порите на С-пяна се характеризират със сферична форма и размер от порядъка на 10-60 nm и имат изразена кристална структура. Cu наночастици са монокристални. Cu-Sn наноразмерни частици проявяват тенденция към агрегиране поради малкия размер.

Зададеното в изходните реакционни разтвори отношение Cu:Sn е определящо за фазообразуването. За формиране на Cu_6Sn_5 фаза, която според литературните данни проявява по-добро електрохимично поведение, по-подходящо отношение е Cu:Sn=40:60.

Проведеният EDS анализ доказва възпроизводимост на зададеното в изходните разтвори масово отношение Cu:Sn в синтезираните Cu-Sn наноразмерни частици.

Чрез ИЧ спектроскопския анализ (FTIR) е доказан ефект на свиване, типичен за наноразмерното състояние, като отместване на ивиците на поглъщане към по-високи вълнови числа, което е резултат от трепене на създадени по-къси и по-здрави В-О връзки в VO_3 групи по повърхността на наноразмерните частици.

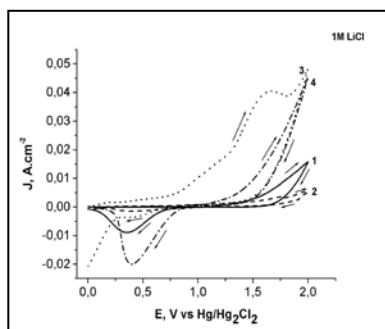
2. Електрохимично охарактеризиране на моделни електроди на базата на получени порести наноконтропозитни материали с циклична волтаперометрия

2.1. Снемане на волтамограми върху порести композитни материали като аноди в електролити на 1M LiCl и 1M KOH

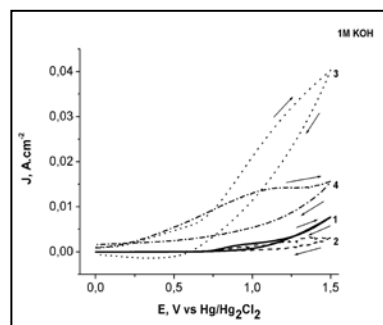
Електродните процеси са изследвани чрез метода на цикличната волтаперометрия (CVA). Снемането на волтамограми върху синтезираните порестите композитни материали бе извършено с Gamry Апаратура - галваностат-потенциостат за провеждане на електрохимични изследвания в триелектродна клетка на Dr. Bob's с обем 100 cm³ при стайна температура без разбъркване на електролита.

Работните електроди са с площ от 1 до 2 cm². В този случай за работен електрод на базата на композит тип въглеродна пясна/наноразмерни частици тази площ е само геометрична, а не реална, поради силно развитата повърхност. Противоелектродът (с площ ~2 cm²) е изработен от платина. Използван е каломелов сравнителен електрод (Hg/Hg₂Cl₂), чийто потенциал спрямо нормален водороден електрод е $E_{SCE} = 0,244$ V.

Проведеното електрохимично охарактеризиране на получените композитни материали като аноди в клетката на Dr. Bob's във воден разтвор на 1M LiCl е с цел да се създадат моделни условия във воден електролит на 1M LiCl с концентрация на Li¹⁺, еквивалентна на тази в Li-йонна батерия, в която се използва неводен 1M LiPF₆. Снети са циклични волтаперометрични (CVA) криви при стайна температурата и скорост на сканиране на потенциала 10 mVs⁻¹ при нарастване на потенциала от 0.0 до 2.0 V. Снетите волтамограми (CVA криви) върху изследваните образци, представляващи С-пясна и композити на нейна основа с Cu, Sn и Cu-Sn наноразмерни частици, са показани на фиг. 34-35.



Фиг.34. Циклични волтамограми в 1M LiCl: 1-С-пясна, 2-С-пясна/Cu-Sn наноразмерни частици, 3-С-пясна/Cu наноразмерни частици, 4-С-пясна/Sn наноразмерни частици



Фиг. 26. Циклични волтамограми в 1M KOH върху: 1-С-пясна, 2-С-пясна/Cu-Sn наноразмерни частици, 3-С-пясна/Cu наноразмерни частици, 4-С-пясна/Sn наноразмерни частици

Фиг. 34 показва сметите криви, получени в разтвор на 1M LiCl. Крива 1 демонстрира резултатите, получени върху С-пяна. Окислителният процес започва при 1.2 V и при обратно сканиране се забелязва катоден пик (отрицателен ток) при около 300 mV. Този процес е свързан с някои химични изменения на хлорида или оксидите, образувани при сканирането на потенциала от 0 до 2 V. Поведението върху покритата с Cu-Sn наноразмерни частици С-пяна показва потискане на споменатите по-горе процеси. Образецът с отложени Cu наноразмерни частици (крива 3) показва агресивен процес на окисление, както същият би могъл да се открие и в случай само на Sn наноразмерни частици (крива 4). При кривите, получени в KOH (фиг. 35), би могло да се забележи, че основната разлика е отсъствието на катоден пик. Очевидно е, че това, което се случва, се дължи на редукция на пасивиращи слоеве, образувани по време на окислителния процес в разтвора на KOH. Може да се направи заключение, че реакционната скорост на окислителните процеси е по-малка в случай на образец с Cu-Sn наноразмерни частици.

2.2. Снемане на зардно-разрядни криви на получени нанокмползитни материали тип С-пяна/Cu-Sn наноразмерни частици като аноди в Li-йонни батерии

Високо енергийните литиево-йонни батерии се нуждаят от анодни материали със значително по-висок специфичен капацитет от този на графита, което налага разработването на нови технологии за оптимизиране на съществуващите и конвенционално използваните въглеродни материали [12].

Основният проблем при използването на въглеродни материали се отнася до високия необратим капацитет при първи цикъл, дължащ се на необратимата литиева абсорбция в електродната структурата, както и на формирането на защитен твърд електролитен граничен филм (solid electrolyte interface - SEI) върху повърхността на електрода.

Това изисква допълнително количество литий в клетката, което може да се достави от положителния електрод, което налага внасянето на допълнително количество активен материал.

Друг проблем на въглеродните електроди е относително ниският гравиметричен капацитет от 372 Ah.kg^{-1} , както и фактът, че крайният потенциал на внедряване на лития е близък до този на отлагането му.

Напоследък привличат внимание някои дву- или трикомпонентни литиеви сплави, интерметални съединения и калаено-оксидни стъкла. В литературата има данни, че се използва калай, тъй като може да образува сплав $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ с теоретичен капацитет от 990 Ah.kg^{-1} [13]. Но основен недостатък на калая и калаените сплави е обемното разширение

по време на процеса на интеркалация с литий, което води до микроструктуриране, загуба на контакт между частиците и влошаване на механичната стабилност на електрода [14].

Основните стратегии за преодоляване на проблемите на анодите на базата на сплави са свързани с контрола на морфологията на активния материал и получаването на многофазни композити. Намаляването на размера на частиците на активния материал в повечето случаи води до по-малки обемни изменения при циклиране. Независимо че относителните обеми се запазват при наноразмерните и едрозърнестите материали, абсолютните обемни изменения са различни. Получаването на многофазни композити е свързано с подобряване на цикличността. Отделните фази обикновено реагират една след друга при различни потенциали, като нереагиращите фази могат да „буферират“ обемните изменения на реагиращата фаза.

През последните години усилията на много изследователи и производители са насочени към създаване на въглеродно-базирани метални композитни материали, които реално могат да решат проблемите на конвенционалните аноди (графити или сплави), комбинирайки уникалните свойства на двата компонента, като по този начин се реализира високоенергийна матрица със стабилни електрохимични параметри.

При използване на композити тип въглерод-калай, въглеродната (C) матрица действа като място за съхранение на литий и в същото време възпрепятства обемното разширение на метала. В случая се съчетава високият капацитет за съхранение на литий чрез калая със стабилността и еластичността при циклиране на въглеродната матрица [15].

Цикличността на композитния материал може да се подобри чрез отлагане на допълнително медно покритие, тъй като медта играе ролята на неактивна матрица, която оказва смекчаващо влияние на обемните изменения [16].

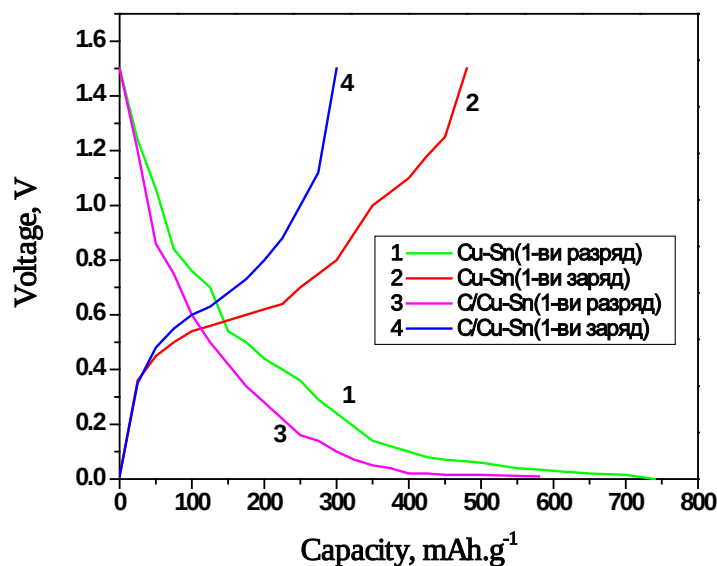
Като C-матрица могат да се използват различни въглеродни материали: натурални и синтетични графити, твърд въглерод, чист въглерод и други. Типа на C-матрицата чрез морфологията и специфичната си повърхност оказва влияние върху електрохимичните характеристики на активния материал.

За електрохимичното изследване в дисертационната работа е подготвен композитен материал, представляващ матрица от C-пена, покрита с нанокристална сплав от Cu-Sn. Съдържанието на сплавта спрямо въглеродната матрица е 20%.

Изпитваните електроди са получени чрез смесване на 85% активен материал с 15% тefлонизирани ацетиленови сажди (TAB-2). Получената маса е пресована върху медно фолио с диаметър 15 mm при налягане 981 MPa. За отрицателен електрод е използвано литиево фолио. Електролитът представлява смес от 1M LiPF₆, етилен карбонат (ЕК) и диетилкарбонат ДЕК в отношение 1:1. Съдържанието на вода в електролита е под 30 ppm. Сглобяването на клетката е извършено в аргонова среда в сух бокс. Циклирането на клетките е проведено при стайна температура в интервал на напрежение 0,01-1,5V

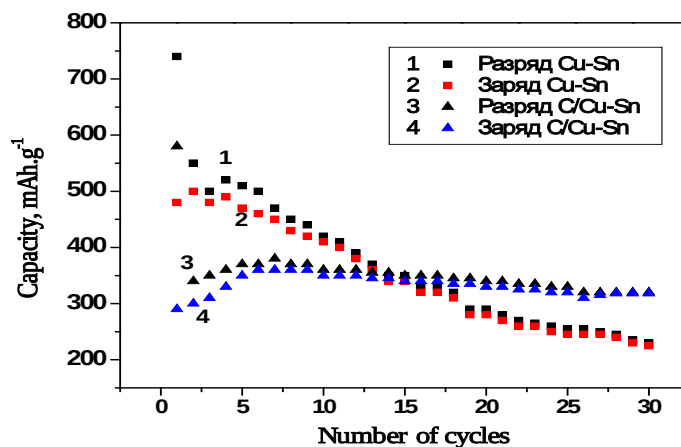
спрямо Li^+/Li при плътност на тока $0,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Електрохимичното поведение на сплавта и композитите е изследвано в триелектродната клетка в лабораторна циклираща система BA500 Series Battery Analyzer с компютърен контрол.

Началните разрядно-зарядни криви на двете проби (Cu-Sn и C/Cu-Sn) са представени на фиг. 36. По-висок начален разрядно-заряден капацитет има сплавта Cu_6Sn_5 ($740 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ - крива 1 и $480 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ - крива 2 съответно), а по-нисък - композитът C- Cu_6Sn_5 ($580 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (крива 3) и $290 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (крива 4), съответно.



Фиг. 36. Начални разрядно-зарядни криви на Cu-Sn и C/Cu-Sn електроди

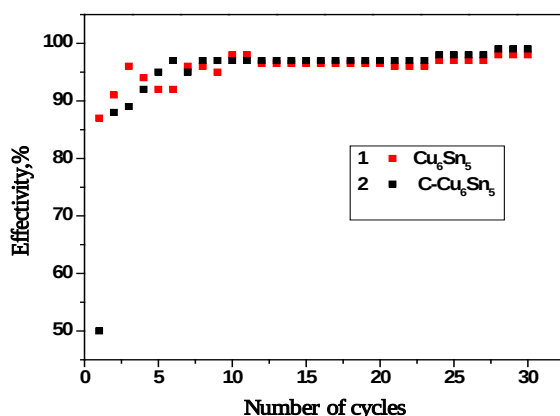
На фиг. 37 е показана зависимостта на капацитета от броя цикли, т.е. цикличност. Капацитетът на 30 цикъл е по-висок за композита C- Cu_6Sn_5 - $322 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, докато за Cu_6Sn_5 той е $230 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (фиг.37).



Фиг. 37. Цикличност на Cu-Sn и C/Cu-Sn електроди

Различното електрохимично поведение на двете проби се дължи на различния фазов състав и микроструктура. При първата проба (Cu-Sn наноразмерни частици) в процеса на първоначалното литиране се създават условия за разпрашаване на активния материал и загуба на контакт между отделните частици, което води до загуба на капацитет. По-високият обратим разряден капацитет на втората проба (композита) се дължи на формиране на стабилна микроструктура на активния материал (Cu-Sn) с участието на неактивната въглеродна пясна, която предотвратява разпрашаването на материала в процеса на циклиране и минимизира загубите на контакт между частиците.

Зависимостта на ефективността от броя на циклите за двата електрода е представена на фиг. 38. Началната ефективност на електродите, базирани на сплавта Cu-Sn, е 87%, а на електродите, базирани на композита C/Cu-Sn, е 50%. По време на циклиране ефективността нараства до 98% за сплавта и до 99% за композита.



Фиг. 38. Зависимост на ефективността от броя на циклите за Cu-Sn и C/Cu-Sn електроди

При отлагане на Cu₆Sn₅ сплав върху С-пясна се подобрява цикличността на сплавта с 40% на 30 цикъл. Подборът на подходяща въглеродна пясна и оптимизиране на условията на отлагане на сплавта Cu₆Sn₅ би довело до съществено подобряване на електрохимичното ѝ поведение. Полученият композит е потенциален аноден материал, алтернатива на графита в литиево-йонни акумулатори.

2.3. Снемане на зардно-разрядни криви на нанокompозитни материали с въглеродо-базирани матрици и Cu-Sn наноразмерни частици като аноди в Li-йонни батерии

Целта на изследването е да се установи влиянието на типа на въглеродната матрица върху електрохимичното поведение на тези въглеродно-базирани композити с интерметални Cu-Sn наночастици. Във връзка с това са изготвени и

електрохимично изследвани композитни материали, представляващи матрица от графит, въглероден прах (С-прах) и С-пяна, покрити с нанокристална Cu-Sn сплав.

За целите на електрохимичното изследване са подготвени три композитни материала, представляващи матрица съответно от графит, С-прах или С-пяна (търговски продукти), покрити с нанокристална Cu-Sn сплав. Съдържанието на сплавта спрямо С-матрица е 80%.

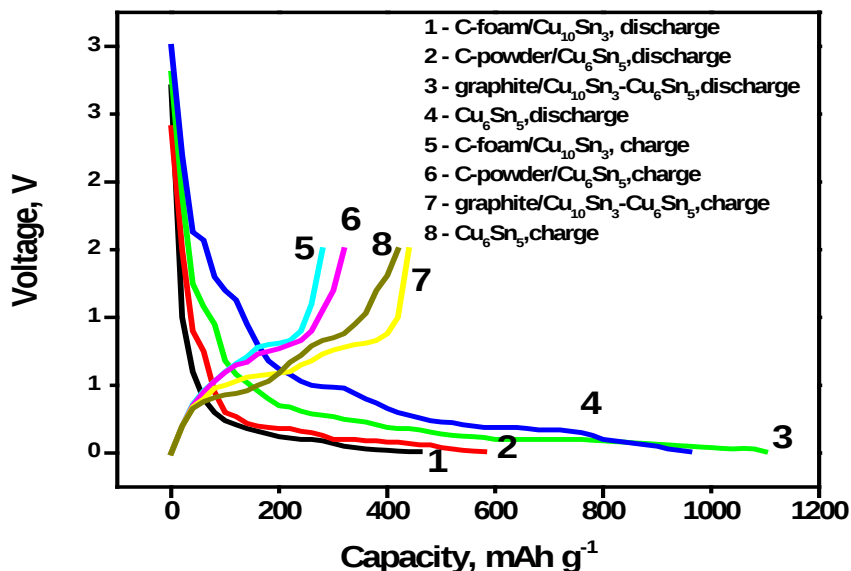
Cu-Sn наноразмерни частици са синтезирани чрез борхидридна редукция във водни разтвори на хлоридни соли при зададено масово отношение в изходната реакционна смес Cu:Sn=60:40, както също и чрез прилагане на “template” техника с използване на носител при същото отношение Cu:Sn. Като носител за “template” синтеза на Cu-Sn наноразмерни частици са използвани С-базираните материали С-пяна, С-прах и графит. Установено е, че използваният С-базиран носител и отношението Cu:Sn влияят различно върху морфологията, размера и фазовия състав на формираните Cu-Sn наноразмерни частици.

Електрохимичното поведение на сплавта и композитите е изследвано в същата триелектродна клетка в лабораторна циклираща система BA500.

Изпитваните електроди са получени чрез смесване на 50% активен материал с 50% тefлониризани ацетиленови сажди (ТАВ-2) по технологията, описана по-горе.

На фиг. 39 са сравнени началните разрядно/зарядни криви на композитите с С-базирана матрица и Cu-Sn сплав.

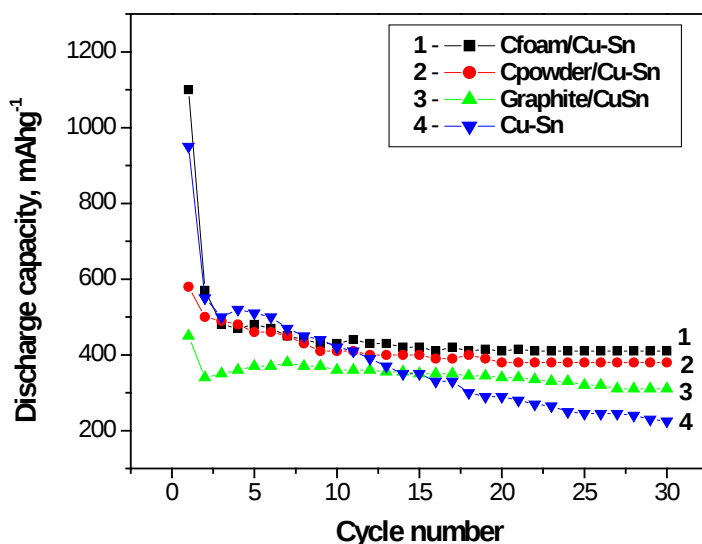
Най-висок начален разрядно-заряден капацитет има композитът графит- Cu_6Sn_5 (1100 mAh.g^{-1} и 460 mAh.g^{-1} съответно), а най-нисък - композитът въглеродна пена- Cu_6Sn_5 (580 mAh.g^{-1} и 290 mAh.g^{-1}).



Фиг. 39. Начални разрядно-зарядни криви на Li/ Cu_6Sn_5 и Li/въглерод- Cu_6Sn_5 / $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ клетки

На фиг. 40 са сравнени цикличните кривите, характеризиращи изменението на специфичния капацитет в зависимост от броя цикли, за изследваните електроди на базата на Cu_6Sn_5 сплав и Cu-Sn композити с матрица от графит, С-прах и С-пена.

Обратимият капацитет на 30 цикъл е най-висок за композита графит - Cu_6Sn_5 – той е 410 mAh.g^{-1} , докато за композита въглеродна пена- Cu_6Sn_5 той е 320 mAh.g^{-1} .



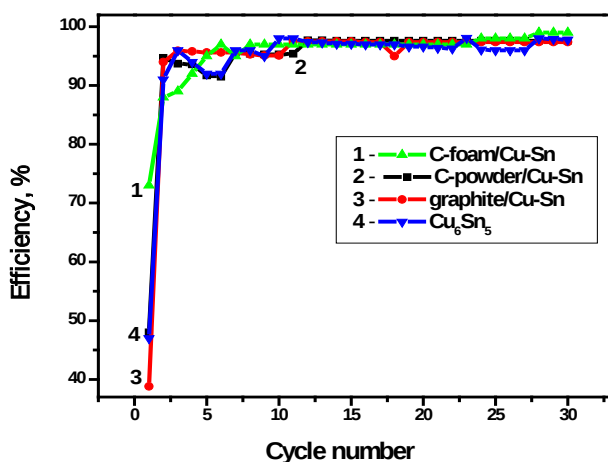
Фиг. 40. Цикличност на Cu_6Sn_5 и на композитни въглерод – Cu-Sn електроди.

Различното електрохимично поведение на електродите се дължи на различния им фазов състав и микроструктура. В процеса на първоначалното литиране в сплавта от Cu_6Sn_5 се създават условия за разпращаване на активния материал и загуба на контакт между отделните частици, което води до загуба на капацитет. По-високият обратим разряден капацитет на композитите се дължи на формиране на стабилна микроструктура на Cu_6Sn_5 с участието на въглеродния материал, която предотвратява разпращаването му в процеса на циклиране и минимизира загубите на контакт между частиците.

Всички електроди с изключение на графит/ Cu-Sn сплав (крива 3) проявяват висок обратим капацитет при първоначалния зарядно-разряден цикъл. Този висок обратим капацитет може да се обясни с присъствието на оксидни онечиствания и образуването на SEI слой. Най-добра циклична стабилност на 30 цикъл има композитът графит/ Cu-Sn сплав (410 mAh.g^{-1}). В този случай отложените калаени частици търпят по-малък механичен стрес при обемните изменения при литиране/делитиране и не губят контакт една с друга. Наличието на различни активни части в композита като Cu_6Sn_5 , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ облекчава обемното разширение и предотвратява разпадането на електрода, тъй като при дадено напрежение реагира само част от композита. В този случай нелитираната фаза играе ролята на буфер срещу обемното разширение на литираната фаза. Обратимият разряден

капацитет на 30-ти цикъл двата композита С-прах/Cu-Sn и въглеродна пяна/Cu-Sn са съответно 380 mAh.g^{-1} и 310 mAh.g^{-1} . Най-нисък обратим разряден капацитет от 220 mAh.g^{-1} на 30-ти цикъл има активният материал с Cu_6Sn_5 фаза. Кинетиката на внедряване и извличане на Li от анодния материал постепенно се забавя с броя на циклите, тъй като отложената сплав с Cu_6Sn_5 фаза става аморфна при циклиране за разлика от композитите тип С/Cu-Sn. В този случай само медното покритие е недостатъчно да смекчи влиянието на обемните изменения в процеса на циклиране.

На фиг. 41 са сравнени кривите на ефективността от броя цикли за изследваната сплав и нейните С-базирани електроди.



Фиг. 41. Зависимост на ефективността от броя на циклите за Cu_6Sn_5 сплав и въглеродно-базирани Cu-Sn електроди

Началната ефективност на електродите варира в границите от 38% за композита графит- $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_{10}\text{Sn}_5$ до 65% за сплавта Cu_6Sn_5 . По време на циклиране ефективността нараства до 98-99% за всички проби (фиг. 32).

Изводи

Резултатите от проведените изследвания показват, че при едни и същи условия на синтез електрохимичното поведение на получените С/Cu-Sn композити е тясно свързано с типа на въглеродната матрица.

При отлагане на Cu-Sn сплав върху различни въглерод-съдържащи материали цикличността на сплавта на 30-ти цикъл нараства от 220 mAh.g^{-1} до 310 mAh.g^{-1} (композит С-пяна/Cu-Sn); съответно до 380 mAh.g^{-1} (композит С-прах/Cu-Sn) и 410 mAh.g^{-1} (композит графит/Cu-Sn).

С най-висока ефективност на първи цикъл от 73% се характеризира композита С-пяна/Cu-Sn. Ефективността на композитите нараства до 98-99% след 5-цикъл.

С най-висок необратим разряден капацитет от 62% и ниска ефективност от 38% на първи цикъл, но с най-висок среден разряден капацитет се характеризира композитът

графит/Cu-Sn. Високият необратим капацитет може да се обясни с присъствие на оксидни онечиствания и образуване на SEI филм, а добрата цикличност - с наличието на различни активни части. Тяхното присъствие в композита облекчава обемното разширение и предотвратява разпадането на електрода, тъй като при дадено напрежение реагира само част от композита. В този случай нелитираната фаза играе ролята на буфер срещу обемното разширение на литираната фаза.

Подборът на подходяща въглеродна матрица при едни и същи условия на отлагане на сплавта Cu-Sn е определящ за подобряване на електрохимичното ѝ поведение. И трите получени композити са потенциални анодни материали, алтернатива на графита в литиево-йонните акумулатори.

ОСНОВНИ ИЗВОДИ

1. Синтезираният за изследванията в дисертационния труд AlN-прах в сравнение с AlN-прах на фирмата Aldrich се характеризира с по-голям размер на зърната (3-10 μm), респ. по-малка специфична повърхност (0.63 m^2/g) и по-високо съдържание на кислород (1.70 мас. %). Този микроразмерен прах от AlN задоволително би удовлетворил изискванията на електрониката за диелектрични подложки с висока плътност.

2. Създадени са нанокompозитни материали на базата на Co наноразмерен прах като матрица и AlN микроразмерен прах като пълнител. Това съчетаване на микро- с наноразмерни частици предопределя микропорестост и добри сорбционни свойства на получения композит за газопоглъщащ материал за вакуумната техника.

3. Чрез използване на "template" техника с C-съдържащи носители са синтезирани метални (Cu, Sn)/интерметални (Cu-Sn) наноразмерни частици по метода на борхидридната редукция с NaBH_4 във воден разтвор на съответните хлоридни соли при стайна температура и атмосферно налягане, при което директно (in situ) са получени нанокompозити тип въглеродна матрица/наноразмерни частици, за което в литературата няма данни.

4. С XRD анализ е потвърдено, че при отношение Cu:Sn=40:60 съгласно фазовата диаграма на двукomпонентната система Cu-Sn е образувана Cu_6Sn_5 фаза, която според литературни данни е определяща за добри електрохимични (капацитивни) свойства.

5. Проведените ИЧ спектроскопски изследвания на синтезираните наноразмерни частици и техните нанокompозити на базата на вида и мястото на регистрираните в ИЧ спектрите абсорбционни ивици дават информация за Al-N, Al-O, B-O химични връзки в различни атомни групи. Установените симетрични и антисиметрични валентни и деформационни трептения на различните химични връзки при съответните вълнови числа

потвърждават, че ИЧ спектроскопията е подходящ метод за изследване на получените наноматериали.

6. Получените нанокомпозити с матрица от С-пяна и Cu-Sn наноразмерни частици проявяват различно електрохимично поведение. Композитът се характеризира с по-стабилен капацитет в сравнение с Cu-Sn сплав, което се дължи на формиране на стабилна микроструктура на активния материал (Cu-Sn) с неактивната С-пяна. Това предотвратява разпрашаването на електрода в процеса на циклиране и минимизира загубите на контакт между частиците.

7. Получените нанокомпозити с матрица от С-пяна и Cu-Sn наноразмерни частици проявяват различно електрохимично поведение. Композитът се характеризира с по-стабилен капацитет в сравнение с Cu-Sn сплав, което се дължи на формиране на стабилна микроструктура на активния материал (Cu-Sn) с неактивната С-пяна. Това предотвратява разпрашаването на електрода в процеса на циклиране и минимизира загубите на контакт между частиците.

НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Чрез «template» техника по метода на борхидридната редукция с С-базиран носител са синтезирани Cu, Sn и Cu-Sn наноразмерни частици, при което директно са получени нанокомпозитни материали с С-матрица и метални/интерметални наноразмерни частици. В литературата няма данни за така получени нанокомпозитни материали с С-матрица и наноразмерни частици.

2. Разработени са начини за модифициране на С-пяна (търговски продукт), използвана в качеството на носител, за реализиране на «template» синтез на наноразмерни частици чрез борхидридна редукция с NaBH_4 : чрез импрегниране с различни активиращи, сенсibiliзиращи и реакционни разтвори.

3. Доказано е, че ИЧ спектроскопия е подходящ метод за изследване на наноразмерните материали. Експериментално получените резултати при ИЧ спектроскопските изследвания за характеристичните честоти (вълнови числа), при които се появяват ивици на поглъщане, отнасящи се за различни типове трептения (симетрични и антисиметрични валентни и деформационни) на химични връзки, са достоверни и допълват съществуващите литературни данни.

4. Установено е, че моделните електроди, изготвени от получените нанокомпозити с С-матрица и Cu-Sn наноразмерни частици, проявяват добри електрохимични

характеристики (капацитет на 30-ти цикъл, подобрен с 40% в сравнение с Cu-Sn сплав) и в тази връзка те са подходящи за анодни материали, алтернативни на графитовите електроди в литиево-йонните акумулаторни батерии.

Научни публикации и участия в научни форуми

I. Научни публикации

1. **T. Petrov**, I. Markova-Deneva, O. Chauvet, R. Nikolov, I. Denev, SEM and FT-IR spectroscopy study of Cu, Sn and Cu-Sn nanoparticles, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 47, 2 (2012) 197-206, ISSN1311-7629, www.uctm.edu.

Забелязан цитат:

1. Parichat Thipayang, Kunio Shinohara, Chantamanee Poonjarernsilp, Tawatchai Charinpanitkul, Fabrication of copper/ single-walled carbon nanohorn hybrid material by microwave irradiation, Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (PACCON 2013), Ref. [10].

Публикувани доклади в пълен текст

2. I. Markova-Deneva, **T. Petrov**, I. Denev, Physico-chemical and spectroscopic study of AlN powder as a high-tech material for microelectronics dielectric substrates, *Proceedings of the 8th International Conference on Multi-Materials Micro Manufacture (4M' 2011)*, 8-10 November 2011, Stuttgart, Germany, edited by H. Kuck, H.Reinecke and S. Dimov, pp. 135-139, ISBN-13: 978-981-07-0319-6, ISBN-10; 981-07-0319-8.

3. **T. Petrov**, I. Markova-Deneva, O. Chauvet, I. Denev, Synthesis and study of porous carbon foam/Cu(Cu-Sn) nanoparticles composites for electrode materials, *Proceedings of the 9th International Conference on Multi-Materials Micro Manufacture (4M' 2012)*, 9-11 October 2012, Vienna, Austria, Eds. by H. Noll, N. Adamovic and S. Dimov, pp. 105-108, ISBN 978-981-07-3353-7, doi: 10.3850/978-981-07-3353-7_266.

4. **T. Petrov**, V. Milanova, I. Denev, I. Markova, Electrochemical behavior of porous nanocomposites based on carbon foam and intermetallic Cu-Sn nanoparticles, *Proceedings of the 10th Int. Conf. on Multi Materials Micro Manufacture*, 8-10 October 2013, San Sebastian, Spain, Eds. by Sabio Azcarate and S. Dimov, pp.137-140, ISBN 978-981-07-7247-5, doi: 10.3850/978-981-07-7247-5_332.

II. Участия в международни и национални научни форуми

1. **T. Petrov**, I. Markova-Deneva, "Intermetallic Cu-Cn and Cu-Sn-Ag nanoparticles synthesized through wet chemical reduction", 8th Scientific Poster Session, 18 Mai 2011, Metallurgy, Materials Science and Nanomaterials UCTM-Sofia, Poster presentation.

2. **T. Petrov**, I. Markova-Deneva, O. Chauvet, “TEM/SEM and XRD investigations of nanocomposites based on carbon foam and Cu/Cu-Sn nanoparticles”, *9th Scientific Poster Session, 18 Mai 2012, UCTM-Sofia*, Section II, Metallurgy, Materials Science and Nanomaterials, Poster III-7, Book of Absrtact, p. 56, *Poster presentation*.

3. **T. Petrov**, I. Markova-Deneva, O. Chauvet, I. Denev, Synthesis and study of porous carbon foam/Cu(Cu-Sn) nanoparticles composites for electrode materials, *Int. Conf. on Multi-Materials Micro Manufacture*, 9-11 October 2012 (4M 2012), Vienna, Austria, *Oral presentation*.

4. **T. Petrov**, I. Markova, I. Denev, O. Chauvet, TEM/SEM and XRD investigations of nanocomposites based on carbon foam and Cu/Cu-Sn nanoparticles, *14th International Workshop on Nanoscience and Nanotrchnology*, November 22-23, 2012, Technical University-Sofia, Bulgaria, Poster session Topic B-Clusters, nanoparticles, composites, Poster B9 (in Programme p. 6).

5. **T. Petrov**, V. Milanova, I. Denev, I. Markova, Electrochemical test of C-foam/Cu-Sn nanoparticles composites as electrode materials in Li-ion batteries, *10th Anniversary Poster Session for young scientists, doctorants and students, 17 May 2013, UCTM-Sofia*, Secction III, Materials Science and nanomaterials, Poster III-9.

6. **T. Petrov**, V. Milanova, I. Denev, I. Markova, Study of porous carbon-based nanocomposites with intermetallic Cu-Sn nanoparticles, *60th Anniversaty Scientific Conference with international participation*, 4-5 June 2013, UCTM-Sofia, Poster Presentation, Section IV – Materials Science and Technology, Nanomaterials, Abstract IV-15, Book of Abstracts.

7. **T. Petrov**, V. Milanova, I. Denev, I. Markova, Electrochemical test of C-foam/Cu-Sn nanoparticles composites as electrode materials in Li-ion baterries, *60th Anniversaty Scientific Conference with international participation*, 4-5 June 2013, UCTM-Sofia, Section IV – Materials Science and Technology, Nanomaterials, Abstract IV-11, Book of Abstracts.

8. **T. Petrov**, V. Milanova, I. Denev, I. Markova, Electrochemical behavior of porous nanocomposites based on carbon foam and intermetallic Cu-Sn nanoparticles, *10th International Conference on Multi-Materials Micro Mnufacture*, 4M 2013, 8-10 October 2013, San Sebastian, Spain, Session 5: Novel Material Processing, *Oral presentation No 322* (In Programme).

9. **Tihomir Petrov**, Ivania Markova, Nanocomposite materials based on intermetallic Cu-Sn nanoparticles and carbn matrix for Li-ion batteries, *15th International Workshop on Nanoscience and nanotechnology*, November 21-23, 2013, BAS and Technical University-Sofia, Bulgaria, Book of the Conference, Poster session, Topic B – Clusters, nanoparticles, composites, Poster B6, Abstract p. 27.

10. **Тихомир Петров**, Иван Захариев, Иван Денев, Иваня Маркова, Електрохимично поведение на нанокомпози́ти с Cu-Sn наночастици и въглероден прах като носител, *11-та Постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени*, 22 Май 2014 г., ХТМУ-София, Постер МН-15, Сборник резюмета, стр. 63.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 AlN - Aluminium Nitride. Ioffe Database. Sankt-Peterburg: FTI im. A. F. Ioffe, RAN
- 2 J. Wolfenstine, D. Foster, J. Read and W. K. Behl, Nano-scale anodes for use in Li-ion batteries, Army Research Laboratory AMSRL-SE-DC2800, Powder Mill Road Adelphi, MD 20783-1197
- 3 R.Z. Hu, M.Q. Zeng, M. Zhu; Cyclic durable high-capacity Sn/Cu₆Sn₅ composite thin film anodes for lithium ion batteries prepared by electron-beam evaporation deposition; *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2843–2850
- 4 A. Sil, P.K. Verma, Synthesis of nanosized AlN powder using novel nitridation route, *Ind. J. of Eng. & Mater. Sci.*, 14 (2007) 309-312.
- 5 M. T. Goosey et al., AlN for packaging high performance electronic circuits, *GEC J. of res.*, 8, 3 (1991) 137-144.
- 6 R. Metselaar et al., Surface characterization of Chemically treated AlN powder, *J. of the Europ. Ceram., Soc.*, 15 (1995) 1079-1085.
- 7 Dragieva, Synthesis, Properties and Applications of Metallic and Intermetallic Nanoparticles, Introduction to Nanotechnology, Advances Nano-technologies: Testing, Production, Application of Nanoscaled Materials, NENAMAT Summer School, June 1-7, 2005, Primorsko, Bulgaria, Edited by J. Dusza and I. Dragieva, Heron Press Ltd., Science Series, Sofia, 2006, p. 173 -205, ISBN-10, 954-580-198-X.
- 8 Markova – Deneva, K. Alexandrova, I. Dragieva, “Synthesis and characterization of cobalt nanoparticles, nanowires and their composites”, “Novel Materials: Characterization and Processing”, 4M Network of Excellence Multi-Material Micro Manufacture, 4M 2007 Third International Conference, 3rd -5th October 2007 Borovets, Bulgaria, pp.211-214, UK ISBN 978-1904445-53-1. On line-website of 4M: [www.4m-net.org/knowledge Base/papers/602](http://www.4m-net.org/knowledge%20Base/papers/602)
- 9 Markova, I. Dragieva, K. Aleksandrova, “Behaviour of nanoparticles and their compositions heat treated at constant temperature”, International Scientific Conference, 60th Anniversary of the Department of Physical Chemistry, UCTM-Sofia, November 23, 2007, Section III “Metallurgy, Materials Science, Physico-Mathematical and Technical Sciences”, Poster session, III. P02, Abstracts.
- 10 S. Ram, K. Ram, *J. of Materials Science*, 23, 1989, 4541-4546.
- 11 Jahan, Raoof et al., Fabrication of high porous pr coated nanostructure cu-foam modified copper electrode and its enhanced catalytic ability for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (2010) 452-458.
- 12 Stevens, D. A. and Dahn, J. R., The mechanism of lithium and sodium insertion in carbon materials. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148, A803–A811.
- 13 H.Mukaibo, T.Osaka, P.Reale, S.Panero, B.Scrosati, M.Wachtler, *J.Power Sources*, 132 (2004)225.
- 14 Xiao -Yong Fan, Quan-Chao Zhuang, Guo-Zhen Wei, Ling Huang, Quan-Feng Dong, Shi-Gang Sun; One-step electrodeposition synthesis and electrochemical properties of Cu₆Sn₅ alloy anodes for lithium-ion batteries, Springer Science+Business Media B.V (2009).
- 15 S.Lui, Q.Li, Y.Chen, F.Zhang, *J.Alloys Compd.*, 478 (2009) 694.
- 16 Lee, J.K., Ryu, D.H., Ju, J.B., Shul, Y.G., Cho, B.W., Park, D.: Electrochemical characteristics of graphite coated with tin-oxide and copper by fluidised-bed chemical vapour deposition; (2002) *Journal of Power Sources*, 107 (1), pp. 90-97.