

**СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ**

---

**КАТЕДРА ПРИЛОЖНА НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ**

**Порьозни метали получени чрез селективно  
разтваряне на сплави – подходящи електродни  
материали в йонни батерии**

***Евелина Йорданова Василева***

**АВТОРЕФЕРАТ**

**на дисертация за присъждане на образователна и научна степен**

**“Доктор”**

**Научен ръководител: чл. кор. проф. дхн Тони Спасов**

**Научен консултант: гл. ас. д-р Любен Михайлов**

**Професионално направление: 4.2 Химически науки**

**Докторска програма: Химия на твърдото тяло**

***София 2023***

Дисертационният труд съдържа 116 страници, 54 фигури и 4 таблици. Цитирани са 230 литературни източника.

Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази в дисертацията.

*Част от изследванията са проведени съвместно с колеги от Института по Обща и Неорганична Химия към Българската Академия на Науките и Департамента по Материалознание и Металургия към Кеймбриджкият Университет!*

*Дисертационният труд е подкрепен от Европейския фонд за регионално развитие в рамките на Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж 2014 – 2020“ в рамките на проекта ЦВП „Национален център по мехатроника и чисти технологии“ BG05M2OP001-1.001-0008!*

## Увод

Замяната на невъзобновяемите изкопаеми горива с алтернативни източници на възобновяема енергия е основен проблем на съвременното общество. За решаването му се провеждат много изследвания в областта на материалите за ефективно съхранение на енергия, като едни от най-изследваните са материалите с приложение в литиево-йонните и натриево-йонните батерии. Литиево-йонните батерии вече са намерили широко приложение в ежедневието ни като най-ефективните системи за съхранение на енергия за голям брой устройства, например в мобилните телефони, лаптопи, електромобили и т.н. Заради способността им да съхраняват големи количества енергия потреблението им постоянно нараства, което налага разработването и оптимизацията на нови електродни материали.

Предимствата на порьозните материали при използването им като електроди в йонните батерии е голямата им специфична повърхност с много активни центрове, улесненото преминаване на електролита и дифузията на йоните през порьозната структура. Друго предимство е, че не е необходимо използването на свързващо вещество при формирането на електродите. Един от налагащите се и вече често използвани подходи за получаване на порьозни материали се базира на селективното разтваряне на многокомпонентни метални сплави. По този начин, в зависимост от изходния състав и свойства на материала могат да бъдат получени структури с различен размер и форма на порите, което позволява моделирането им за специфични приложения.

## Цели и задачи

Настоящата дисертационна работа си поставя няколко основни цели. Първата е получаването на двукомпонентни (Zn-Sn) и трикомпонентни (Zn-Sn-Bi и Cu-Ag-Al) сплави при различни условия на кристализация от стопилка. Следващата цел е постигане на селективно електрохимично разтваряне на по-малко благородния метал от сплавите и получаването на порьозни структури. Приложението на някои от получените порьозни материали за електрохимично съхранение на енергия бе също важна цел на дисертационното изследване.

Конкретните изследователски задачи могат да се формулират като:

- ✓ Получаване на поредица от сплави прилагайки два различни подхода – чрез бърза закалка от стопилка и стандартно отливане върху гладка керамична повърхност;
- ✓ Оптимизиране на експерименталните условия на електрохимично разтваряне (вид и концентрация на електролит, електроден потенциал, време) с цел получаване на порьозни структури;
- ✓ Изучаване на настъпилите промени в морфологията и микроструктурата на материалите преди и след селективно разтваряне;
- ✓ Изследване на потенциалното приложение на получените порьозни материали като електроди в литиево- и натриево-йонни батерии.

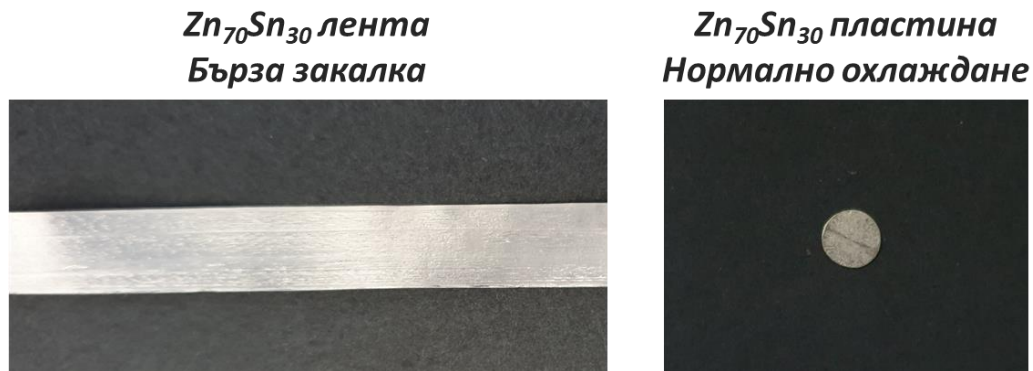
## Резултати и обсъждане

### Сплави на основата на Zn-Sn и Zn-Sn-Bi

Изследвани са поредица от микрокристални Zn-Sn и Zn-Sn-Bi сплави, които бяха получени по два метода – чрез нормално охлаждане (отливане върху гладка керамична повърхност) с дебелина около 70  $\mu\text{m}$ , и чрез бързо охлаждане на стопилката, реализирано посредством индукционно стапяне на металите в кварцова тръба в инертна атмосфера и отливане върху бързо въртящ се меден закалъчен диск. Сплавите бяха получени при скорост на въртене на диска от 2500 об./мин и се характеризират с дебелина около 50  $\mu\text{m}$  и ширина около 1 cm. Чрез нормално охлаждане е получена  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{30}$  сплав, а чрез бързо охлаждане:  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{30}$ ,  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{25}\text{Bi}_5$ ,  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Bi}_{15}$  и  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_5\text{Bi}_{25}$ . Микроструктурата на изходните сплави, както и след различните електрохимични експерименти беше изследвана чрез рентгенова дифракция – дифрактометри Bruker D8 Advance с  $\text{CuK}\alpha$  лъчение и Seifert XRD с  $\text{CuK}\alpha$  лъчение, както и с трансмисионен електронен микроскоп - JEOL JEM 2100, 200 kV. Химичният състав на сплавите преди и след селективно разтваряне е потвърден, чрез енергийно-дисперсивна спектроскопия - EDX/JEOL JEM 2100. За изучаването на термичната стабилност на сплавите е използван диференциален сканиращ калориметър – TA DSC250. Морфологията на селективно разтворените сплави е изучена със сканиращ електронен микроскоп - SEM JEOL 5510. Всички електрохимични експерименти са извършени в три-електродна клетка с потенциостат-галваностати PARSTAT 2273 и Autolab PGSTAT 302N. Електрохимичните заряд/разрядни експерименти са проведени използвайки дву-електродна клетка тип Swagelok, където е използван метален натрий или литий като анод, порьозна сплав като катод, електролит 1 M  $\text{LiPF}_6$  в смес от етилен карбонат (EC) и диметил карбонат (DMC), или 1 M  $\text{NaPF}_6$  в полипропилен карбонат (PPC), и сепаратор Whatman. Натриевите и литиевите

електроди са под формата на метални дискове с диаметър 10 mm. Данните са записани на система Arbin BT2000.

### ***1. Евтектична $Zn_{70}Sn_{30}$ сплав***

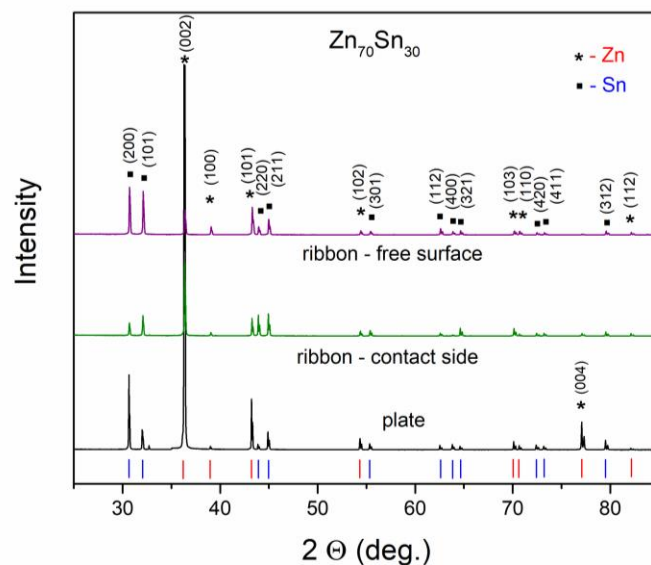


Фиг. 9. Снимки на получените по двата начина електроди.

#### ***1.1. Морфология и микроструктура***

##### *Рентгеноструктурен анализ*

С цел потвърждаването на ефекта от бързата закалка от стопилка, който предполагаме, че води по получаването на по-малки кристалити, наличие на дефекти и/или формирането на различни фази е проведен рентгенов дифракционен анализ на получената по двата начина  $Zn_{70}Sn_{30}$  сплав, фиг. 10. Получените резултати показват разлика, макар и неголяма, в микроструктурата на двете сплави. Наблюдава се леко отместване на пиковете на Sn, вследствие на образуването на твърд разтвор Sn(Zn). Разширението на дифракционните пикове при сплавта получена чрез бърза закалка от стопилка е показател за по-малкия размер на Zn и Sn кристалити. При бавно охладената сплав се наблюдава текстуриране на Zn по кристалографско направление (002).



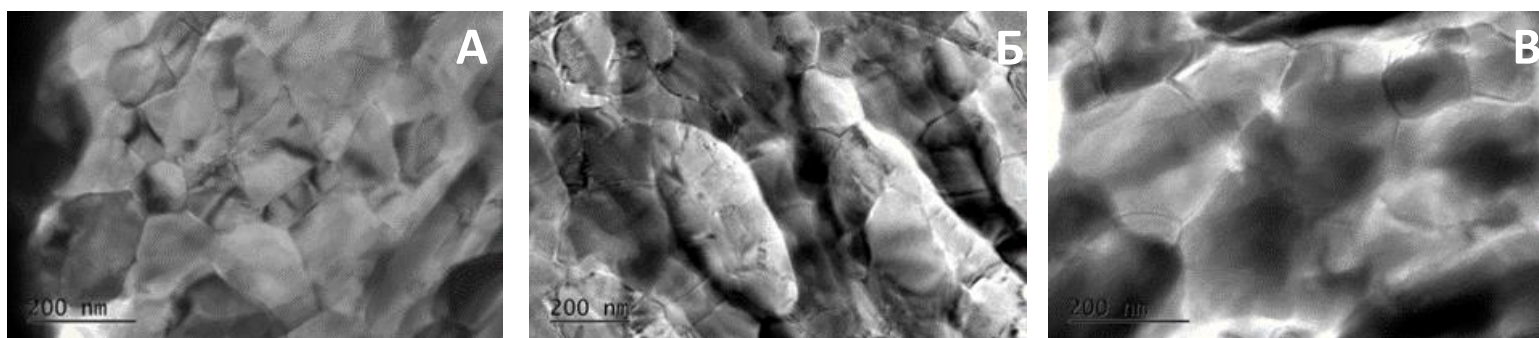
Фиг. 10. Рентгенови дифрактограми на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub> сплав получена при бързо и при бавно охлаждане.

### *Трансмисионна електронна микроскопия*

Пробите за ТЕМ са подготвени, като са засмолени в трикомпонентна епоксидна смола и са нарязани с УлтраМикротом (Leica EM UC7) с дебелината на срезове около 20 nm.

Трансмисионната електронна микроскопия е използвана, за да се потвърди двуфазната микроструктура на двете Zn<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub> сплави, както и да се характеризира морфологията на кристалитите, Фиг. 11. Наблюдава се значителна разлика в размера на кристалитите на сплавите получени с различна скорост на охлаждане на стопилката. При тази, получена чрез бърза закалка размерът на кристалитите е около 100 nm, а при нормално охладената около 300 nm. Трябва да се отбележи, че тази съществена разлика не бе установена с рентгенова дифракция, поради сравнително големия размер на кристалните зърна. При сплавта кристализирала по-бавно се наблюдават също две области с различна морфология на кристалитите

– едната с почти равноосни, а другата с по-издължени, което се вижда много ясно на STEM изображенията на фиг. 12.

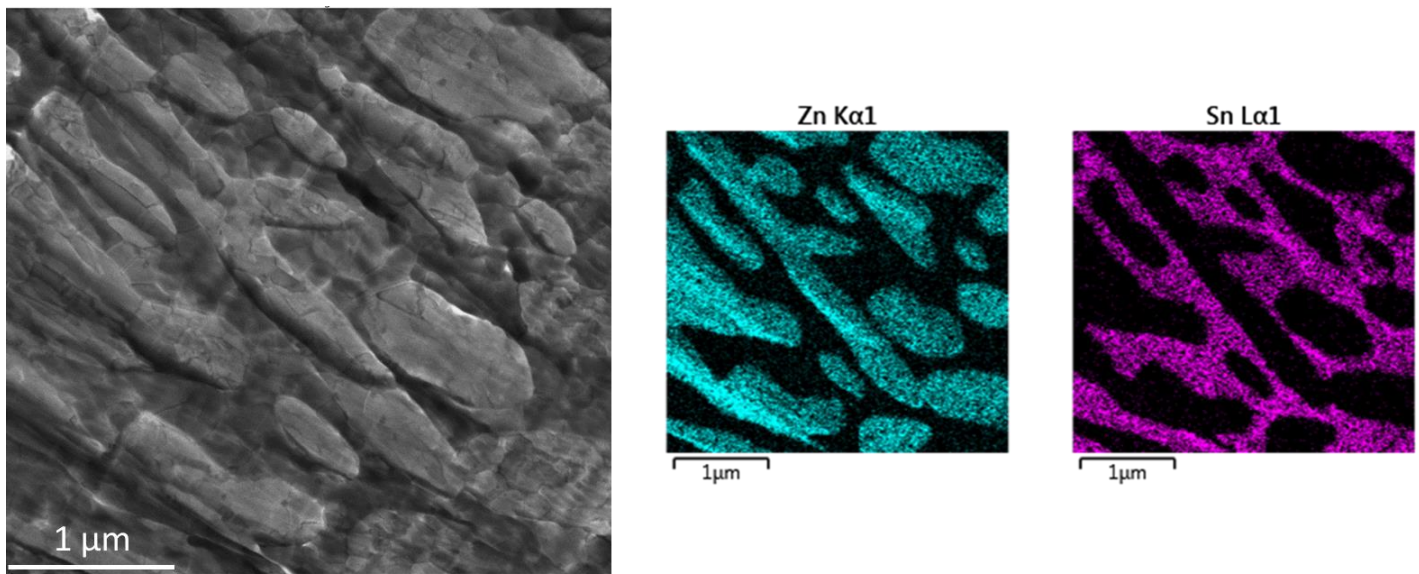


Фиг. 11. ТЕМ изображения на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub>: (А,Б) нормално охладена сплав и (В) бързо охладена сплав.

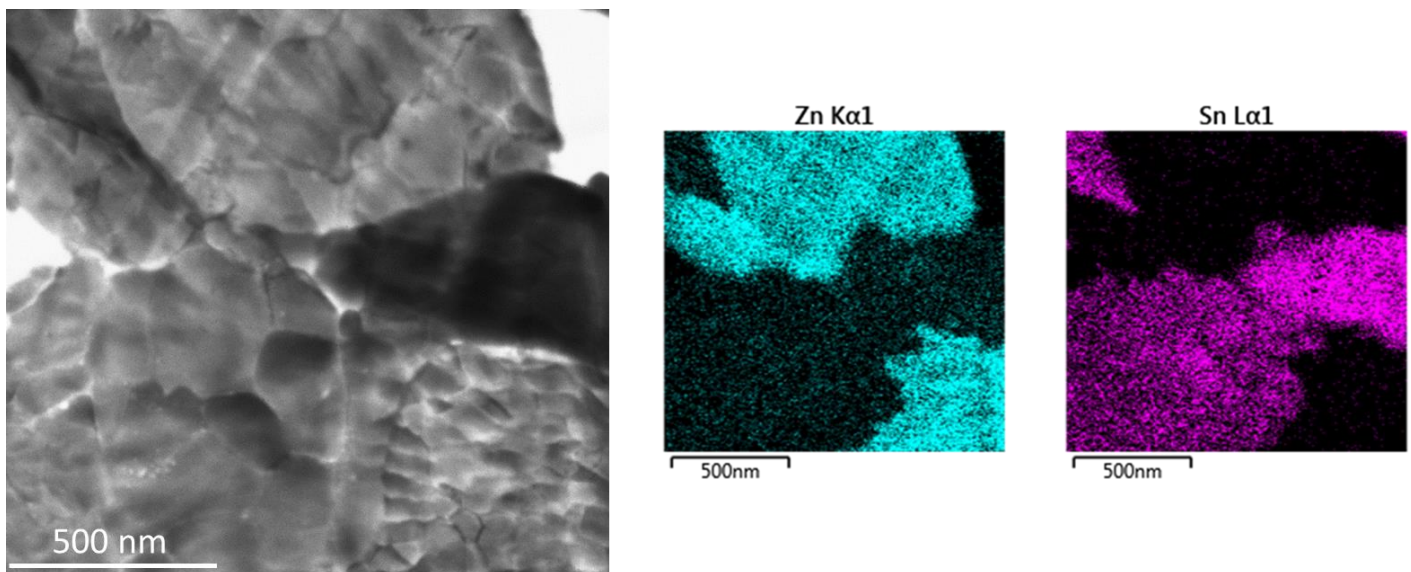
#### *Енергийно-дисперсивна спектроскопия*

Допълнителна информация за микроструктурата на изследваните сплави е получена от енергийно-дисперсивния анализ – при бавно охладената сплав се наблюдават Zn кристали, които формират три-дименсионална мрежа, фиг. 12. При бързо охладената се наблюдават Sn кристали с по-високо съдържание на Zn (4-5 at.%), в сравнение с равновесната концентрация на Zn в твърдия разтвор Sn(Zn) - < 1 at.%, фиг. 13. Съдържанието на елементите при бавно охладената пластина е Zn – 69.40 at. % и Sn – 30.60 at. %, а при бързо закалената лента: Zn – 65.84 at. % и Sn – 34.16 at. %.





Фиг. 12. STEM изображение и EDS картографиране на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub> сплав, получена при бавно охлаждане.

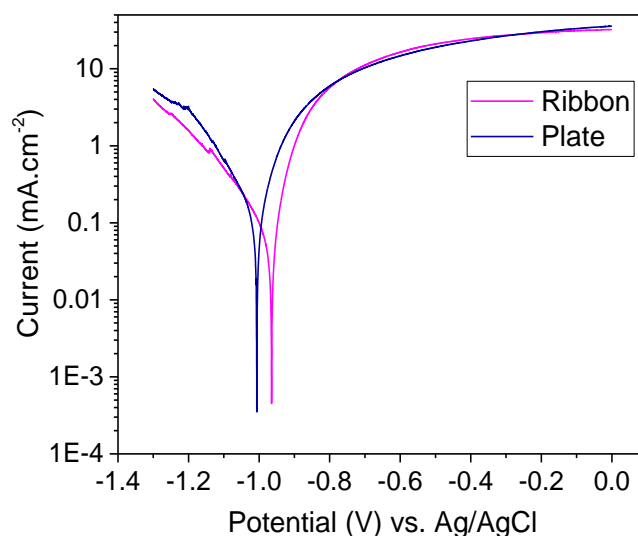


Фиг. 13. STEM изображение и EDS картографиране на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub> сплав, получена при бързо охлаждане.

## 1.2. *Формиране на порьозна структура чрез електрохимично селективно разтваряне на сплавта*

Следващата цел на изследването бе да се получат порьозни структури, чрез селективно електрохимично разтваряне на синтезираните сплави. Важно е да се отбележи, че такъв тип нискотемпературни сплави не са подлагани на селективно разтваряне до момента. Електродният потенциал и електролитът са подбрани така, че елементът, който бива разтворен да е Zn и по този начин да се увеличи активната повърхност на Sn фази. Установено е, че по-дълго време на селективно разтваряне води до лоша механична стабилност на получените порьозни електроди.

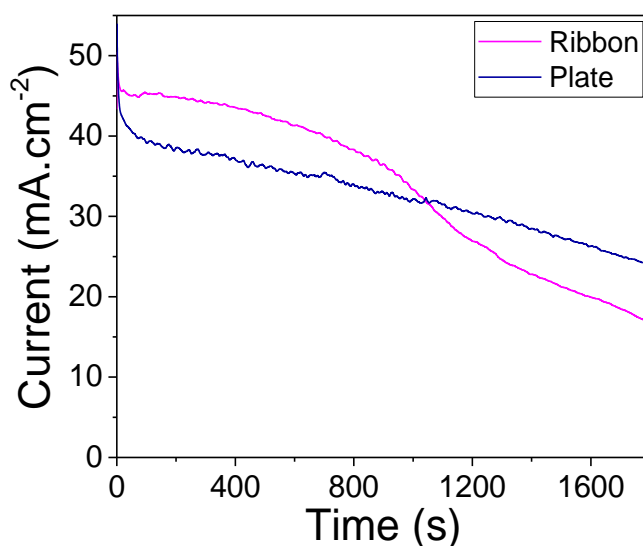
За да бъдат подбрани оптималните условия за електрохимичното селективно разтваряне бяха проведени потенциодинамични поляризационни експерименти при скорост на сканиране от 10 mV/s, фиг. 14. От поляризационните криви на сплавта се вижда разлика в корозионните потенциали при двете сплави, получени с различна скорост на охлаждане. Корозионната стабилност на бързо охладената сплав в 0.1 M HClO<sub>4</sub> е малко по-добра в сравнение с бавно охладената Zn<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub>. И при двете сплави не се наблюдава област на пасивация.



Фиг. 14. Потенциодинамични поляризационни криви на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>30</sub>, получени при различни скорости на охлаждане във воден разтвор на 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

Избраният потенциал за селективно електрохимично разтваряне при всички изследвани сплави е  $-100\text{ mV}$  (vs. Ag/AgCl) в електролит  $0.1\text{ M HClO}_4$  за време  $1800\text{ s}$ .

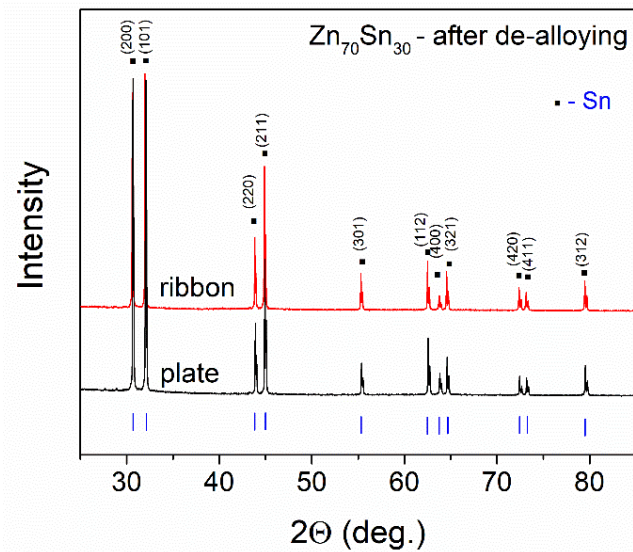
Вижда се, че в началото и при двете сплави токът нараства значително за много кратко време, като след това се забавя и започва постепенно да намалява. При закалената лента плътността на корозионния ток достига до по-висока стойност, но в средата на процеса се наблюдава по-рязък спад и крайната стойност на тока е по-ниска. При по-бавно охладената сплав токът намалява с постоянна скорост без резки промени.



Фиг. 15. Потенциостатични криви на  $Zn_{70}Sn_{30}$ , получени при различни скорости на охлаждане във воден разтвор на  $0.1\text{ M HClO}_4$  при потенциал  $-100\text{ mV}$ .

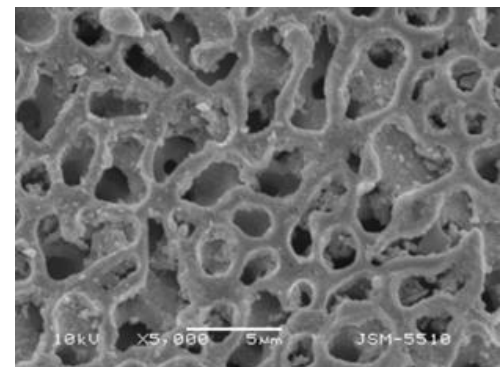
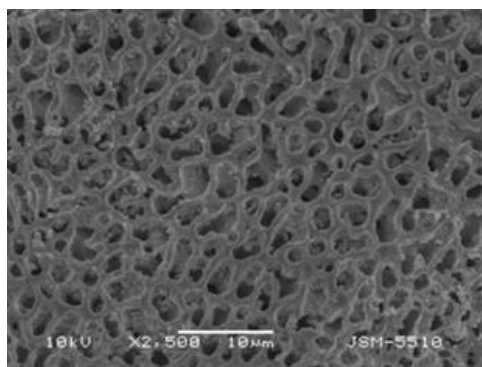
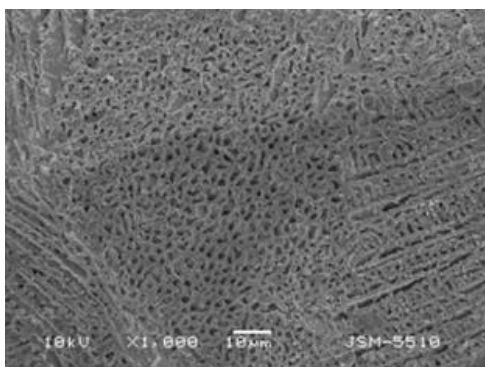
За да се проследят настъпилите микроструктурни промени след селективното електрохимично разтваряне е проведен рентгеноструктурен анализ на поръозните материали, който показва почти пълното разтваряне на Zn от двете сплави, фиг. 16. Дифракционните пикове съответстват на чистата Sn фаза, което доказва, че процесът на селективно разтваряне засяга само Zn кристалити, като оставащите Sn кристалити формират поръозната структура. Наблюдаваното леко отместване на позицията на дифракционните пикове към по-големи ъгли в изходната  $Zn_{70}Sn_{30}$

сплав, заради образуването на Sn(Zn) твърд разтвор, изчезва след селективното разтваряне, защото цялото количество Zn бива разтворено.

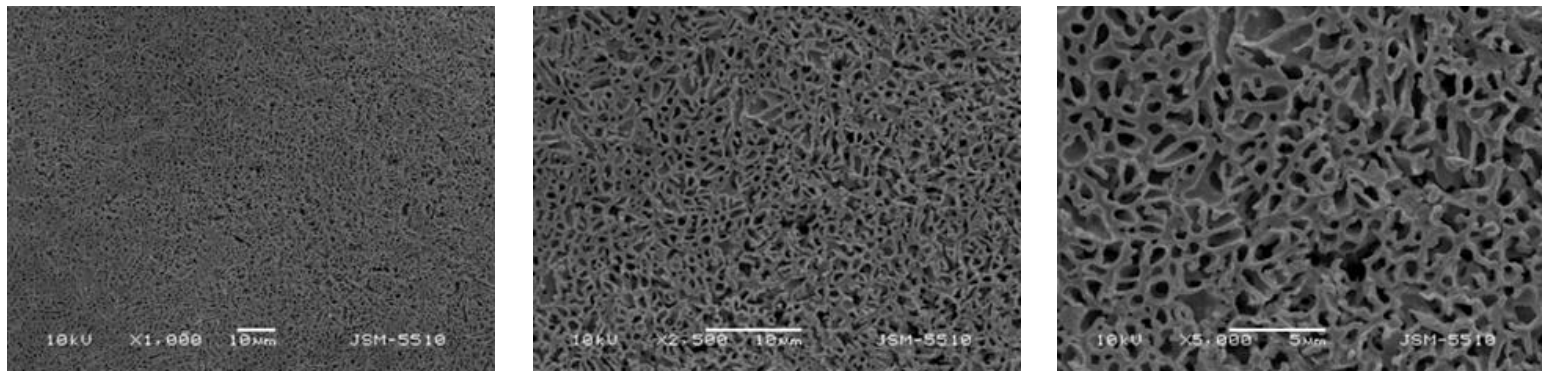


Фиг. 16. Рентгенови дифрактограми на  $Zn_{70}Sn_{30}$  сплави след селективно разтваряне.

Морфологията на сплавите след потенциостатичните експерименти е изследвана със сканиращ електронен микроскоп, където ясно се наблюдава образуваната три-дименсионална порьозна структура и при двете сплави, фиг. 17. и фиг. 18. Има ясна разлика в лигаментите и размера на порите при двете сплави, получени при различни условия.



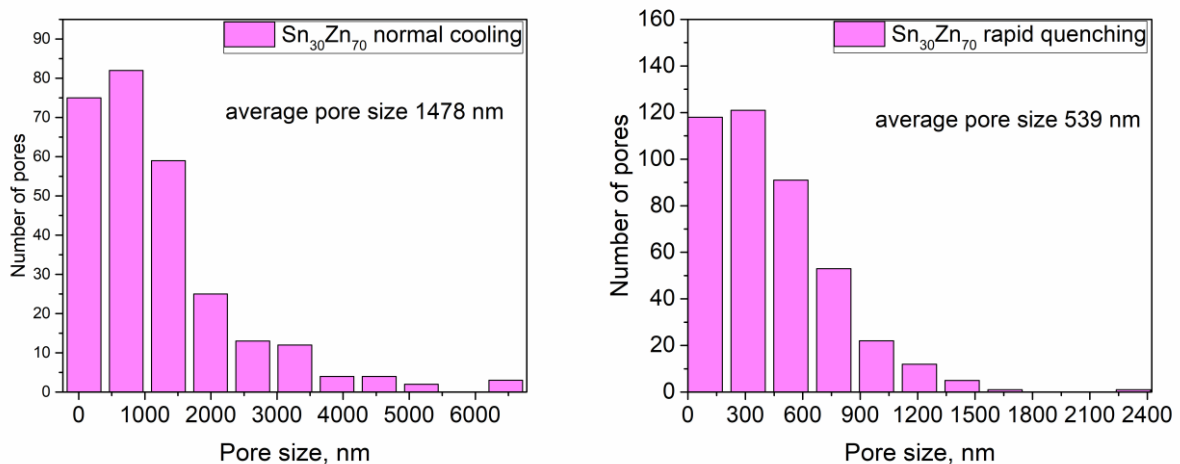
Фиг. 17. СЕМ микрографии на селективно разтворена  $Zn_{70}Sn_{30}$  сплав, получена при бавно охлаждане.



Фиг. 18. СЕМ микрографии на селективно разтворена  $Zn_{70}Sn_{30}$  сплав, получена при бързо охлаждане.

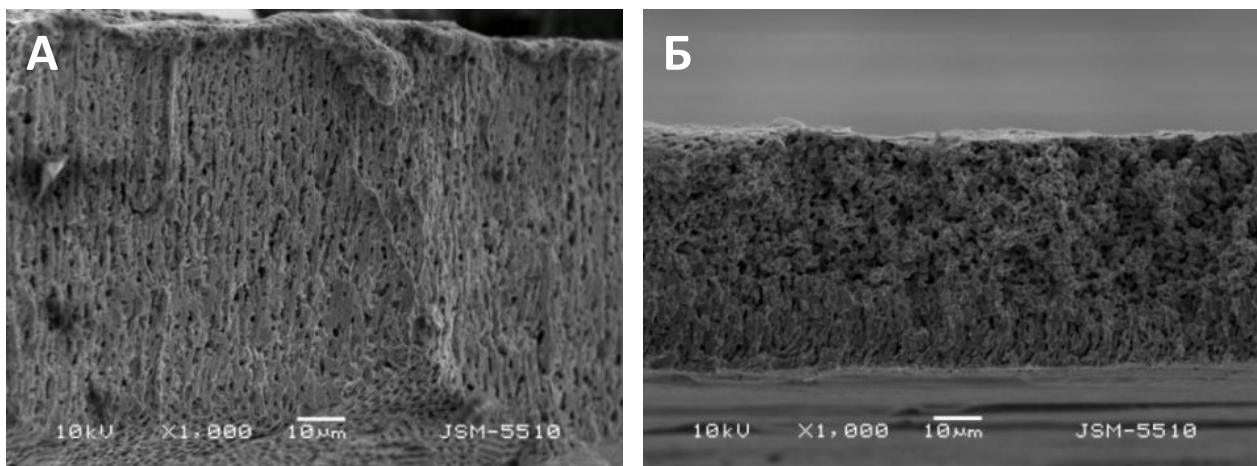
На фиг. 19 е показано разпределението на порите по размер за двете сплави, като за целта са измерени по около 300-400 пори. Получените по-малки кристалити, образувани по време на бързата закалка, водят и до по-малки пори – средният размер е 540 nm, а при нормално охладената сплав със същия състав, средният размер на порите е три пъти по-голям - 1500 nm.

Определената специфична повърхност,  $S_{\text{ВЕТ}}$ , при лентата е по-голяма -  $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , а при пластината -  $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , като разликата се отдава на по-фината микроструктура на бързо охладената сплав.



Фиг. 19. Разпределение на порите по размер за двата състава.

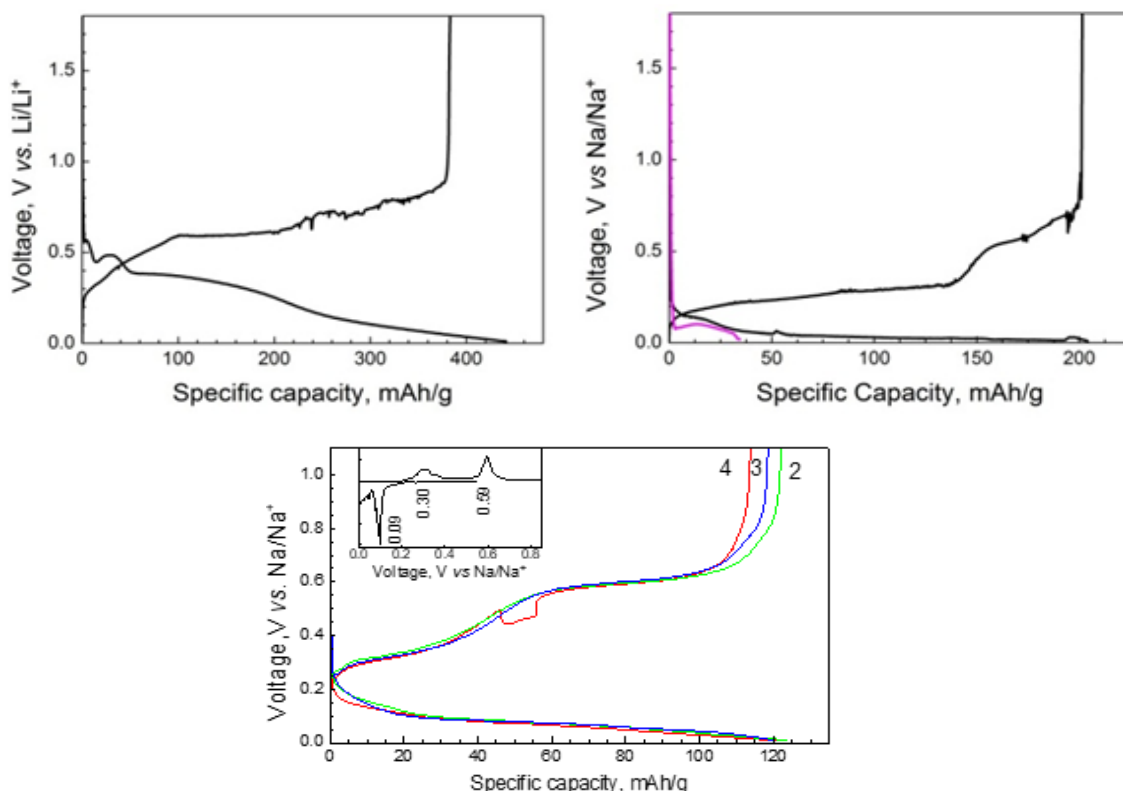
Допълнителна информация за размера на порите и лигаментите, както и за тяхното разпределение в обема на електрода ни дават СЕМ изображенията от напречното сечение на порьозните структури, Фиг. 20. Наблюдава се хомогенна порьозност в целия обем и на двете сплави. Наблюдават се и някои разлики в морфологията на лигаментите при двете сплави – при бавно охладената сплав формата им е пръчковидна, перпендикулярна на равнината на образца, докато при лентата те са по-скоро под формата на частици. Морфологията на лигаментите при бавно охладената сплав може да се обясни с растежа на кристалитите в предпочитана равнина, перпендикулярна на тази на пробата, която следва температурния градиент, получен в резултат на бавното охлаждане. От друга страна, при лентата кристализацията настъпва бързо в целия обем, образувайки лигаменти с частичкова форма.



Фиг. 20. СЕМ микрографии на напречно сечение на бавно охладена сплав (А) и бързо охладена сплав (Б).

### 1.3. Електрохимичен капацитет на синтезираните порьозни структури като отрицателни електроди в йонни батерии

Заради по-добрата комбинация от свойства, като механична стабилност, дебелина на лентата, по-малки пори и хомогенното им разпределение по повърхността, само сплавта получена чрез бърза закалка е изследвана като електрод за  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  йонни батерии. От показаните заряд/разрядни криви се вижда, че след първия разряд специфичният капацитет в Li клетка е по-висок от този в Na: 440 mAh/g в Li и 205 mAh/g в Na клетка, което е в съответствие с различния теоретичен капацитет на Sn по време на литиране и содиране, съответно 994 mAh/g и 847 mAh/g, фиг. 21. Важно е да се отбележи, че получените специфични разрядни капацитети за порьозната структура са без наличието на свързващи вещества, което е типично за електродите на основата на калай при Li- и Na-йонни батерии.



Фиг. 21. Първи заряд/разрядни криви на порьозната структура в Li- и Na-клетки.

Заряд/разрядните криви при 2-ри, 3-ти и 4-ти цикли за  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{30}$  лента.

Полученият капацитет на разряд е почти същият, особено в натриевата клетка: 382 mAh/g спрямо 200 mAh/g в Li-клетка. Формата на заряд/разрядните криви показва, че процесът на литиране протича при наклонено редуциционно плато при 0.37V/0.60V спрямо Li/Li<sup>+</sup>, докато процесът на содиране протича по по-структуриран начин, развивайки плато на разряд и заряд при 0.14 – 0.04 V и 0.28 – 0.57 V спрямо Na/Na<sup>+</sup>. Най-ниският потенциал, при който лентата взаимодейства с Na<sup>+</sup> е 0.09 V, което е точно над потенциала на отлагане на метален Na, фиг. 21 (инсет). Всички електрохимични експерименти са проведени при стайна температура и висока скорост на зареждане от C/20.

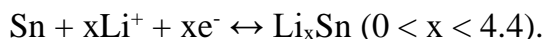
В обобщение, получените криви и в двете клетки са сходни с тези докладвани в други изследвания с подобни електродни материали, което доказва, че порьозната структура може да взаимодейства с Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> чрез сплавяване. Установено бе също, че стабилността по време на циклиране е различна – в Li-йонната клетка повечето цикли водят до бърз спад на капацитета, докато в Na-клетка той остава по-стабилен по време на циклиране: капацитетът след първия цикъл спада от 205 до около 120-130 mAh/g и остава постоянен. В случая, наблюдаваната циклична стабилност се свързва с механичната стабилност на порьозната структура.

Ефектът на порьозната структура е показан чрез взаимодействието на Na<sup>+</sup> със сплав, получена при бързо охлаждане под формата на лента и нормално охладена сплав със същия състав. Както може да се види от фиг. 21 в цвят **magenta**, специфичният капацитет на бавно охладената сплав достига едва до 35-40 mAh/g, което е значително по-малко (повече от 5 пъти) от това на бързо охладената сплав - 205 mAh/g. Разликата в поведението на двете сплави, получени по различен начин, е свързано с тяхната повърхност и микроструктура: по-голямата специфична повърхност и микроструктура, включваща повече дефекти, също така и по-голямата плътност на междукристални граници са благоприятни за по-доброто електрохимично съхранение на Na<sup>+</sup>.

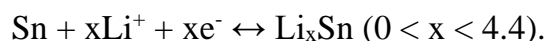
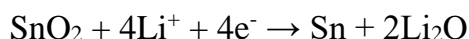
По време на електрохимичното литиране, металния Sn може да реагира с Li и образува различни интерметални съединения – Li<sub>x</sub>Sn (0 < x < 4.4). Специфичният



теоретичен капацитет на богатата на литий фаза,  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ , е 994 mAh/g, а протичащата обратима реакция е [218,219]:



Ако се разгледа и  $\text{SnO}_2$ , който е със специфичен теоретичен капацитет на обемния  $\text{SnO}_2$  от 780 mAh/g, и 1484 mAh/g на наноразмерния  $\text{SnO}_2$ , химичните реакции с литиевите електроди протичат в две стъпки [218,219]:



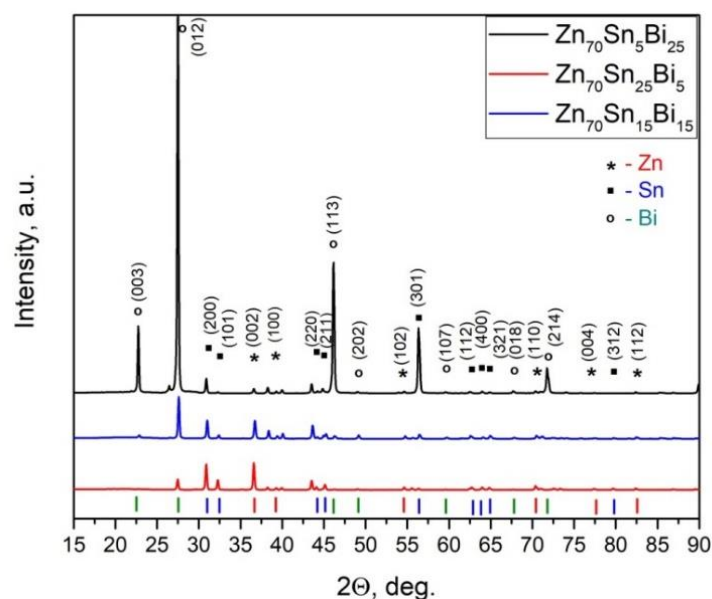
Натрият също образува фази с калая, като е установено, че по време на содиране се формира само равновесната кубична  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  фаза. Теоретичният специфичен капацитет на  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  е 847 mAh/g, а този на  $\text{SnO}_2$ , който също взаимодейства с Na, е 1378 mAh/g. Първо протича обратимата реакция:  $\text{SnO}_2 + 4\text{Na}^+ + 4e^- \leftrightarrow \text{Sn} + \text{Na}_2\text{O}$ , и след това се извършва обратимо сплавяване [218,220].

## 2. Zn-Sn-Bi сплави

### 2.1. Морфология и микроструктура

#### Рентгеноструктурен анализ на изследваните сплави

Получените чрез бърза закалка от стопилка метални ленти със състави  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ ,  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  и  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  показват добре дефинирана кристална структура, фиг. 22. Дифракционните пикове на трите метала са добре изразени, наблюдават се само малки отмествания на някои максимуми, заради образуването на твърди разтвори. Този ефект, получен в резултат от бързата закалка, най-ясно се наблюдава при твърдите разтвори на основата на калай – Sn(Zn) и Sn(Bi).

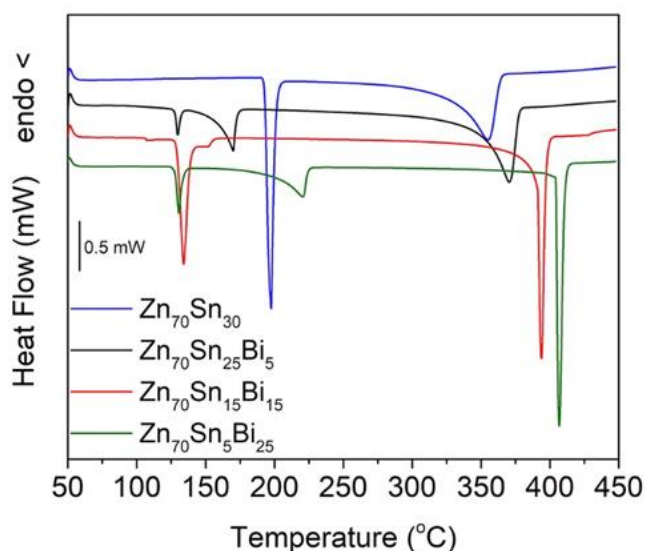


Фиг. 22. Рентгенови дифрактограми на получените, чрез бърза закалка от стопилка  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ ,  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  и  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  сплави.

#### Термична стабилност на получените сплави

За да се оцени ефектът на микроструктурата на изходните сплави върху получената поръозна структура след селективно разтваряне е важно да се получи

количествена информация за фазовия състав на сплавите, включително тройни евтектикуми и други кристални фази. Термичните криви на изходните сплави ясно показват, че топенето на тройния евтектикум настъпва първо при около 130 °С, което е с около 70 °С по-ниско от това на двойния Zn-Sn евтектикум, фиг. 23. При сплавта  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$ , след топенето на тройната евтектика, следва топенето на чистата цинкова фаза. Последователността на топене на кристалните фази е в съответствие с фазовите диаграми и наличната информация в литературата [221]. След топенето на евтектикума при  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  следва топенето на богатата на калай фаза и накрая се стапя практически чистата цинкова фаза. При  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$  първо настъпва топенето на евтектичната фаза, след това на богатата на бисмут фаза и накрая цинковата.

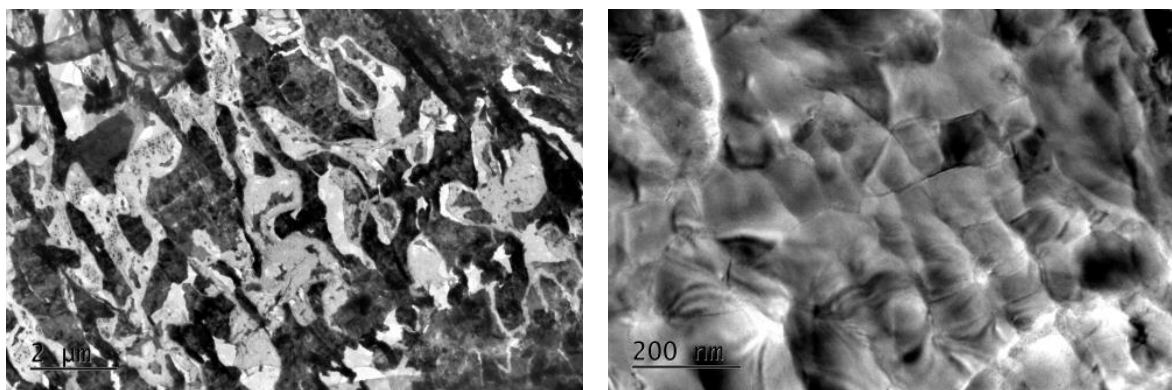


Фиг. 23. ДСК криви на получените чрез бързо охлаждане сплави.

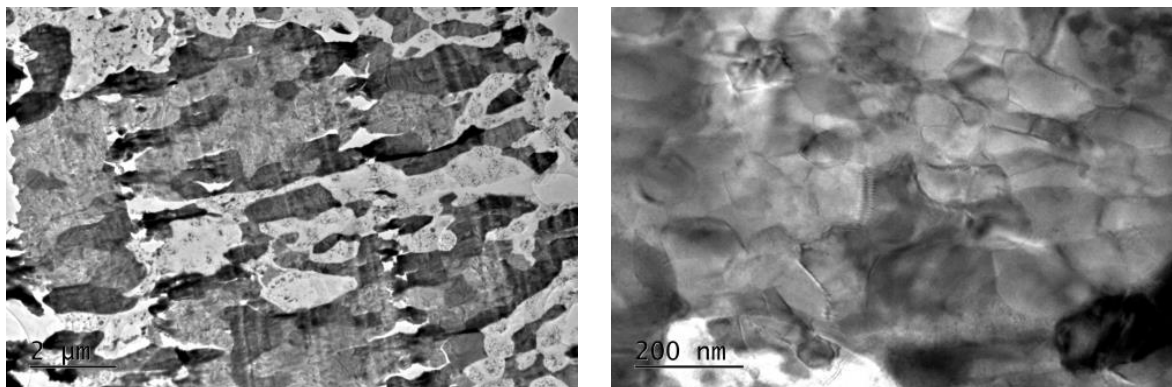
От енталпите на топене на различните кристални фази може да бъде определено количественото им съотношение. Най-голямо количество от тройния евтектикум (~ 40 wt.%) е определено в  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  сплав, а при  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  той е по-малко от 10 %. Сплавта с най-голямо количество Bi,  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ , се характеризира и с най-висока температура на топене, 420 °С.

## Трансмисионна електронна микроскопия

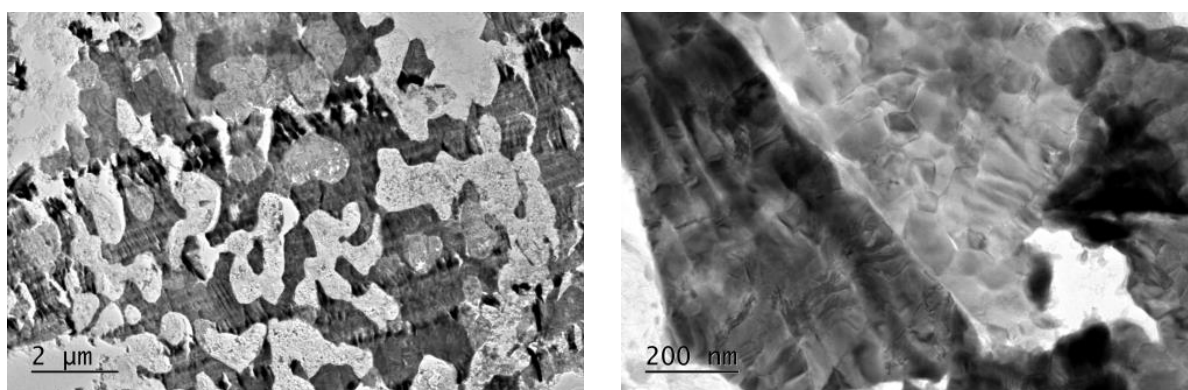
При получените чрез бърза закалка  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ ,  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  и  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  сплави трансмисионната електронна микроскопия ни дава информация за области с наличието на евтектични колонии и при трите състава, като този ефект е по-ясно изразен при  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$ , фиг. 25. В микроструктурата на лентите се наблюдават издължени зони, съставени от редуващи се равноосни Zn, Sn и Bi кристалити. Извън евтектичните колонии, кристалитите при всички състави имат нормална (почти равноосна) форма. Средният размер на кристалитите при всички сплави е по-малък от 200 nm. Както може да се очаква, при състава  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  преобладават Zn и Sn кристалити, при  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$  също – Zn и Bi кристалити, а при  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  се наблюдава еднакво количество от Sn и Bi кристалити и значително по-голямо количество от Zn фаза. Важно е да се отбележи, че кристалитите при сплавите получени чрез бърза закалка са значително по-малки в сравнение с тези получени чрез нормално охлаждане, което е доказано и в изследването на сплавта  $Zn_{70}Sn_{30}$ .



Фиг. 24. ТЕМ микрографии на  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$ .



Фиг. 25. ТЕМ микрографии на  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$ .

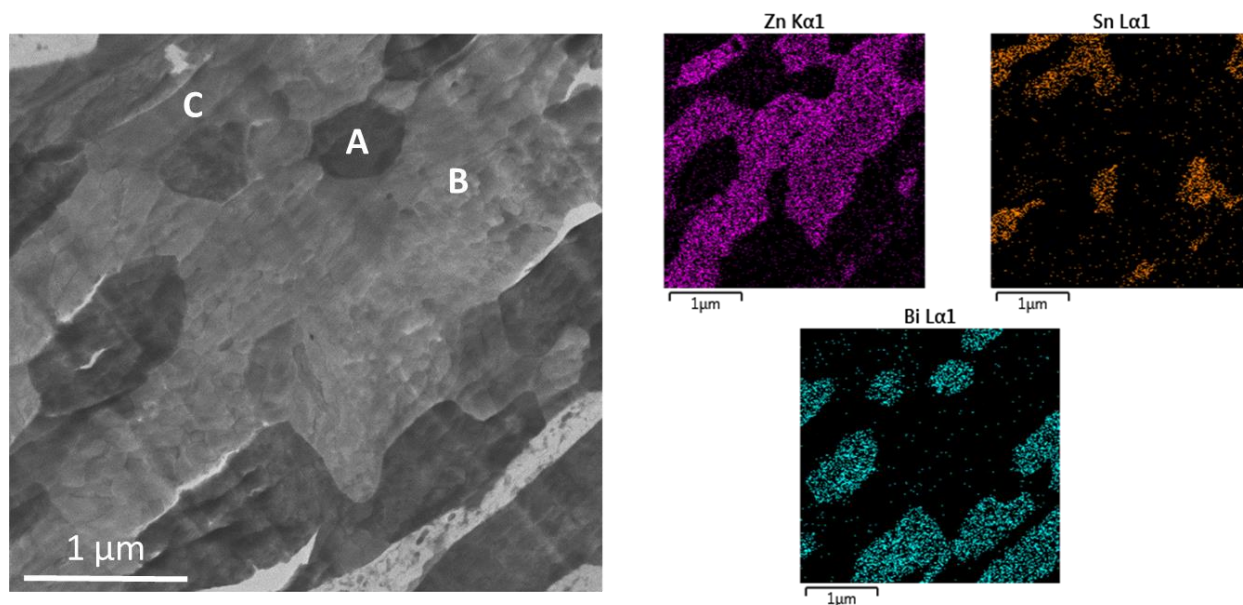


Фиг. 26. ТЕМ микрографии на  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ .

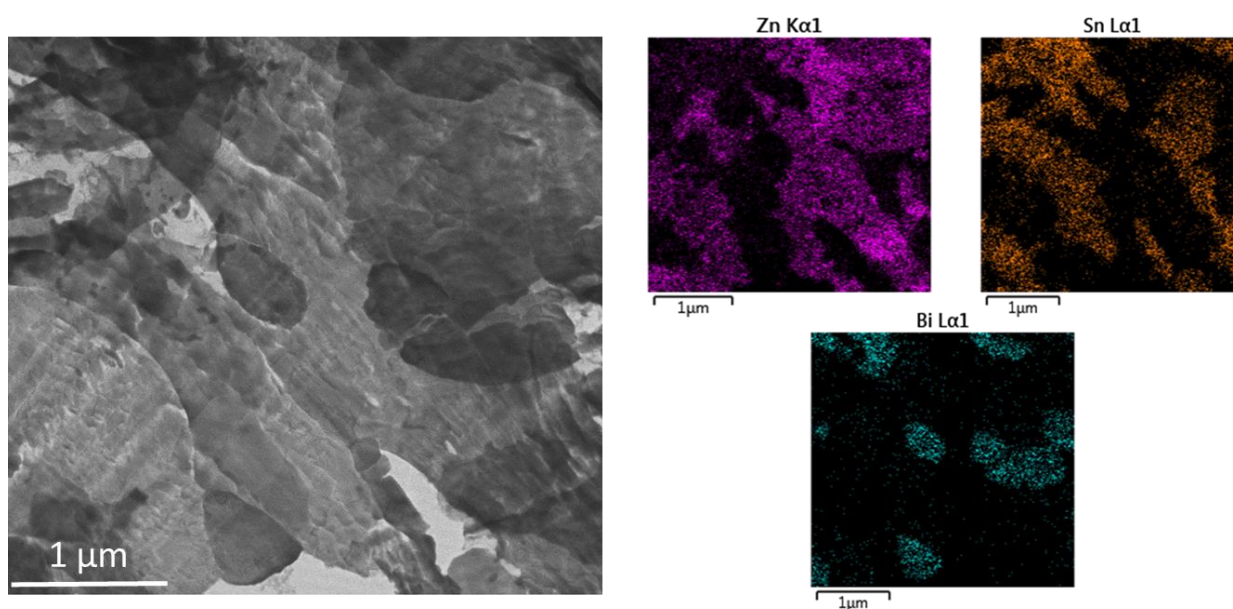
### *Енергийно-дисперсивна спектроскопия*

Елементният анализ потвърждава наличието на евтектични колони от редуващи се кристални области на трите метала. Това най-ясно се наблюдава при състава  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$ , фиг. 27. Кристалните Bi и Zn области са в контакт един с друг, което позволява формирането на три-дименсионална поръозна структура след последващо селективно разтваряне на Zn фаза. В този случай също се наблюдава разширение на зоната на твърдия разтвор в резултат от бързата закалка. Преобладаващи са твърдите разтвори на Sn – Sn(Zn) и Sn(Bi), тъй като и

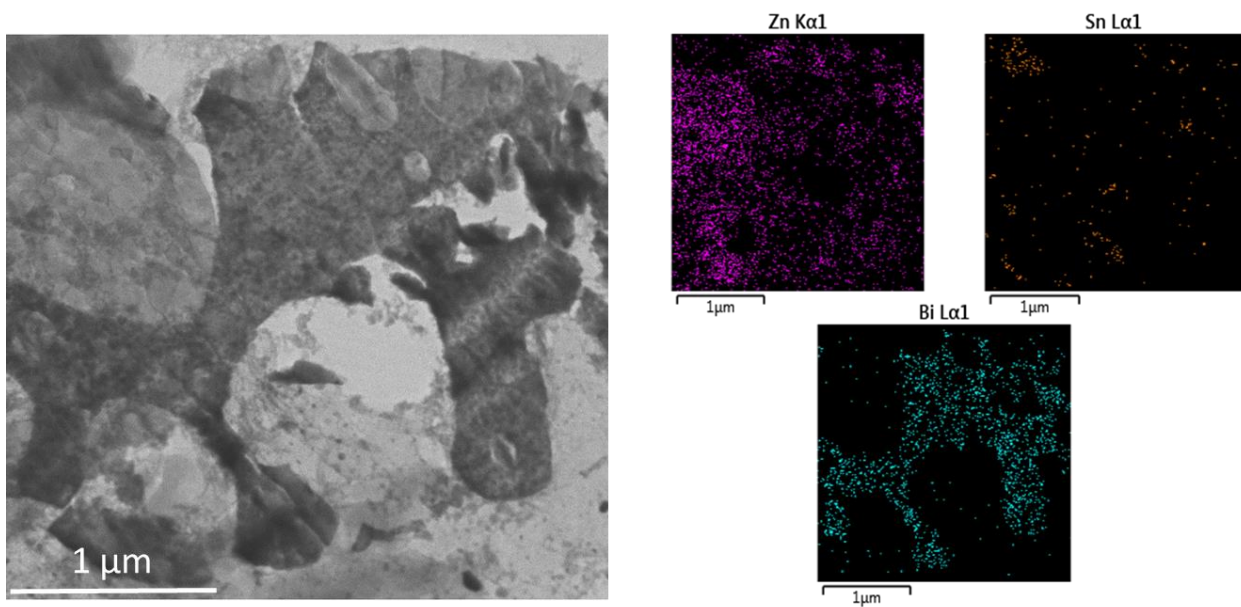
в двата случая калаят разтваря по около 5 at.% от Zn и Bi. Съдържанието на елементите за трите сплави е представено в табл. 2.



Фиг. 27. STEM изображение и EDS картографиране на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>15</sub>Bi<sub>15</sub> сплав, получена при бързо охлаждане.



Фиг. 28. STEM изображение и EDS картографиране на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>25</sub>Bi<sub>5</sub> сплав, получена при бързо охлаждане.



Фиг. 29. STEM изображение и EDS картографиране на  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$  сплав, получена при бързо охлаждане.

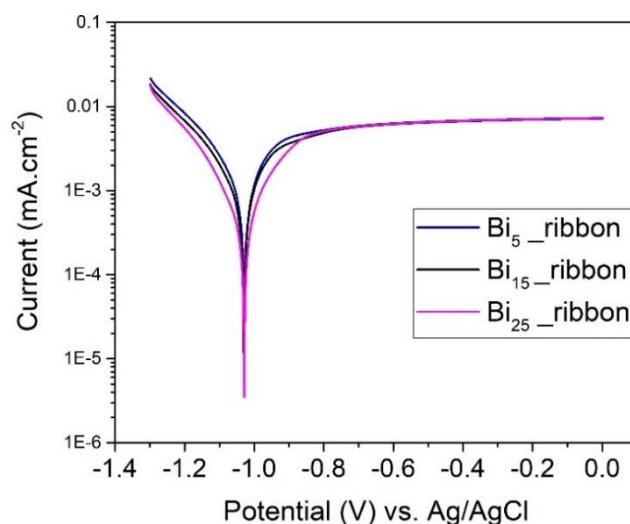
	<b>Zn, at.%</b>	<b>Sn, at.%</b>	<b>Bi, at.%</b>
<b><math>Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}</math></b>	69.54	16.02	15.45
<b><math>Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}</math> - A</b>	~ 6	~ 1	~ 93
<b><math>Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}</math> - B</b>	~ 92	~ 3	~ 5
<b><math>Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}</math> - C</b>	~ 5	~ 90	~ 5
<b><math>Zn_{70}Sn_{25}Bi_5</math></b>	69.05	26.04	4.91
<b><math>Zn_{70}Sn_5Bi_{25}</math></b>	68.51	4.53	26.96

Табл. 2. Разпределение на елементите от STEM-EDS за изследваните сплави.

## 2.2. Получаване на порьозни метални структури чрез електрохимично селективно разтваряне на тройните сплави

Подобно на изследваните  $Zn_{70}Sn_{30}$  сплави, и в този случай следващата цел е да се получат порьозни структури, чрез селективно електрохимично разтваряне. Потенциалът и електролитът са подбрани така, че да протича селективното разтваряне на цинка и да се увеличи активната повърхност на Sn и Bi фази. Установено е, че по-дълго време на разтваряне води до лоша механична стабилност на получените порьозни електроди.

Потенциодинамичните поляризационни експерименти за сплавите  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ ,  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  и  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  са проведени при скорост на сканиране от 10 mV/s, фиг. 30. От показаните криви на трите сплави не се вижда разлика в корозионните потенциали, въпреки разликата в химичния състав. В хода на кривите няма значителна разлика, а също така не се наблюдава и област на пасивация при нито една от изследваните сплави.

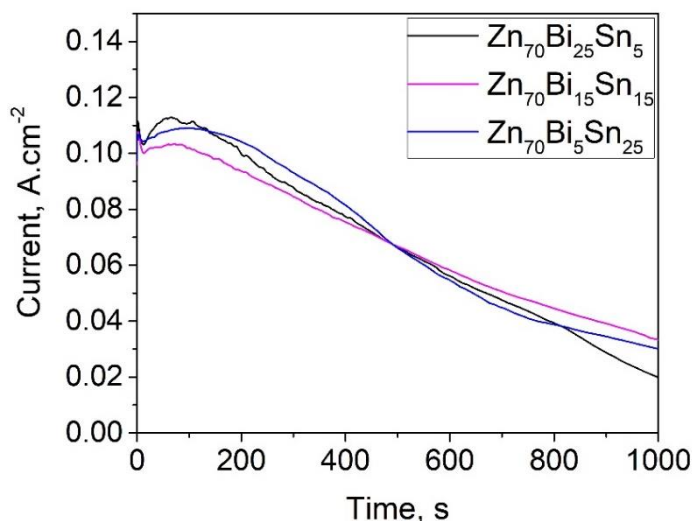


Фиг. 30. Потенциодинамични поляризационни криви на  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ ,  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  и  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  сплави, получени чрез бърза закалка от стопилка във воден разтвор на 0.1 M HClO<sub>4</sub>.



Избраният потенциал за селективно електрохимично разтваряне при всички изследвани сплави е  $-100\text{ mV}$  (vs. Ag/AgCl) в електролит  $0.1\text{ M HClO}_4$  за време  $1000\text{ s}$ .

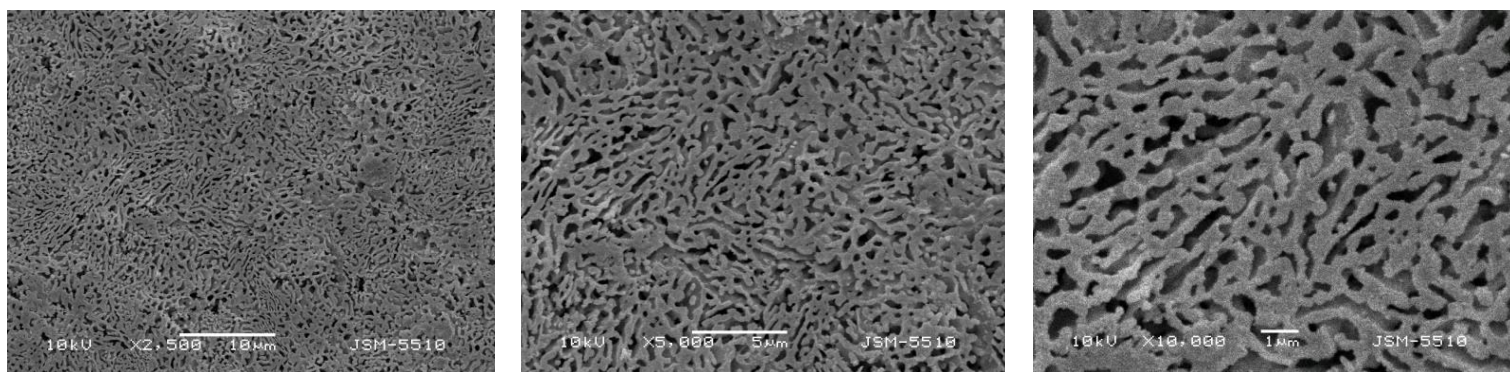
От потенциостатичните криви при потенциал  $-100\text{ mV vs. Ag/AgCl}$ , който съответства на селективното разтваряне на Zn, се вижда, че и при трите сплави процесът започва при почти еднакъв ток, фиг. 31. При сплавта с най-високо съдържание на Bi след  $1000\text{ s}$  токът е най-нисък, което е индикатор за по-бързото протичане на селективното разтваряне. Ако Zn бъде разтворен изцяло, получената порьозна структура става чуплива и крехка, особено при състава  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_5\text{Bi}_{25}$ , което е и причината пълното разтваряне на цинка да не бъде завършено (стойността на тока да достигне до  $0\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ).



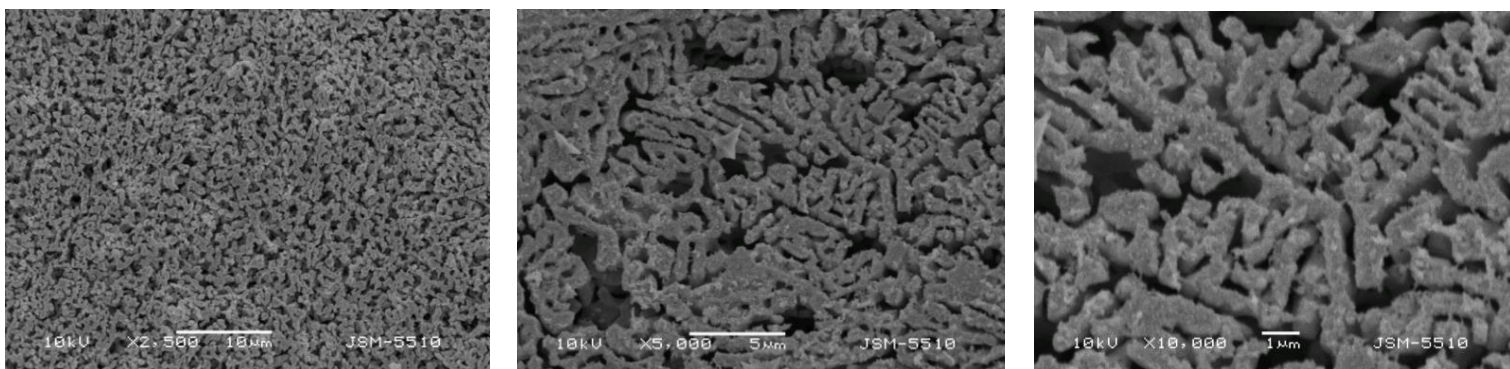
Фиг. 31. Потенциостатични криви на  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_5\text{Bi}_{25}$ ,  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Bi}_{15}$  и  $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{25}\text{Bi}_5$ , получени при бързо охлаждане във воден разтвор на  $0.1\text{ M HClO}_4$  при потенциал  $-100\text{ mV vs. Ag/AgCl}$ .

Наблюдават се разлики в получената порьозна структура при сплавите с различен състав, фиг. 32, фиг. 33, фиг. 34. При сплавите с 5 и 15 at.% Bi се наблюдават „отворен тип“ пори, докато при сплавта с 25 at.% Bi, морфологията на порьозния материал се различава значително, като микроструктурата

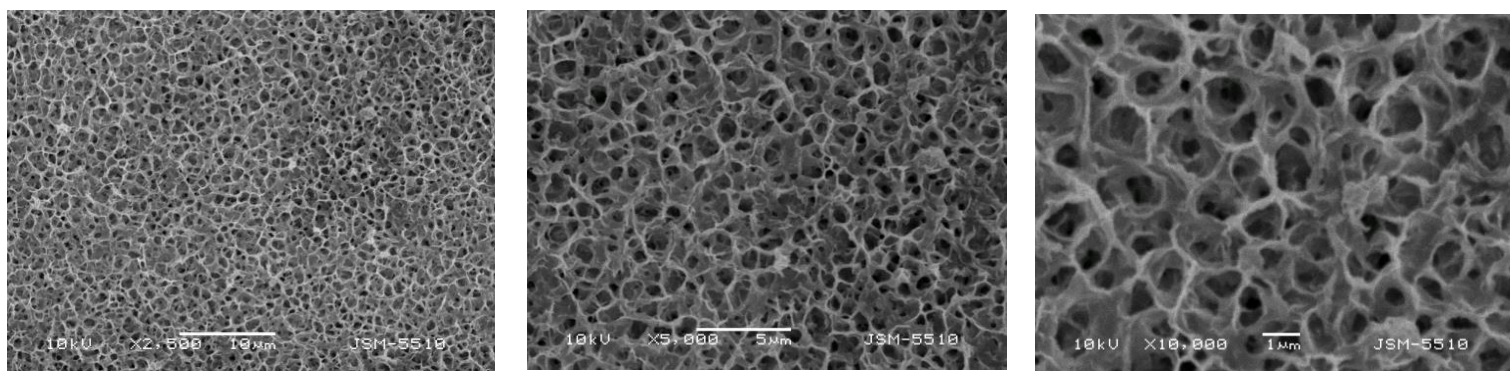
наподобява пори от затворен тип. Въпреки, че размерът и формата на порите при всички сплави съответства на тези на Zn фаза преди разтваряне, се откриват и някои разлики при различните състави. При сплавта със състав  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$ , както размера на порите ( $\sim 200$  nm), така и дебелината на лигаментите ( $\sim 600$  nm), са по-големи от тези от тези при  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$ , която е със сходна микроструктура – дебелината на лигаментите е  $\sim 300$  nm и порите са по-малки. За разлика от двете сплави със сходна микроструктура, порите при тази с най-високо съдържание на Bi са много по-големи – около  $1 \mu m$ .



Фиг. 32. СЕМ микрографии на селективно разтворена  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  сплав.

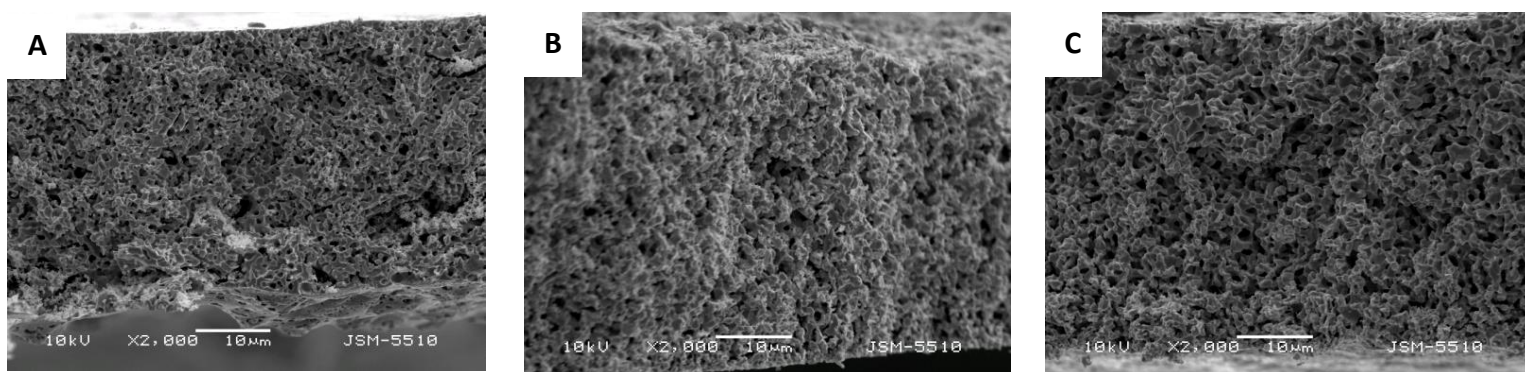


Фиг. 33. СЕМ микрографии на селективно разтворена  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  сплав.



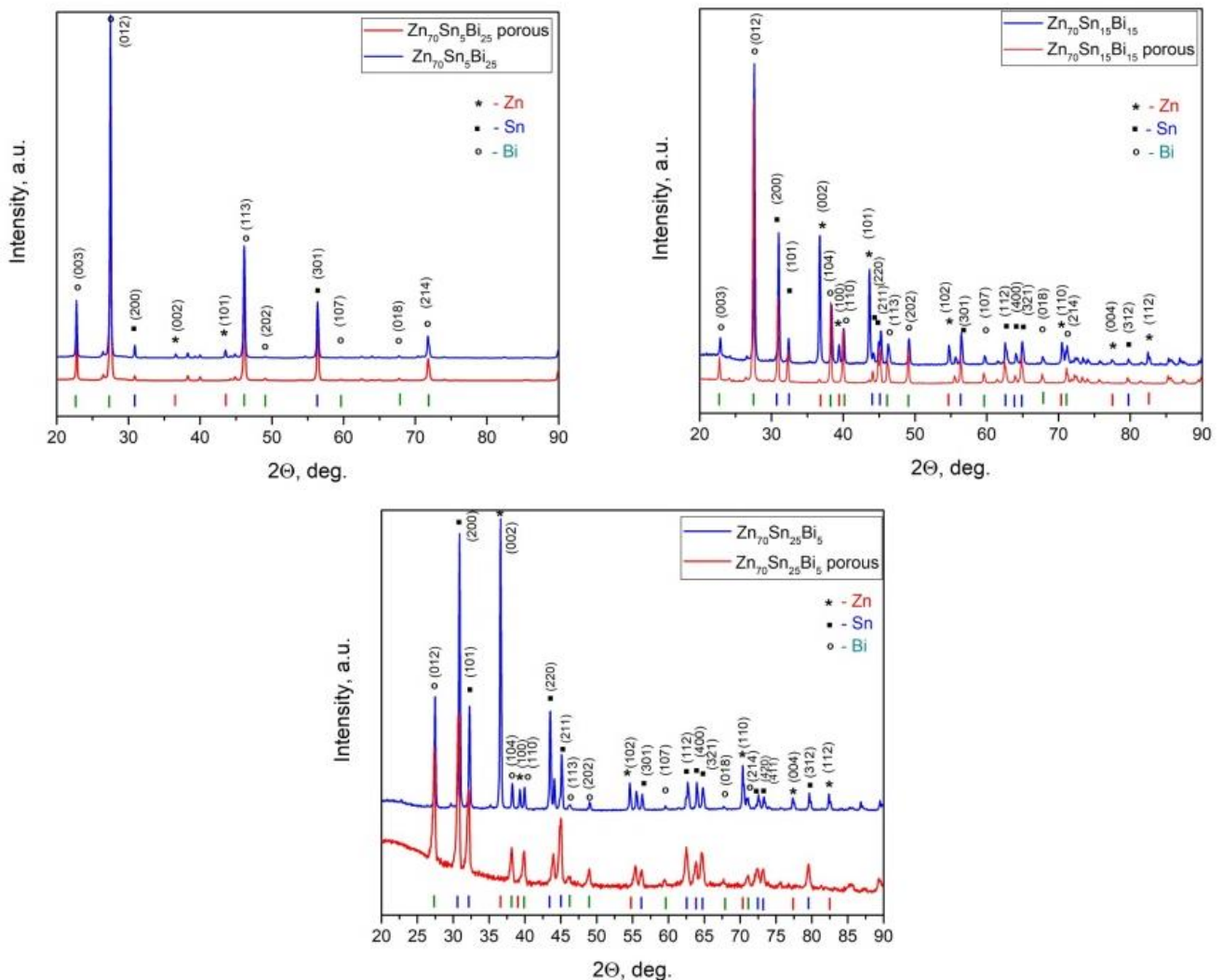
Фиг. 34. СЕМ микрографии на селективно разтворена  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$  сплав.

За трите състава изображенията получени от напречните сечения показват равномерна порьозност по цялата дебелина на лентата, фиг. 35. Споменатите до момента морфологични разлики, дължащи се на първоначалните състави на сплавите, се потвърждават. Получените разлики в морфологията и размера на порите при трите сплави очевидно са в резултат на различния първоначален химичен и фазов състав. Дифузионната подвижност на атомите, които образуват порьозната структура също е различна – има значителна разлика в дифузионните коефициенти на Sn и Bi в сходни сплави [222,223].



Фиг. 35. СЕМ микрографии на напречно сечение на  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$  (A),  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  (B) и  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  (C) сплави.

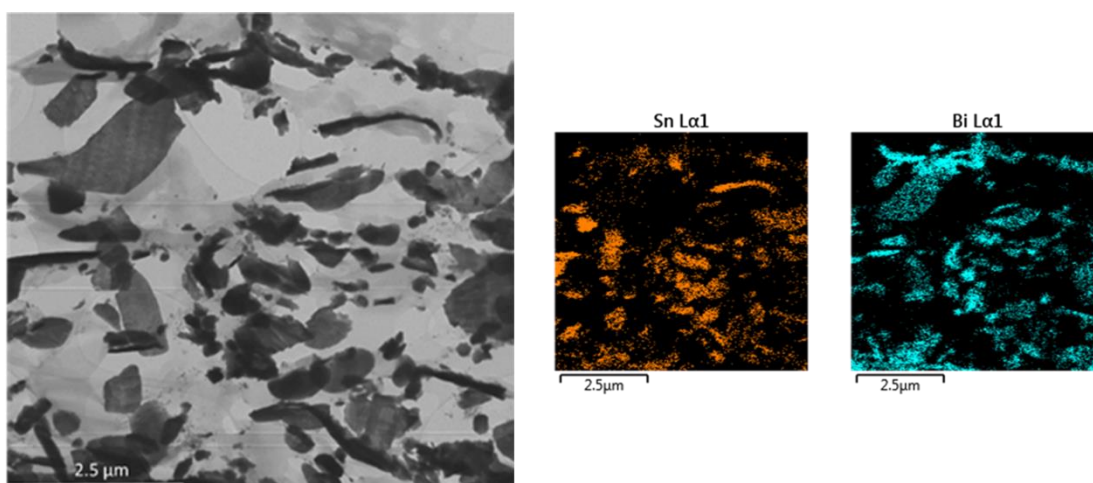
За да се потвърди, че при условията на селективно разтваряне металът, който се разтваря е Zn, а Sn и Bi образуват порьозната структура е проведен допълнително рентгеноструктурен анализ на разтворените материали, фиг. 36. И при трите състава, след селективно разтваряне, се наблюдават само дифракционните пикове на Sn и Bi, като интензитетът им е различен при различните състави. Позицията на пиковете на Bi, сравнени с тези преди разтваряне не се променя, докато дифракционните пикове на Sn след селективно разтваряне са отместени към по-малки ъгли, в сравнение с тези на чистия Sn. Това показва, че по време на селективното разтваряне не се разтварят само Zn кристалити, а и Zn атоми от Sn(Zn) твърд разтвор.



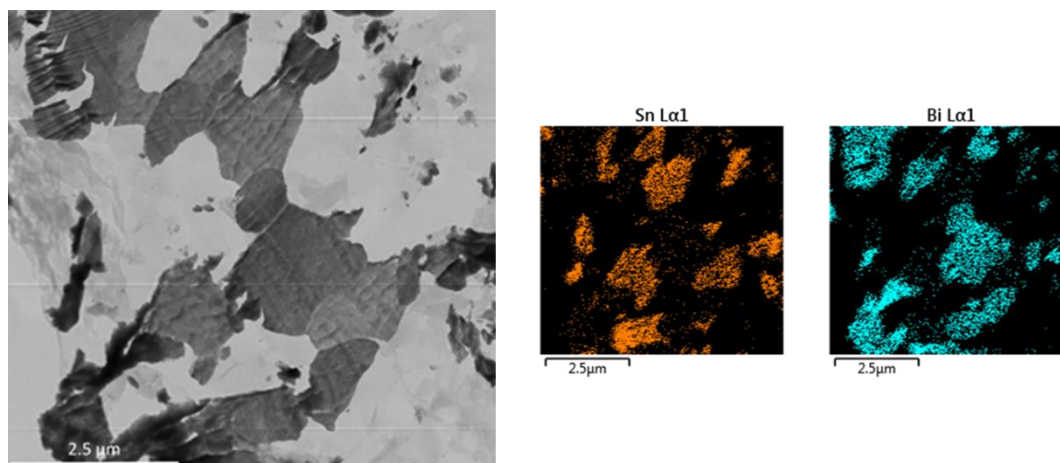
Фиг. 36. Рентгенови дифрактограми на Zn<sub>70</sub>Sn<sub>5</sub>Bi<sub>25</sub>, Zn<sub>70</sub>Sn<sub>15</sub>Bi<sub>15</sub> и Zn<sub>70</sub>Sn<sub>25</sub>Bi<sub>5</sub> сплави преди и след селективно разтваряне.

Проведен е допълнителен TEM/EDS анализ на трите селективно разтворени сплави, фиг. 37, фиг. 38, фиг. 39. Химичният състав съответства на отношението на двата неразтворени метала, Sn и Bi, в изходните ленти. Трябва да се отбележи, че по време на подготовката на пробите за микроскопското изследване (рязане с УлтраМикротом) цялостта на лигаментите, които формират поръзната структура е частично нарушена.

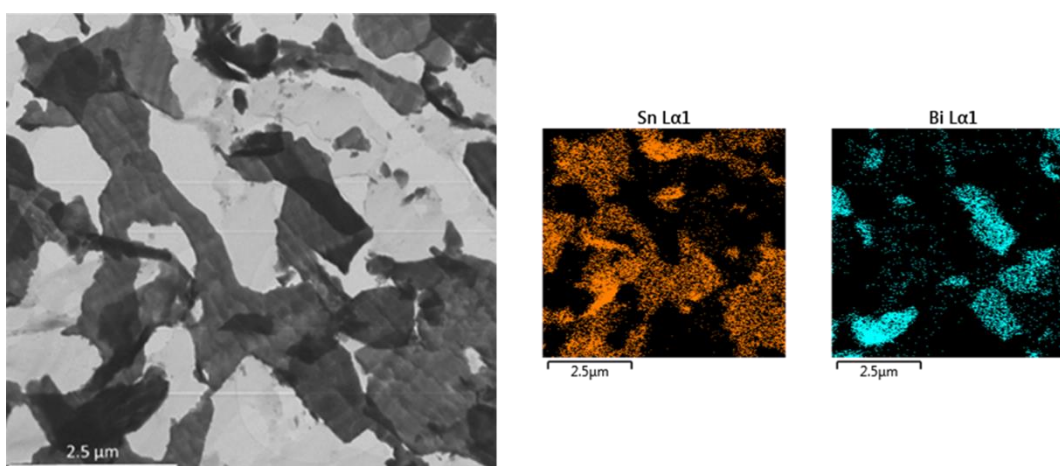
Получените резултати от TEM/EDS потвърждават тези от рентгеноструктурния анализ на селективно разтворените сплави, показвайки наличието основно на Bi и Sn кристали. Разпределението на елементите е обобщено в таблица 3.



Фиг. 37. STEM изображение и EDS картографиране на  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$  сплав след селективно разтваряне, получена при бързо охлаждане.



Фиг. 38. STEM изображение и EDS картографиране на  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  сплав след селективно разтваряне, получена при бързо охлаждане.



Фиг. 39. STEM изображение и EDS картографиране на  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$  сплав след селективно разтваряне, получена при бързо охлаждане.

	<b>Zn, at. %</b>	<b>Sn, at. %</b>	<b>Bi, at. %</b>
<b><math>Zn_{70}Sn_5Bi_{25}</math> - разтворена</b>	0,00	30,38	69,62
<b><math>Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}</math> - разтворена</b>	0,00	46,39	53,61
<b><math>Zn_{70}Sn_{25}Bi_5</math> - разтворена</b>	0,00	68,93	31,07

Табл. 3. Разпределение на елементите от STEM-EDS за изследваните сплави.

### ***3. Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> сплав***

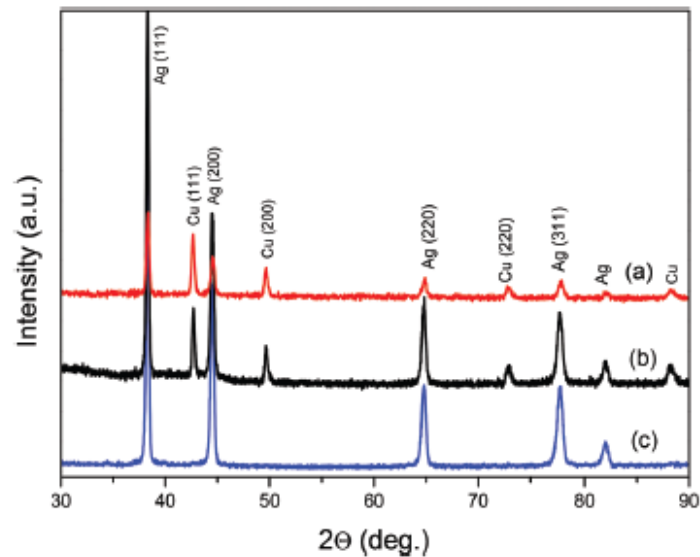
Следвайки поставените цели на дисертационната работа, обект на изследване бе и тройната сплав Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>, подбрана с подходящ състав за формиране на порьозна структура с приложение в йонни батерии.

#### ***3.1. Получаване и микроструктурно охарактеризиране***

С цел изготвяне на порьозен отрицателен електрод за литиево-йонни батерии бе изследвана сплав със състав Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>, получена чрез бърза закалка от стопилка при скорост на въртене на медния диск 2000 об./мин. Дебелината на получената лента е около 50 μm. Микроструктурата на сплавта преди и след селективно разтваряне е изследвана с рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance с CuKα лъчение и с трансмисионен електронен микроскоп - JEOL JEM 2100, 200 kV. Електрохимичните експерименти са извършени в три-електродна клетка с потенциостат-гальваностат PARSTAT 2273, а морфологията и разпределението на елементите след електрохимичните експерименти е изследвана със сканиращи електронни микроскопи SEM JEOL 5510 и Nova NanoSEM. Химичният състав на сплавите след отлагане на сярата е изследван, чрез енергийно-дисперсивна спектроскопия - EDX/JEOL JEM 2100. Клетките за заряд/разрядните експерименти, тип CR2032, са сглобени в инертна атмосфера, използвайки Celgard лента за сепаратор, Li фолио за противоелектрод и електролит 1 M LiPF<sub>6</sub> в смес от етилен карбонат (EC) и диметил карбонат (DMC). Електрохимичните тестове са направени при няколко плътности на тока, използвайки работна станция Bio Logic VNP3B-5.

Получената Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> сплав има двуфазна микроструктура, състояща се от Ag(Al) и Cu(Al) твърди разтвори, фиг. 40. Най-интензивните дифракционни пикове на медта и среброто са добре изразени, като позицията им е леко отместена, заради частичното заместване на Cu и Ag атоми с Al атоми в техните

стенно-центрирани кубични кристални решетки. Самостоятелни Al фази не са регистрирани от рентгеновата дифрактограма.

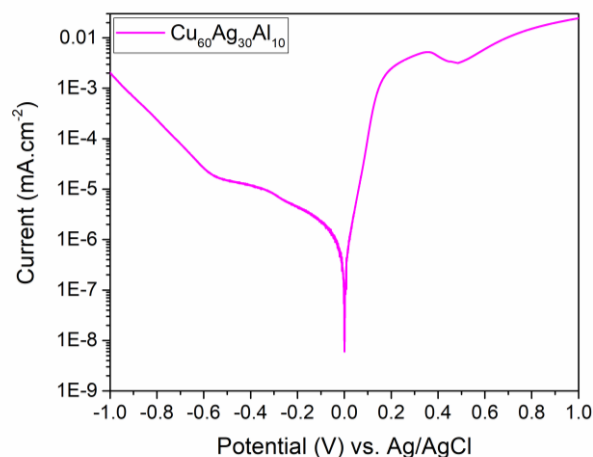


Фиг. 40. Рентгенови дифрактограми на (a)  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав, (b)  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав след 30 мин. селективно разтваряне в 0,1 М  $\text{HClO}_4$  и (c)  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав след 120 мин. селективно разтваряне в 0,1 М  $\text{HClO}_4$ .

### ***3.2. Опоръзяване на изходната сплав чрез електрохимично селективно разтваряне***

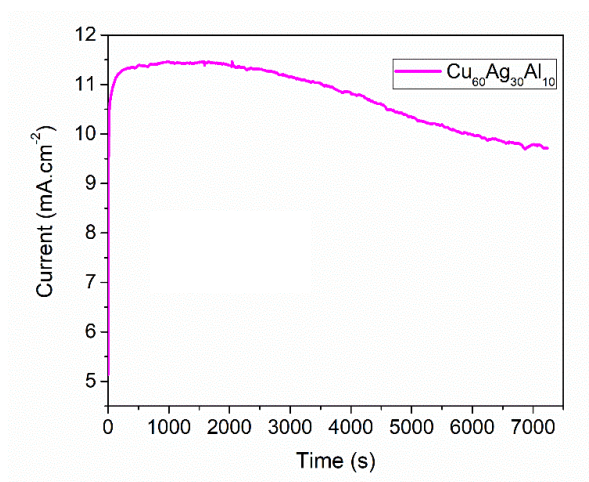
Проведени са потенциодинамични поляризационни експерименти при скорост на сканиране 1 mV/s, с цел да бъде определен потенциалът за селективното разтваряне на Cu и Al от  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав, фиг. 41. От кривата се вижда, че след корозионният потенциал, който се намира при около 0 V, токът рязко нараства и достига до максимум, след който има лек спад съответстващ на пасивната област на сплавта. След нея се наблюдава постоянно покачване на тока, заради протичането на корозионни процеси.





Фиг. 41. Потенциодинамична поляризационна крива на  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав във воден разтвор на 0.1 М  $\text{HClO}_4$ .

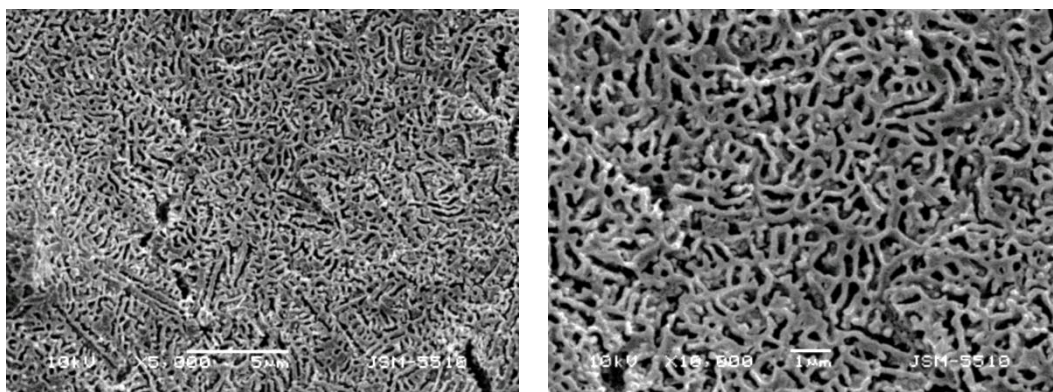
Избраният потенциал за селективното разтваряне е +150 mV vs. Ag/AgCl, който е точно преди пасивната област на сплавта. Потенциостатичните експерименти са проведени във воден разтвор на 0.1 М  $\text{HClO}_4$  за 7200 сек., фиг. 42. В началото за кратко време токът рязко нараства и след това постепенно намалява без резки промени. В зависимост от времето на разтваряне сплавта се обогатява на Ag до 75 at.%, като в същото време съдържанието на Cu значително намалява. Почти пълното разтваряне на Cu от сплавта е потвърдено, чрез SEM-EDS измервания и на показания по-горе рентгеноструктурен анализ.



Фиг. 42. Потенциостатична крива на  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  във воден разтвор на 0.1 М  $\text{HClO}_4$  при потенциал 150 mV vs. Ag/AgCl.

За да се изследва морфологията на сплавта след потенциостатичните експерименти, електродите са изследвани със сканиращ електронен микроскоп. От СЕМ изображенията се вижда образуването на 3-D порьозна структура с добре дефинирана и хомогенна порьозност по цялата повърхност на лентата, фиг. 43. Размерът на лигаментите варира между 100 nm и 200 nm, а размерът на порите и каналите от 100 nm до 2000 nm.

Определени са специфичната повърхност ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) на сплавта след разтваряне –  $S_{\text{ВЕТ}} = \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ , общият обем на порите,  $V_t = 0.007 \text{ cm}^3/\text{g}$  и средният им диаметър,  $D_{\text{av}} = 15 \text{ nm}$ . Несъответствието между размера на порите получен от СЕМ и този, определен от адсорбционния анализ може да бъде обяснено с наличието на голям брой много малки пори, които трудно могат да бъдат наблюдавани със сканиращ електронен микроскоп.

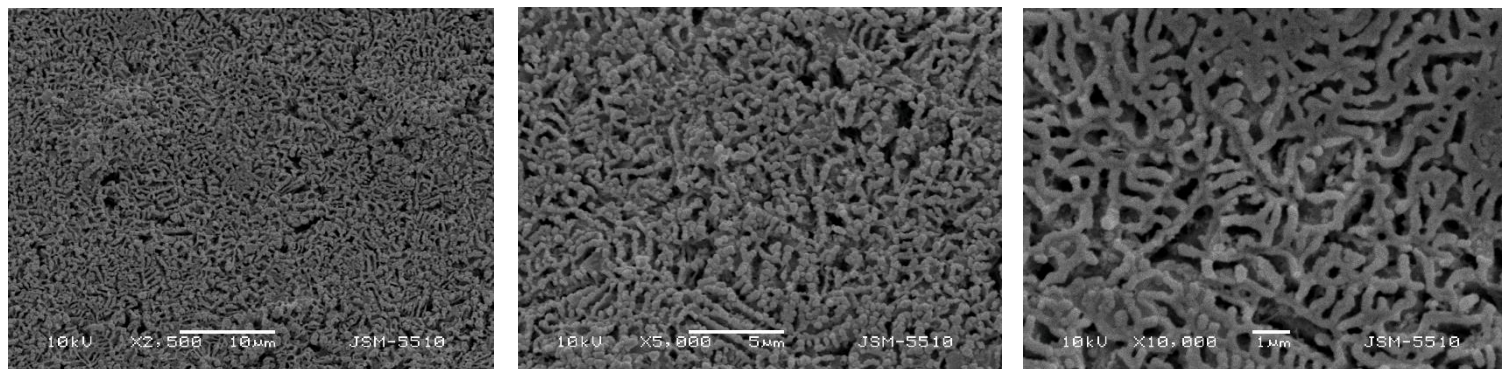


Фиг. 43. СЕМ микрографии на селективно разтворената  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав.

### ***3.3. Отлагане на активен материал***

Получената порьозна структура е използвана като механично стабилна и проводяща подложка върху която директно е отложен активен материал чрез два подхода – от разтвор и чрез директно накапване. Полученият материал е тестван като електрод за йонни батерии в отсъствието на свързващи вещества и въглерод.

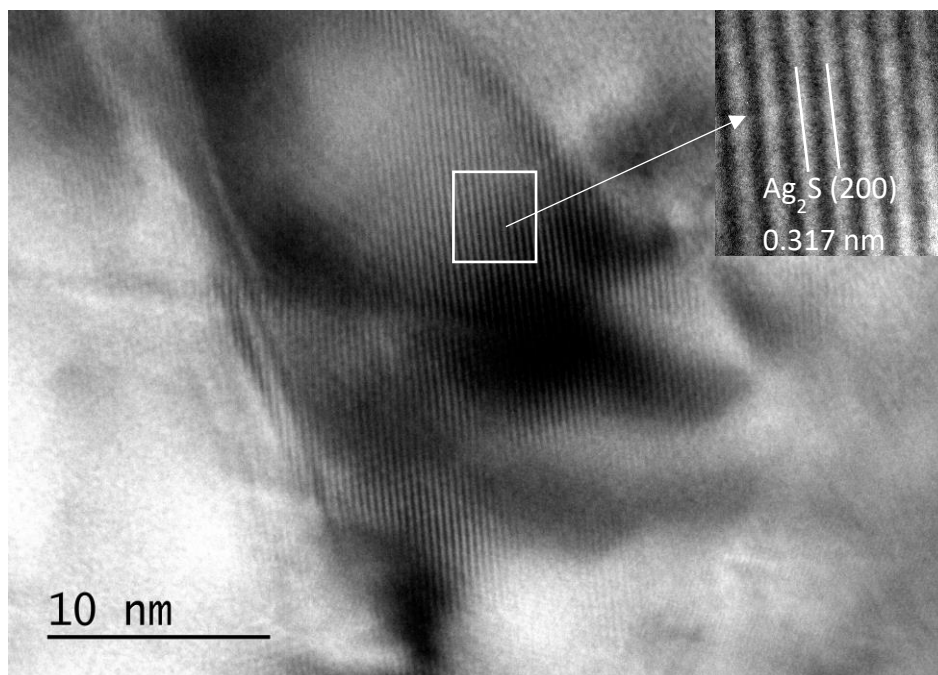
При отлагането на сяра от разтвор, след селективното разтваряне, електродът е измит със спирт, поставен е в ултразвукова вана и директно е потопен във воден разтвор на 0,01 M Na<sub>2</sub>S за 2 минути. Наблюдава се удебеляване на лигаментите от серни кристалчета разположени по цялата повърхност на лентата, фиг. 44.



Фиг. 44. СЕМ микрографии на селективно разтворената Cu<sub>60</sub>Ag<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> сплав след отлагане на сяра във воден разтвор на 0,01 M Na<sub>2</sub>S.

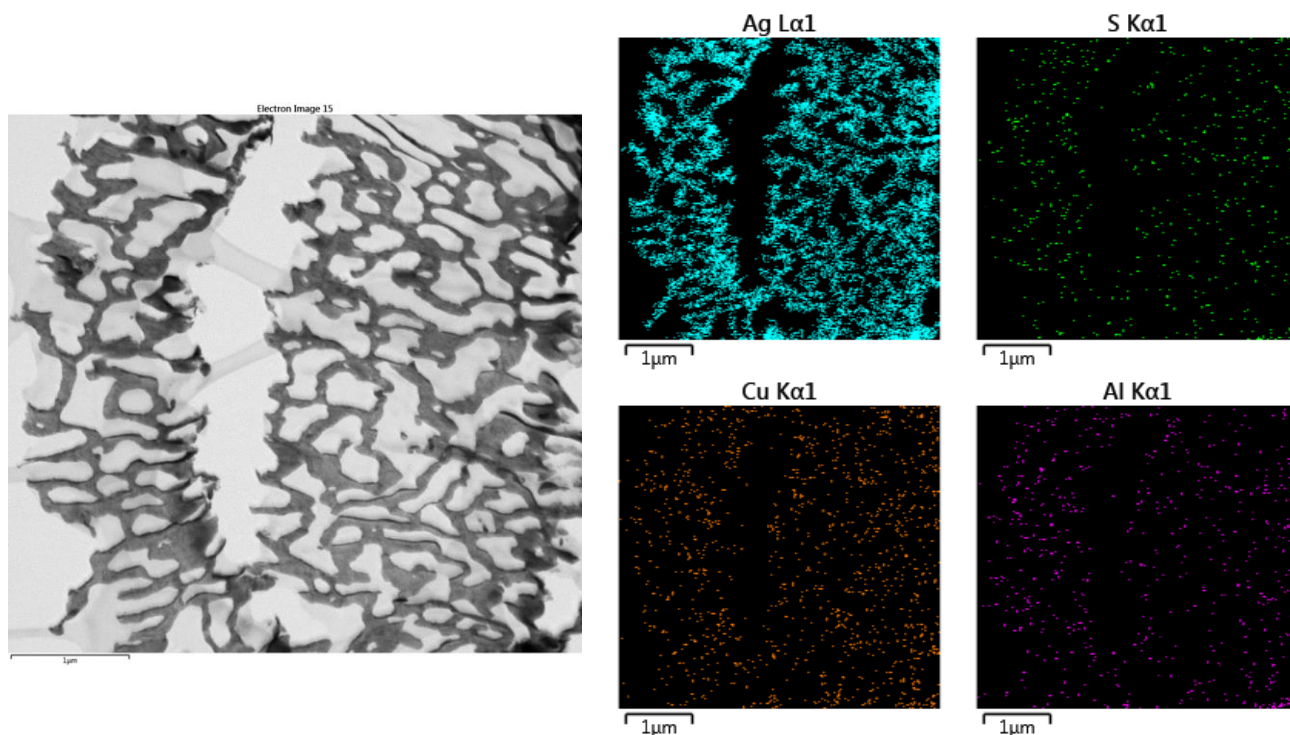
Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ) е използвана за изследване на настъпилите промени в изходния състав на сплавта в резултат на селективното електрохимично разтваряне и отлагането на сяра, както и разпределението на елементите. Пробите са подготвени, като са засмолени в трикомпонентна епоксидна смола и са нарязани с УлтраМикротом с дебелина на срезове ~20 nm.

На представените електронно-микроскопски снимки също се потвърждава отлагането на сяра. Ориентацията на формираните нанокристали от Ag<sub>2</sub>S е с направление (200), което съответства на междуплоскостно разстояние 0,317 nm, фиг. 45.



Фиг. 45. HRTEM след селективно разтваряне и отлагане на сяра при увеличение 600 000 пъти.

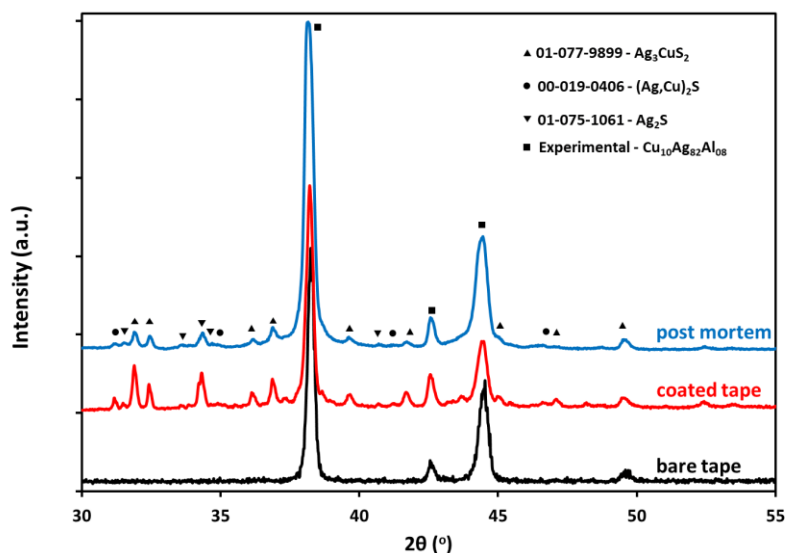
Елементният анализ показва почти пълното разтваряне на Cu и Al от сплавта и формирането на добре дефинирана порьозна структура на основата на Ag. От цветните изображения виждаме, че оставащите елементи, включително и сярата, са хомогенно разпределени в сребърната матрица. Съдържанието на отделните елементи в атомни проценти е: Ag – 93.19 at. %; Cu – 3.64 at. %; Al – 1.62 at. % и S – 1.55 at.%, фиг. 46.



Фиг. 46. STEM изображение и EDS картографиране на селективно разтворената  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав след отлагане на сяра.

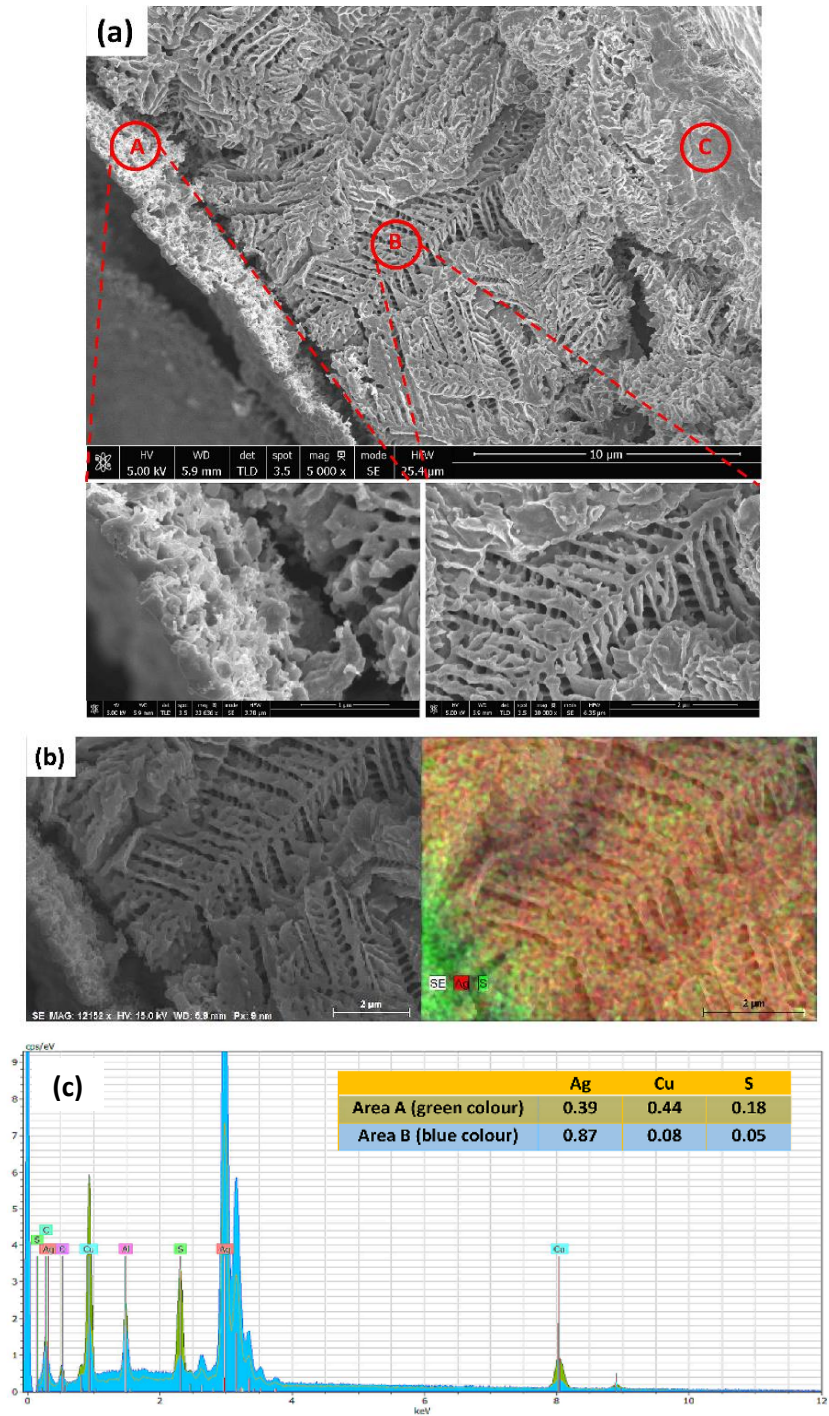
При втория подход за отлагане на активен материал, порьозните подложки са вакуумно инфилтрирани със сяра разтворена в толуен. Контролирани обеми от 20 до 40  $\mu\text{L}$  от разтвора са нанесени капка по капка върху разтворената лента на няколко стъпки. След всяка стъпка електродите са изложени на нисък вакуум, за да се осигури дълбоко проникване на разтвора в порите. Готовите електроди са накаливани при 200 °C в Ag атмосфера за 10 минути. Активното тегло на реакиралата сяра е  $\sim 0,25 - 0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ .

От рентгеновите дифрактограми се потвърждава наличието на моноклинна  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  фаза, заедно с тетрагонална  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  и орторомбична  $(\text{Ag,Cu})_2\text{S}$  интерметални фази, фиг. 47.



Фиг. 47. Рентгенови дифрактограми на  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав, селективно разтворена  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав след отлагане на сяра и след работа като електрод за Li-йонни батерии.

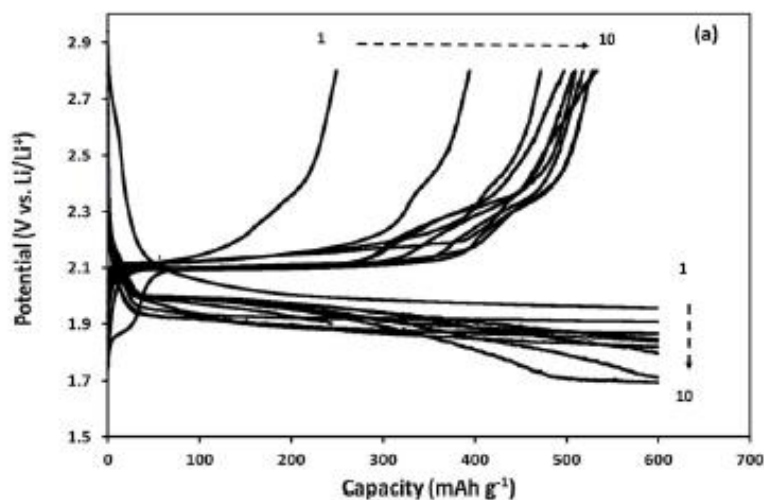
От SEM/EDS анализа, след инфилтрирането със сяра, се виждат три морфологично различни области, фиг. 48 (a). Област **A** представлява плътен суб-микронен ( $\sim 250$  nm) богат на сяра слой върху повърхността на лентата. Област **B** ясно очертава селективно разтворената част на лентата със среден състав  $\text{Cu}_{10}\text{Ag}_{82}\text{Al}_8$ . Област **C** съответства на изходната (неразтворена)  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  сплав. Натрупването на сярата, която формира поръозен слой е доказано и от елементния анализ, фиг. 48 (b), като съдържанията на S, Cu и Ag в области **A** и **B** са обобщени на фиг. 48 (c). Разпределението на сярата върху поръозната структура изглежда равномерно, без големи натрупвания, което предполага доброто омокряне на структурата от разтвора на сяра в толуен.



Фиг. 48. СЕМ микрографии на напречното сечение на сплавта, покрита със сяра, (а), елементен анализ на инфилтрирания и термично обработен електрод, (b), и средни стойности на изграждащите елементи за области А и В, (c).

### 3.4. Използване на поръзната метална структура като компонент на отрицателен електрод в йонна батерия

Представените резултати са за електрода, получен при втория подход на отлагане на активен материал – чрез директно накапване. При първоначалните електрохимични заряд/разрядни тестове при плътност на тока от  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ , изчислена спрямо теглото на реагиралата сяра, процесът на разряд протича много бавно с образуването на плато при  $\sim 1,8 - 1,9 \text{ V}$ , заради кинетичната бариера от богатия на сяра слой. Специфичен лимит на капацитета на разряд беше зададен на  $600 \text{ mAh g}^{-1}$ , за да се въведе практическа експериментална времева рамка. От фиг. 49, се вижда, че докато специфичният капацитет на заряд се увеличава постоянно с всеки следващ цикъл, то крайният потенциал намалява от  $1,95 \text{ V}$  при първия цикъл до  $1,7 \text{ V}$  при десетият цикъл.



Фиг. 49. Крива „потенциал като функция от капацитета“ за първите 10 цикъла на  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_x\text{S}$  електрод при  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ .

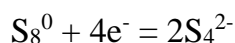
Вземайки под внимание динамиката на специфичните капацитети на заряд и крайните потенциали, както и химичния състав на слоя, при плътност на тока  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ , получените резултати съответстват на реакция, където богатото на сяра



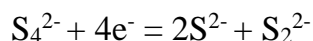
покрытие постепенно се разтваря, поради формирането на дълговерижни полисулфиди  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $6 \leq n \leq 8$ ) при потенциал  $\sim 1.9 \text{ V}$  [224, 225].

В първите няколко цикъла са получени две редукционни плато: [217]

- Първото плато е при  $\sim 2.1\text{-}2.2 \text{ V}$ , където се получават полисулфиди с дължина  $n \sim 6\text{-}8$ .

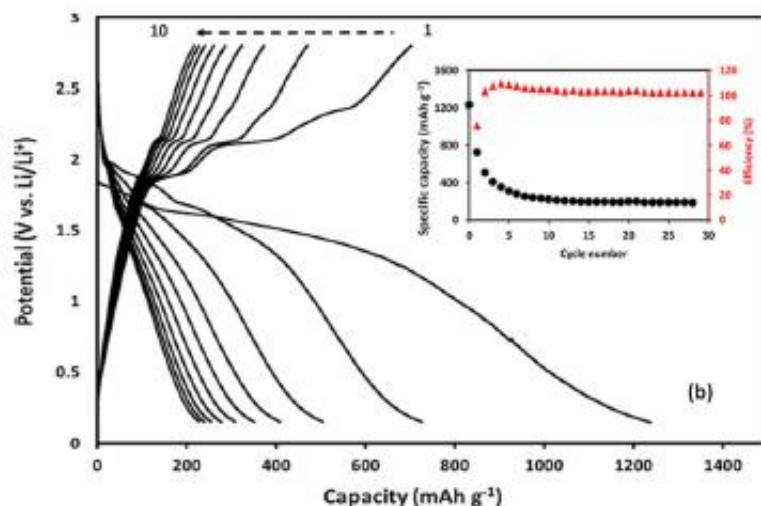


- Второ плато е за  $n < 4$ , което се намира при  $\sim 1.9\text{-}2.0 \text{ V}$ .



От ниския капацитет на първия заряд можем да предположим, че процесът не води до трансформирането на полисулфидите в елементарна сяра, което показва ниската степен на разтваряне на слоя. Повишението на капацитета в следващите заряди е в резултат на формираните върху литиевия електрод полисулфиди от по-нисък порядък, които дифундират обратно, за да генерират полисулфиди от по-висок порядък. Допълнителното плато, което се наблюдава при 10-я цикъл съответства на съхранението на лития в  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_x\text{S}$  електрода, в резултат от реакцията на заместване.

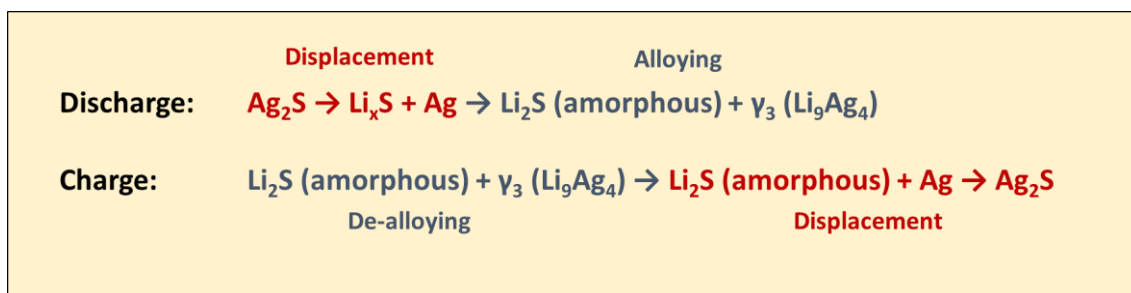
Обобщените резултати от заряд/разрядните експерименти при по-голяма плътност на тока от  $0,4 \text{ A g}^{-1}$  са представени на фиг. 50, където наблюдаваме, че в интервала от потенциали между  $2,8 - 0,15 \text{ V}$  първият специфичен капацитет на разряд надминава  $1200 \text{ mAh g}^{-1}$ , което предполага частичното преодоляване на кинетичната бариера. Заради образуването на слой от твърд електролит (SEI layer) е получена ниска първоначалната ефективност от  $\sim 75\%$ . Разтварянето на останалата нереагирала сяра води до рязък спад на специфичния капацитет след първите два цикъла. Следващото циклиране води до крива с няколко плато в интервала от потенциали между  $2,8 - 0,15 \text{ V}$  и постепенния спад в специфичния капацитет до достигането на стабилна стойност от  $230 \text{ mAh g}^{-1}$  след 15 цикъла, фиг. 50 (в инсет).



Фиг. 50. Крива потенциал като функция от капацитета за първите 10 цикъла на Ag<sub>2</sub>S-Cu<sub>x</sub>S електрод при 0,4 A g<sup>-1</sup> (допълнителната крива показва развитието на капацитета и ефективността за първите 30 цикъла);

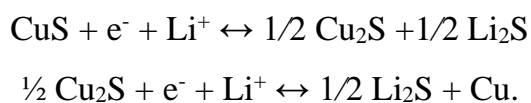
Протичането на реакциите по този начин предполага, че първоначалният спад в капацитета се дължи както на формирането на слой от твърд електролит, така и на разтварянето на полисулфидите, последвано от стабилно циклиране, асоциирано с реакция на заместване с Ag<sub>2</sub>S-Cu<sub>x</sub>S електрод.

В сравнение, нанокмпозитни Ag<sub>2</sub>S/C електроди, докладвани от Hwa et al [217], тествани при по-голям интервал от напрежения от 0,0 до 2,5 V, показват висок капацитет от 430 mAh g<sup>-1</sup> след 100 цикъла, заради комбинация от реакции на заместване и сплавяване/разсплавяване, фиг. 51.

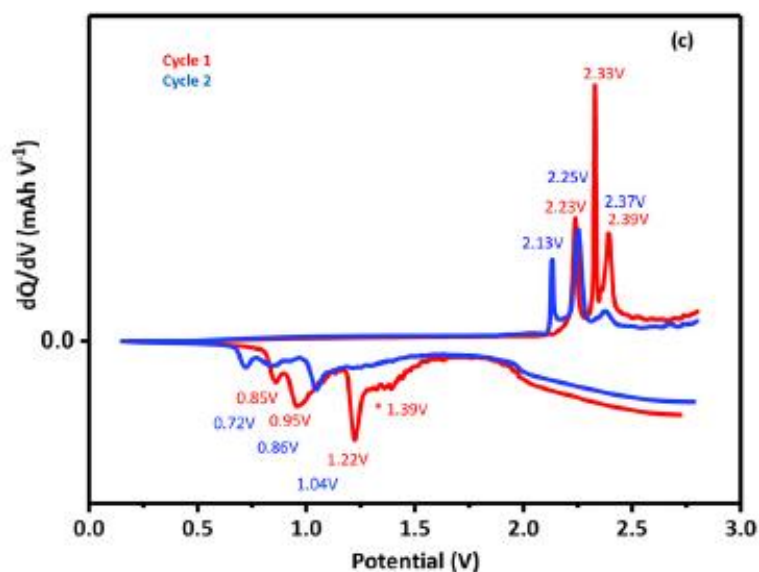


Фиг. 51. Комбинация от реакции, протичащи по време на заряд/разряд на Ag<sub>2</sub>S електрод в интервала от потенциали 2,8 – 0,0 V.

Полученият капацитет от 230 mAh g<sup>-1</sup> леко надвишава теоретичния капацитет на Ag<sub>2</sub>S (217 mAh g<sup>-1</sup>), което показва приноса на Cu<sub>x</sub>S компонент към цялостния капацитет на електрода, чиито теоретичен капацитет е доста по-висок - ~ 560 mAh g<sup>-1</sup>. Debart. et al [215] анализират в детайли механизма на реакция по време на заряд/разряд свързан с Cu<sub>x</sub>S електрод и в заключение твърдят, че реакционният път включва първоначалното формиране на полиморфна Cu<sub>2-x</sub>S междинна фаза, която се трансформира до Cu + Li<sub>2</sub>S, както е показано:

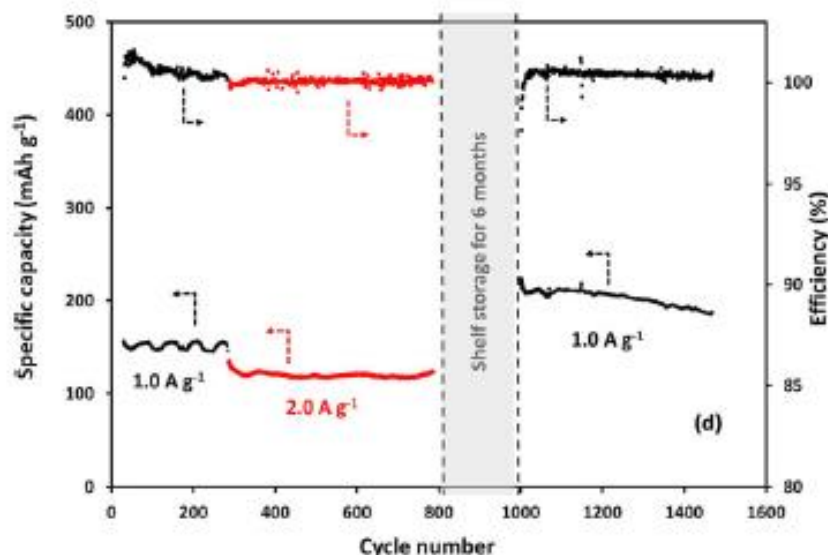


Представените на фиг. 52 резултати подкрепят това предположение. Наблюдават се няколко пика, асоциирани с многостепенния обратим реакционен механизъм на интерметалните (Ag<sub>x</sub>,Cu<sub>y</sub>)S<sub>z</sub> фази с Li<sup>+</sup> в интервала от потенциали от 1,3 V до 0,7 V по време на разряд и от 2,4 до 2,0 V по време на заряд. По време на първия цикъл се появяват три редуционни пика при 1.22, 0.95 и 0.85 V, които са показател за протичането на процеса в няколко стъпки. Окислителните пикове при 2.39, 2.33 и 2.23 V са в резултат на реакциите на де-лителиране. Отместването на пиковете към по-ниски потенциали при вторият цикъл показва намаляването на съпротивлението, причинено от слоя сяра. При потенциали над 2.0 V се наблюдава превръщане на сярата в полисулфиди от по-висок порядък. Широкият пик при ~ 1,4 V може да бъде асоцииран с образуването на слой от твърд електролит.



Фиг. 52. Диференциална крива на капацитета на  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_x\text{S}$  електрод за първите 2 цикъла при плътности на тока  $0,4 \text{ A g}^{-1}$ .

Стабилността на електрода е изследвана, чрез продължителни циклични тестове, като резултатите са представени на фиг. 53. След тестове при плътности на тока от  $1 \text{ A g}^{-1}$  и  $2 \text{ A g}^{-1}$ , клетката е оставена за 6 месеца и след това е тествана отново при  $1 \text{ A g}^{-1}$ . Наблюдава се стабилно поведение на  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_x\text{S}$  електрода при повече от 1200 цикъла. След 250 цикъла при  $1 \text{ A g}^{-1}$  средният специфичен капацитет е  $\sim 150 \text{ mAh g}^{-1}$  със задържане от  $\sim 98\%$ , а след 450 цикъла е  $\sim 200 \text{ mAh g}^{-1}$  със задържане на капацитета от  $\sim 85\%$ . След 500 цикъла при  $2 \text{ A g}^{-1}$  средният специфичен капацитет е  $\sim 120 \text{ mAh g}^{-1}$  със задържане от  $\sim 97\%$ .



Фиг. 53. Стабилност при продължително циклиране с плътности на тока от  $1 \text{ A g}^{-1}$  и  $2 \text{ A g}^{-1}$ .

Стабилното циклично поведение може да се отдаде на природата на реакцията на заместване, която е благоприятствана от подвижността на Ag, Cu и Li йони в метално-сулфидния електрод. В табл. 4 са представени дифузионните коефициенти на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Li}^+$  йони в  $\text{Ag}_2\text{S}$  фаза, експериментално измерени и изчислени от различни автори, където се вижда почти един порядък разлика в дифузионните коефициенти на  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Li}^+$  йони в  $\text{Ag}_2\text{S}$  матрица. По време на процеса на редукция, Ag и Cu се отлагат на повърхността и формират случайно ориентирани дендрити върху  $\text{Li}_2\text{S}$  матрица [215]. По време на процеса на заряд, Li е извлечен и (Ag, Cu) сулфидни компоненти се окисляват отново до метални сулфиди.

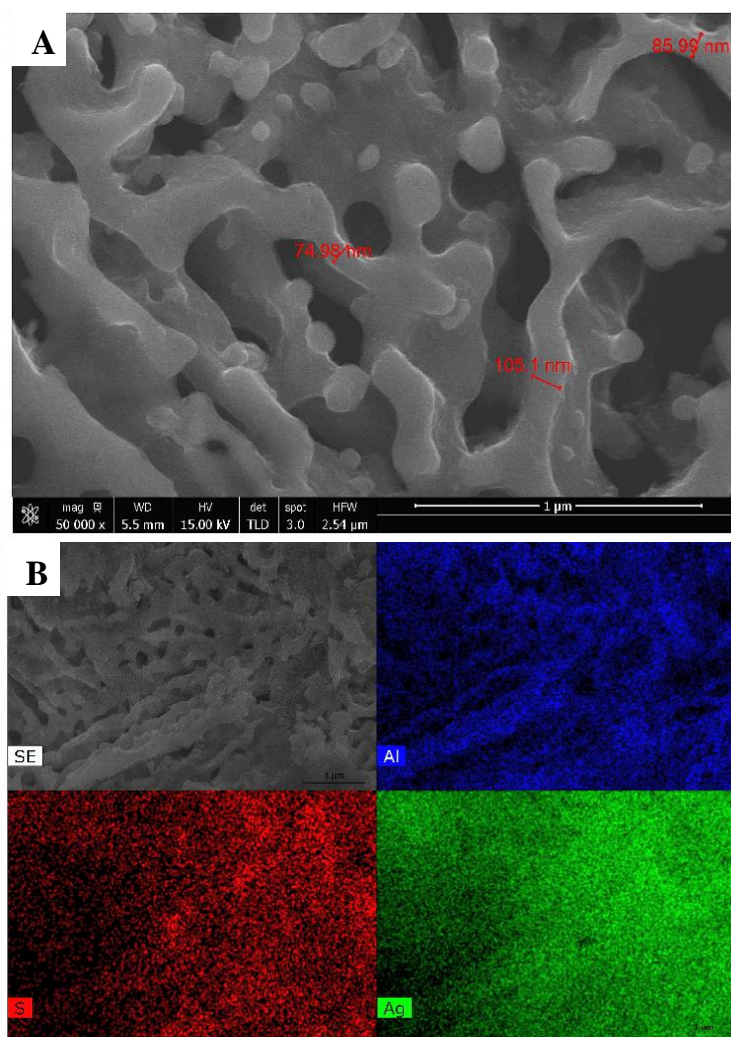
Ние предполагаме, че полученото стабилно циклично поведение по време на заряд/разряд при по-големи плътности на тока от  $1 \text{ A g}^{-1}$  и  $2 \text{ A g}^{-1}$  е в резултат от описаните процеси, които в голяма степен избягват пулверизирането на електрода и подтискат разтварянето на полисулфидните междинни съединения ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ) ( $4 \leq n \leq 8$ ).

Йон	Решетка	Дифузионен коэффициент, ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	Активационна енергия, (eV)	Метод
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$7,34 \times 10^{-10}$	0.4	Изчислено [226]
	$\text{Ag}_2\text{S}$	$1,97 \times 10^{-7}$	-	Експериментално [227]
$\text{Li}^+$	$\text{Ag}_2\text{S}$	$2,34 \times 10^{-11}$	0.52	Изчислено [228]
	$\text{Ag}_2\text{S}$	$\sim 10^{-8}$	-	Експериментално [216]

Табл. 4. Обобщение на публикуваната информация за дифузионните коефициенти и активиращите енергии на дифузия на Ag и Li в  $\text{Ag}_2\text{S}$  матрица.

След близо 6 месеца съхранение в шкаф тестваните отново електроди показват значителен скок в специфичния капацитет, фиг. 53. Този феномен може да бъде обяснен с факта, че протича процес на бавна ерозия по стените на електрода при по-големи плътности на тока, водейки до увеличаването на активната повърхност, чрез формирането на наноструктуриран повърхностен слой. По време на съхранението, тази част на електродната стена реагира с разтворените полисулфиди формирайки нов слой от активния метален сулфид, който след това може да допринесе за увеличаването на специфичния капацитет.

От проведения SEM/EDX анализ след завършването на цикличните тестове ясно се вижда, че след повече от 1000 цикъла електродът запазва поръзната си структура и механичната цялостност. Дебелината на стените на лигаментите е  $\sim 80 - 100 \text{ nm}$ , потвърждавайки отсъствието на съществено пулверизиране на електрода по време на работа, фиг. 54 (A). Елементният анализ потвърждава равномерното разпределение на сярата в Ag матрица, фиг. 54 (B).



Фиг. 54. SEM микрографии на горната част от повърхността на електрода след работа (A), и SEM-EDS разпределение на елементите Ag, S и Al в електрода след работа – напречно сечение (B).

Получените резултати от по-продължителните циклични експерименти дават възможност за приложението на  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_x\text{S}$  нанокomпозит като инхибитор на разтварянето на полисулфидите чрез силни взаимодействия по време на редукционните процеси. Нанокomпозитът ефективно адсорбира полисулфидите и по този начин подобрява дългосрочната работа на батерията. За разлика от други метал-оксидни добавки като  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  и  $\text{MnO}_2$  [229,230],  $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_x\text{S}$  допринася и с допълнителен капацитет в обхвата от потенциали над 1.5 V, а също така и подобрява електронната проводимост на електрода.

## IV. Изводи

От проведените изследвания върху серия от дву- и три-компоненти сплави на основата на *Zn-Sn* и *Zn-Sn-Bi*, могат да се направят следните изводи:

1. По метода на бърза закалка от стопилка са получени сплави със състави  $Zn_{70}Sn_{30}$ ,  $Zn_{70}Sn_{25}Bi_5$ ,  $Zn_{70}Sn_{15}Bi_{15}$  и  $Zn_{70}Sn_5Bi_{25}$ . Сплав със състав  $Zn_{70}Sn_{30}$  е получена също и чрез нормално охлаждане и отливане върху керамична повърхност. Установена е разлика в микроструктурата на сплавите в зависимост от метода на получаване: чрез бърза закалка от стопилка получените метални ленти се характеризират с по-малък размер на кристалитите и по-хомогенно разпределение на фазите в сравнение с нормално охладените сплави.

2. Чрез комбинация от електрохимични анализи са определени подходящите условия (електроден потенциал, вид и концентрация на електролита, време) за протичането на селективно електрохимично разтваряне на по-малко благородния елемент от сплавите.

3. Установена е зависимост между изходния състав на сплавите и морфологията, размера на порите и лигаментите на получените порьозни структури.

4. Порьозната  $Zn_{70}Sn_{30}$  сплав е тествана като електрод за Li/Na-йонни батерии. Установено е, че първоначалният капацитет на разряд в литиевата клетка е около 440 mAh/g, а в натриевата – 250 mAh/g. Установена е по-добра заряд-разрядна циклична стабилност на порьозния електрод в Na-йонната клетка.



От проведените изследвания върху  $Cu_{60}Ag_{30}Al_{10}$  сплав, могат да се направят следните изводи:

1. Чрез бърза закалка от стопилка е получена микрокристална сплав със състав  $Cu_{60}Ag_{30}Al_{10}$ .

2. Подбрани са подходящите условия за протичането на селективно електрохимично разтваряне на Cu и Al от сплавта. В резултат е получена хомогенна порьозност по цялата дебелина на лентата с размери на лигаментите в интервала от 100 до 200 nm и размер на порите и каналите в интервала от 100 до 2000 nm.

3. Порьозната структура е използвана като механично стабилна и проводяща подложка, върху която директно е отложен активен материал сяра, като за целта са използвани два подхода – от разтвор и чрез директно накапване.

4. Получените електроди, след отлагане на сяра, са тествани в Li-йонна клетка. Измерен е обратим специфичен капацитет от  $\sim 230$  mAh/g при плътност на тока  $0.4 \mu A cm^{-2}$ .

5. Установена е много добра циклична стабилност на електрода при повече от 1000 цикъла и плътности на тока от 1 и  $2 A g^{-1}$ , което най-вероятно е в резултат от протичащата реакция на заместване на активния  $Ag_2S-Cu_xS$  материал с Li йони.

## Научни приноси

1. Приложена е оригинална методика за получаване на двойни (Zn-Sn) и тройни (Zn-Sn-Bi, Cu-Ag-Al) сплави от евтектичен тип и в резултат е постигната финокристална микроструктура и хомогенно разпределение на съществуващите кристални фази.

2. Установени са подходящи условия (електроден потенциал, вид и концентрация на електролита, време на разтваряне) на електрохимично селективно разтваряне на синтезираните сплави, в резултат на което са получени порьозни структури с размери на порите и лигаментите в нанометричната област.

3. Показано е, че порьозните структури на основата на Bi и Sn са подходящи отрицателни електроди в Li/Na йонни батерии, работещи на принципа на „сплавяне“ с литий/натрий. Определените разрядни капацитети са обещаващи и мотивират разширяване на изследванията в посока оптимизиране на микроструктурата на сплавите за постигане на висок и стабилен при циклиране капацитет на батерията.

4. Приложена е оригинална методика за изследване на капацитета и стабилността на литиево-серните акумулаторни батерии с използването на порьозни метални структури като механично стабилни и проводящи подложки, върху които директно е отложена сярата.

## Научни публикации във връзка с дисертацията

➤ Vassileva, E., Mihaylov, L., Boyadjieva, T., Koleva, V., Stoyanova, R., & Spassov, T. (2021).

**Porous Sn obtained by selective electrochemical dissolution of melt-spun  $Zn_{70}Sn_{30}$  alloys with lithium and sodium storage properties.**

*Journal of Alloys and Compounds*, 877, 160319, **Q1**.

➤ Tomov, R. I., Mihaylov, L., Bird, L. R., Vassileva, E., Kumar, R. V., Chhowalla, M., & Spassov, T. (2022).

**On the performance of a hierarchically porous  $Ag_2S-Cu_xS$  electrode in Li-ion batteries.**

*Dalton Transactions*, 51(47), 18045-18053, **Q1**.

➤ Vassileva, E., Mihaylov, L., Spassova, M., & Spassov, T. (2023).

**Porous metallic structures by de-alloying microcrystalline melt-spun ternary  $Zn_{70}(Sn, Bi)_{30}$ .**

*Journal of Porous Materials*, 30(2), 485-492, **Q2**

**Резултатите от дисертационното изследване са представени на  
следните научни форуми**

➤ Scientific conference Inframat 2021, Pravets 08-10.09.2021, *Презентация*  
E.Vassileva, L. Mihaylov, T. Boyadjieva, V. Koleva, R. Stoyanova, T.Spassov,  
“Porous Sn obtained by selective electrochemical dissolution of melt-spun  $Zn_{70}Sn_{30}$   
alloys with lithium and sodium storage properties”

➤ Национална студентска конференция по фармацевтични и химични  
науки 2022, Факултет по химия и фармация 5-6.10.2022, *Постер*  
E.Vassileva, L. Mihaylov, T.Spassov  
„Porous Ag obtained by selective electrochemical dissolution“