

Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”
Българска академия на науките



АНАЛИЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПРОВОДЯЩИ ЗАСТЪКЛЯВАЩИ СИСТЕМИ С ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ МЕТОДИ

Николай Божидаров Йорданов

А в т о р е ф е р а т н а д и с е р т а ц и я

за присъждане на образователната и научна степен
„доктор” по специалност 01.05.05 – физикохимия

Научни консултанти:

1. проф. дхн Иван Гуцов, действ. чл. на БАН
2. проф. д-р Лотар Вондрачек,
Ото Шот Институт, Йена, Германия

София, 2017

Дисертационният труд съдържа 82 страници, 44 фигури и 7 таблици. Цитирани са 49 литературни източника. Номерацията на фигурите, таблиците и главите в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

В дисертацията са включени 4 труда, от които 2 – публикувани в международни списания с импакт фактор, 1 – в национално списание с импакт фактор и 1 – в рецензиран сборник от конференция.

Дисертацията е обсъдена и насочена за защита от заседание на Специализирания „Странски-Кашиев” колоквиум по фазообразуване и кристален растеж към ИФХ-БАН, проведено на 27.06.2017г.

Публична защита на дисертацията ще се проведе на _____.2017г. от ____ часа в залата на 2-и етаж на бл. 11 в Научен комплекс 1 на БАН, ул. акад. Г. Бончев, 1113-София.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИФХ-БАН, ст. 402, бл. 11 на горепосочения адрес.

1. УВОД

Теоретично, стъкло представлява всяко термодинамично неравновесно аморфно твърдо тяло, в което е замразена структура, равновесна при по-висока температура или на кой да е външен параметър, при който е получена новата система, посредством бързо изменение на физичния параметър, обуславящ застъкляването на разглежданата стъклообразуваща система. Най-важното свойство на стъклото е това, че е неравновесно. Степента на отклонение от равновесното състояние обуславя и всички останали характеристики на стъклото.

В класическата си формулировка, за да се нарече един материал стъкло, то той би трябвало да е получен задължително при по-нататъшно охлаждане на преохладена стопилка, т.е. задължително да произхожда от стопилката. Това е важно да се отбележи, поради това, че в последни години модерните технологии направиха достъпни много материали, които имат аморфна структура, но са получени по друг път. Един пример за такъв материал е стъкловидният въглерод, който за сега, поради невъзможност да се достигне температурата на топене на въглерода от 4300 К в индустриален мащаб, за да се получи от стопилка в чист вид, се получава при сравнително ниско-температурна пиролиза на органични смоли с високо съдържание на въглерод. Такива материали би трябвало да се казват „стъкловидни”, но техническият жаргон наложи и те също така да се наричат стъкла, каквито са например и

класът на металните стъкла (*metglasses*, англ. ез.). Такива метални стъкла са освен застъклените например, чрез рязко охлаждане или чрез кондензация на парите им чисти метални стъкла, така и сплавите на някои метали, например никел с металоиди като фосфора, или на металоиди, например антимон с неметали като хлора, които могат да бъдат получени по електрохимичен път. Пример за такива са аморфните никел-фосфорни сплави и аморфният „експлозивен” антимон. Казвам всичко това, защото точно тези аморфни образци, които споменах са обект на изследване в настоящия дисертационен труд.

Интересът към тези стъкла е мотивиран от общото тяхно свойство, а именно това че те са проводници от I род, т.е. те са електропроводящи. На базата на тази характеристика и на някои физически зависимости, разгледани подробно в представената дисертация от класическата термодинамика и от времето на Фарадей, могат да се проведат интересни изследвания, които дават възможност термодинамичното характеризирание на тези стъкла, като при това процесът се води изотермично.

В необятния свят на стъклата, повечето класически силикатни, алумосиликатни, боратни, фосфатни и т.н. неорганични стъкла, са непроводими. Така определянето на термодинамичните им свойства може да се извърши само посредством наложилите се като класически, калориметрични измервания, при това в широк температурен интервал. Този метод е сравнително скъп. Въвеждането на електрохимичните измервания като нов и достъпен метод при характеризирането на проводящите стъкла се явява не само като аналитичен такъв, но и като препаративен метод

при отлагането на покрития от аморфни слоеве върху проводящи подложки.

Използването на електрохимията при определянето термодинамичните свойства на проводящи стъкла изисква свързването им в конфигурация на галванична клетка, като се провеждат хронопотенциометрични измервания на изследваните образци спрямо стабилната равновесна модификация на веществото. В случая на моделната система стъкловиден въглерод това е кристалният графит. Големината на генерираната при тази конфигурация електродвижеща сила, ЕДС е пропорционална на топлината (енталпията) на кристализация на стъклото, ΔH_g [J mol^{-1}].

При това се разкрива възможността за нискотемпературно изгаряне на различни модификации въглерод, при което генерираните при този процес парникови емисии не се отделят свободно в атмосферата, а моно- и диксидът на въглерода се свързват в различни карбонатни съединения още в масата на стопения електролит.

2. ОСНОВНИ ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Дисертацията цели изследвания на метални стъкла и проводящи аморфни системи посредством конвенционални електрохимични методи. Във връзка с това се поставят следните основни задачи:

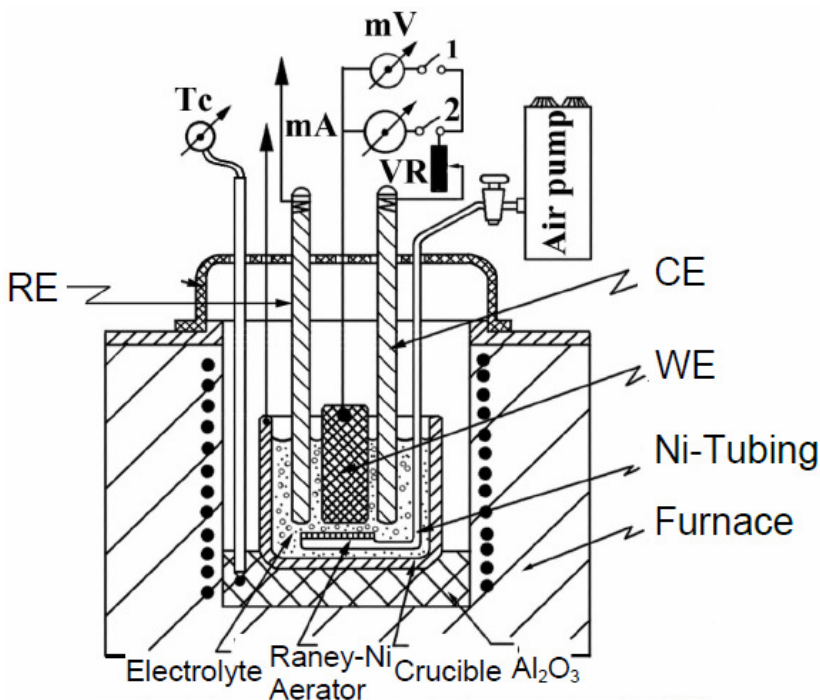
1. Числен анализ на термодинамичните свойства на различни кристални и аморфни модификации въглерод.
2. Измерване на ЕДС на въглеродни системи за определяне основните им термодинамични свойства и изследване на процесите на отлагане върху въглероден работен електрод.
3. Електрохимично формиране на аморфни, Ni-P слоеве върху подходящи подложки.

8. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

8.1 Конструирание на галванична клетка за характеризирание на различни кристални и аморфни модификации въглерод чрез електрохимично изгаряне

За провеждането на измервания за термодинамичното характеризирание на модификации въглерод с различна структура, е конструирана експериментална електрохимична клетка, действаща при температури на стопена алкална основа. Схема на експерименталната постановка е представена на фиг. 7. Системата се състои от електрическа вертикална пещ, в която върху слой от насипен алуминиев оксид е поставен тигел от стъкловиден въглерод, който е свързан към измервателната апаратура. Работните елек-

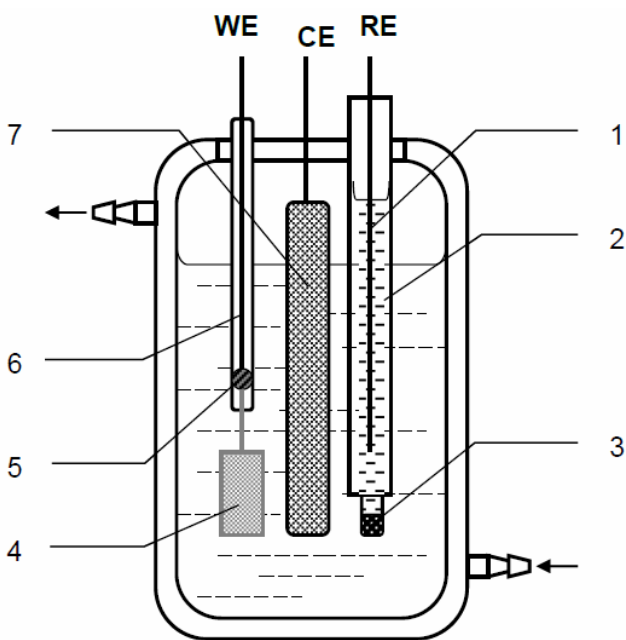
троди представляват разнообразни алотропни и аморфни (синтетични и природни) образци с различна форма. При стопен електролит върху пещта се поставя алуминиев фланец-капак, на който предварително се монтират електродите в стъклени втулки и аератор, изработен от порьозен Рейни-никел и никелова тръба.



Фиг. 7 Схема на експериментална клетка за електрохимично изгаряне на въглерод, разработена в ИФХ-БАН

8.2 Електрохимично получаване на слоеве от кристален никел и от аморфен никел – фосфор върху метални електроди

Електрохимичните експериментални изследвания върху бинерната система никел – фосфор, анализирани и представени в настоящия дисертационен труд бяха проведени с апаратура, състояща се от комерсиален потенциостат-галаностат, модел PGSTAT 101, марка



Фиг. 9 Експериментална измервателна клетка, съставена от работен електрод (WE), противоелектрод (CE) и сравнителен електрод (RE). 1 – Ag/AgCl проводник; 2 – 3М разтвор на KCl; 3 – порьозно стъкло; 4 – платинова пластина; 5 – медно-платинов припой; 6 – меден проводник; 7 – никелова пластина.

AUTOLAB и софтуер NOVA 1.5; воден лабораторен термостат, модел УН, марка MLW; 2 броя термостатиращи се стъклени клетки с воден кожух, изработени по проект от стъклодувната работилница на ИФХ-БАН. Схема на електрохимичната клетка е представена на фиг. 9. Измерванията на потенциала в така представената конфигурация на електрохимичната система бяха провеждани винаги спрямо комерсиален Ag/AgCl сравнителен електрод, модел REF321, марка RADIOMETER ANALYTICAL.

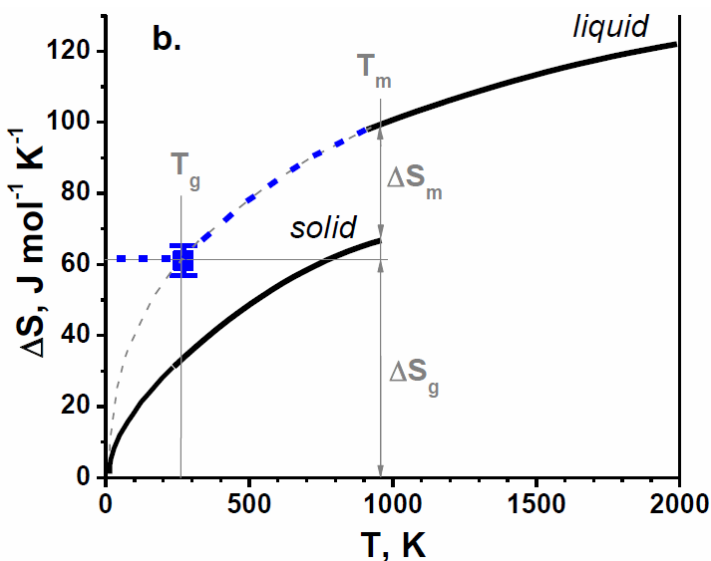
9. РЕЗУЛТАТИ. ТРИ МОДЕЛНИ АМОРФНИ СИСТЕМИ

9.1 БИНЕРНАТА СИСТЕМА “ЕКСПЛОЗИВЕН”

АНТИМОН (Sb–SbCl₃): Физикохимичен и числен анализ

За пръв път тук е определена стойността на замразената ентропия, ΔS_g на метално стъкло, на основата на електрохимични измервания, както е показано на фиг. 13. Даденото тук изчисление съответства на наличните калориметрични данни за тази стъклообразуваща система.

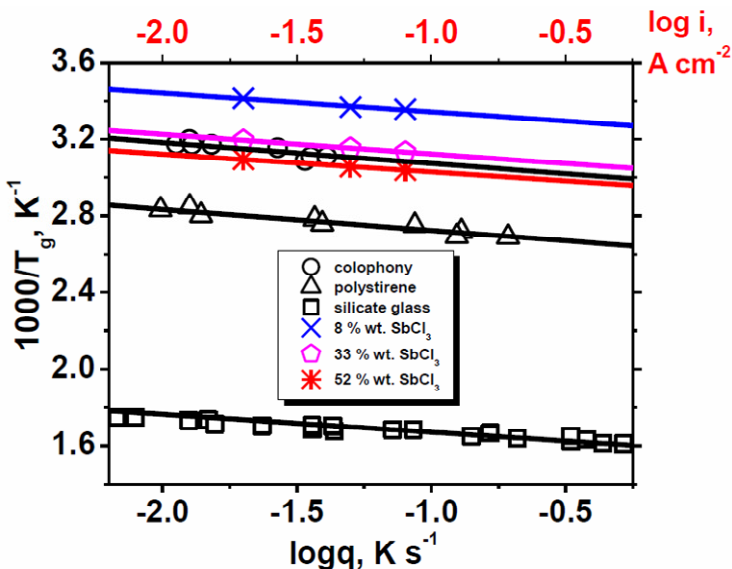
Нека да разгледаме кинетиката на електролитно отлагане на „експлозивен” антимон и енергетичният бариер, свързан с образуването му, в рамките на кинетичния модел на Бартенев – Ритланд. Получените от мен резултати за аморфен антимон са сравнени с тези на Бартенев (вж.



Фиг. 13 Термодинамични свойства на антимон: температурна зависимост на ентропията на антимон.

ΔS_m – ентропия на топене; ΔS_g – замразена в стъкловидната състояние ентропия. Син квадрат - изчислената тук стойност за замразената ентропия в аморфен антимон.

фиг. 14) като са показани условията за застъкляване на няколко типични стъклообразуващи стопилки в координати $1/T_g$ vs. $\log q$. Получават се прави линии в цитираните по-горе координати на фиг. 14. От наклоните на правите в тази фигура е определена активираща енергия, възлизаща на $E_a \cong 20.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Може да се обобщи, че и в двата случая на застъкляване - термично и електрохимично се получава приблизително една и съща активираща енергия.



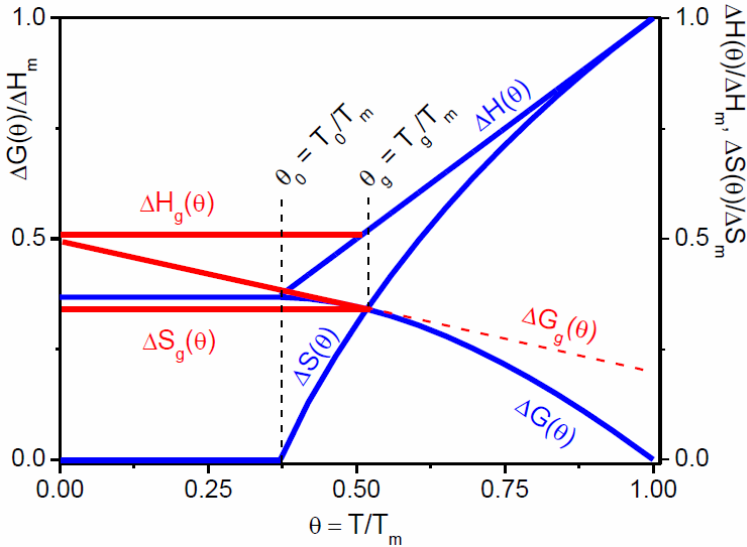
Фиг. 14 Кинетика на застъкляване на няколко моделни стъклообразуващи стопилки дадени от Бартенев при охлаждане и сравнени с данни за няколко състава “експлозивен” антимон Sb – SbCl₃, съответно с концентрация 8, 33 и 52 мас.% SbCl₃, получени електрохимично из воден разтвор на SbCl₃ в HCl.

9.2 СИСТЕМАТА ВЪГЛЕРОД:

9.2.1 Числен анализ на термодинамичните свойства на различни кристални и аморфни модификации въглерод

От интерес е задачата за конструиране ходът на основните термодинамични свойства енталпия, ентропия и свободна енергия с температурата на въглерода. Едно тако-

ва обобщено графично представяне се нарича нернстова диаграма, която е дадена на фиг. 17.



Фиг. 17 Цялостна нернстова диаграма, конструирана за въглерод в безразмерни координати

Сини линии: ход на равновесните фази;

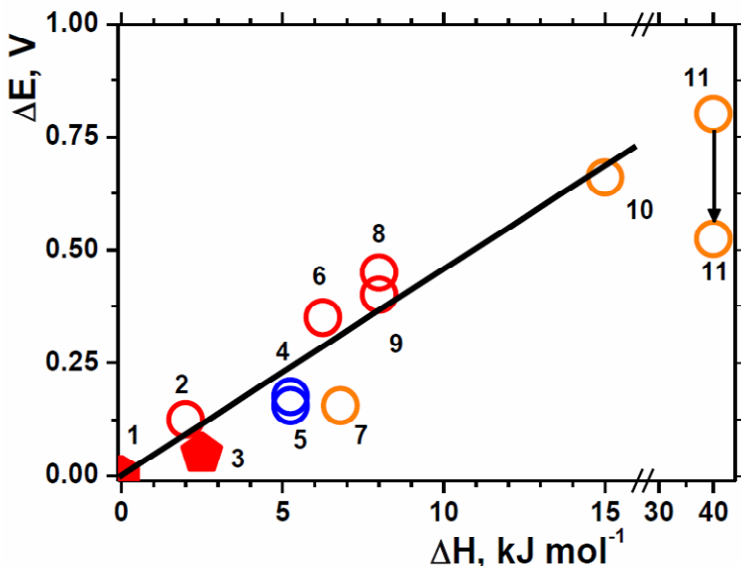
Червени линии: ход на неравновесните фази;

Конструирането на такава диаграма включва използването и на трите принципа на термодинамиката и на общи термодинамични съображения. Диаграмата е обезразмерена по отношение на стойностите на съответните величини при температурата на топене. Със син цвят е представен ходът на съответните функции на равновесните течна и твърда фази, а с червен цвят е даден ходът на неравновесната фаза - въглеродно стъкло. От построението се вижда, че при приетите термодинамични предпоставки е налична значи-

телна ненулева положителна стойност на енталпията и ентропията, съдържащи се в едно идеализирано въглеродно стъкло, което би се получило при охлаждане на хипотетична въглеродна стопилка.

9.2.2 Конструирание на високотемпературна електрохимична клетка за измерване на ЕДС на въглеродни системи и термодинамично характеризирание на различни аморфни и кристални модификации на въглерода

Посредством реализираната тук иновативна експериментална апаратура, описана в глава 8.2 от дисертацията, са характеризирани серия различни природни и синтетични (алотропни и аморфни) модификации на въглерода при конфигурация на галванична клетка, в среда на стопен алкален електролит (например КОН) и окислител - въздух. Измерваната величина е ЕДС на галваничната клетка. На фиг. 21 е демонстрирана и обобщена възможността за термодинамично характеризирание на различни проводящи проби въглерод. Представена е графичната зависимост в координати ЕДС, ΔE и енталпия на изгаряне в оксикалориметър, ΔH на единадесет различни проби въглерод. Тук са сравнени данни, както от собствените измервания на ЕДС и на специфични топлини, проведени в рамките на настоящата работа, така и данни от литературата. Всяка точка на фиг. 21 представлява измерване на поне една величина и референтна стойност за втората величина, както е описано в легендата. Наблюдава се добра линейна зависимост между ΔE и ΔH .



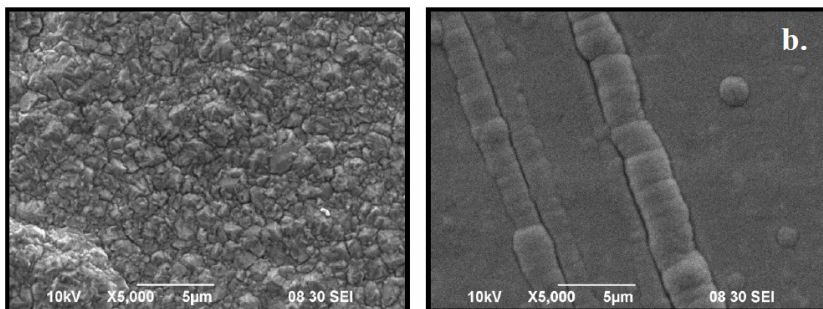
Фиг. 21 ЕДС между графит и различни модификации на въглерода в стопилка на КОН;

1 – микрокристален графит; 2, 5, 6, 7 – проби синтетичен стъкловиден въглерод; 3 – BDD върху Si; 4 – антрацит; 8, 9 – активен въглен; 9, 10 – шунгит; 11 – фулерит;

9.3 БИНЕРНАТА СИСТЕМА НИКЕЛ – ФОСФОР (Ni–P): електрохимичен синтез

При електрохимичното отлагане на слоеве от кристален никел и аморфен никел – фосфор, върху платинови и медни електроди при галваностатични условия, са получени успешно образци от кристално никелово покритие и от покрития на бинерната система никел – фосфор. На фиг. 25 са представени две сравнителни изображения на кристално никелово покритие върху, платина, фиг. 25а и на аморфен

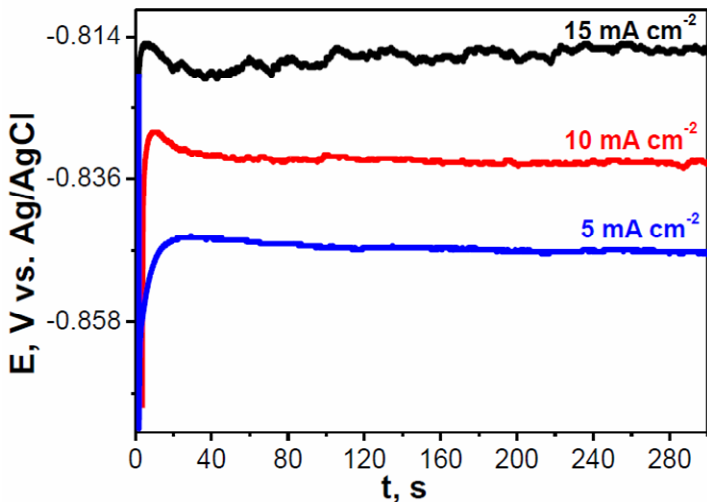
слой от никел – фосфор, фиг. 25b, и двете при увеличение 5 000 х.



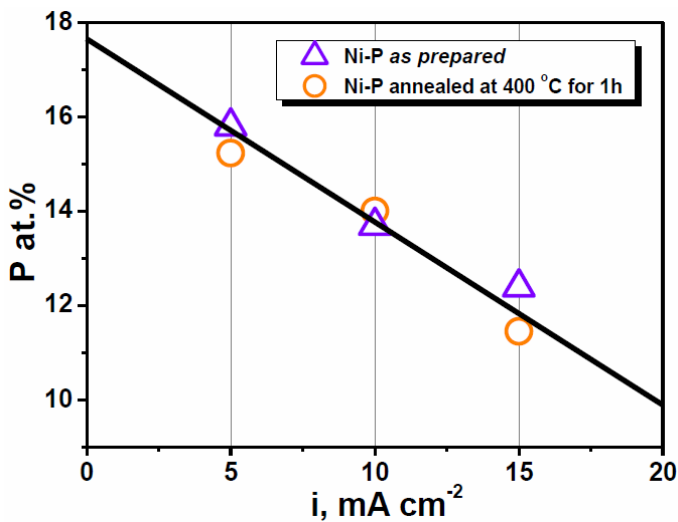
Фиг. 25a – SEM изображение на кристално Ni покритие върху Pt работен електрод; **b** – SEM изображение на аморфно Ni-P покритие върху Pt работен електрод;

С цел определянето състава на получаване при споменатите условия образци и за целите на провеждане на експеримент целящ девитрификация (критализация) на аморфни проби при нагряване, бяха приготвени серии проби при плътности на тока 5, 10 и 15 mA cm⁻². Транзиентите са дадени графично на фиг. 26.

Морфологията на структурата и съставът на пробите с кристално никелово покритие и на тези с аморфно никел-фосфорно покритие са определени посредством комбиниран енергийно-дисперсивен рентгенов анализ и сканираща електронна микроскопия (SEM-EDS). Енергийно-дисперсивният анализ на състава на кристалните и аморфните проби е представен графично на фиг. 27. Съдържанието на фосфор в пробите е в интервала 11 – 16 ат.% като е наличен тренд на намаляване съдържането на



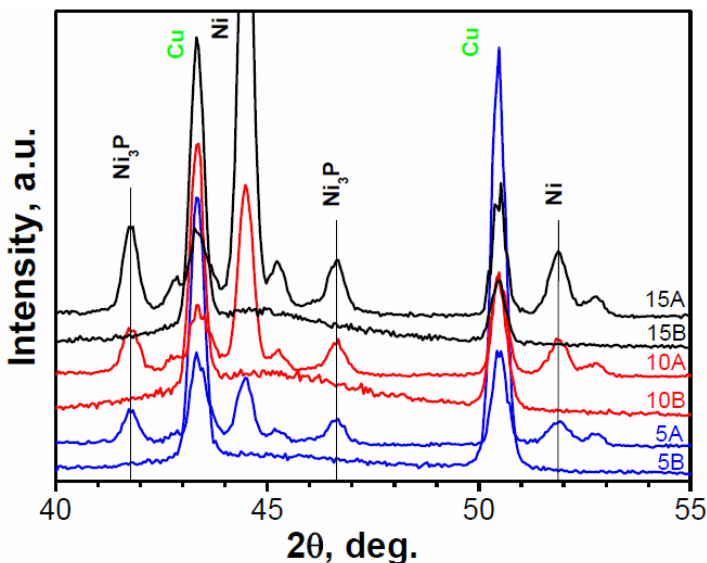
Фиг. 26 Транзиенти на потенциалите при галваностатично отлагане с препаративна цел на Ni-P образци върху Cu работни електроди



Фиг. 27 Количествен EDS анализ на слоеве от Ni-P, отложени върху Cu работни електроди

фосфор с увеличаване плътността на тока. На фиг. 27 с отворени кръгчета е даден съставът на електролитно получените образци (*as-prepared*), а с отворени триъгълници са същите проби след отгряване в инертна атмосфера.

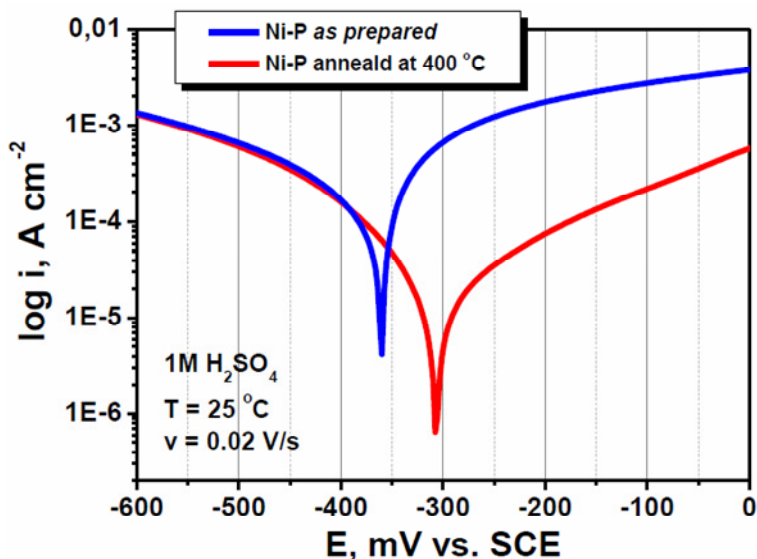
Както на аморфните, така и на термично-третираните проби бяха снети XRD рентгенови спектри с техниката *grazing incidence*, под малък ъгъл на приплъзване от 3° , с цел да се елиминира в максимална степен ефектът на подложката (меден субстрат) върху спектрите. Дифрактограмите са представени графично на фиг. 29. Пробите с индекс „А” съответстват на отгрят образец, докато тези с индекс „В” – на аморфен първоначален *as-prepared* образец.



Фиг. 29 Сравнително представяне на XRD спектри на отложени при 5, 10 и 15 mA cm⁻² аморфни *as prepared* (серия В) образци и същите такива отгрети в инертна атмосфера при 400°C (серия А)

От спектрите на фиг. 29 ясно се разграничава аморфният хало пик на пробите „В” от интензивните и характерни пикове - принос на кристална структура в спектрите „А”. Числата 5, 10 и 15 съответстват на плътността на тока (mA cm^{-2}), при която е получен съответният образец.

На фиг. 37 е представено сравнително представяне на потенциодинамични криви, снети в разтвор на 1 М сярна киселина и термостатирани при температура $T = 25^\circ\text{C}$ на два образца, получени при еднакви условия, с тази разлика, че единият образец е отгрят в инертна атмосфера за 1 час при $T = 400^\circ\text{C}$, а другият е в първоначално аморфно състояние *as prepared*.



Фиг. 37 Сравнително представяне на потенциодинамични криви на аморфен Ni-P образец и такъв отгрят при 400°C

Наблюдава се понижение на корозионния потенциал на пробата, подложена на девитрификация (нагряване), като се измерва разлика в корозионните потенциали $\Delta E = 52.0 \text{ mV}$. Точните стойности на измерването са обобщени в табл. 7.

Табл. 7 Стойности на корозионните величини от измерванията, представени на фиг. 37

Проба	$E_{\text{корг.}}, \text{ mV}$	$\log i_{\text{корг.}}, \text{ A cm}^{-2}$
Ni – P <i>as prepared</i>	-359.9	4.2E-6
Ni – P при 400 °C	-307.8	6.4E-7

ИЗВОДИ

От проведените изследвания и получените резултати могат да бъдат направени следните изводи:

- **Изводи към Глава 9.1**

1. Установено е от електрохимични данни, че в аморфната сплав Sb–SbCl₃, се съдържа значителна ненулева, положителна стойност на замразени енталпия, ΔH_g и ентропия, ΔS_g . В температурния ход на споменатите две величини, екстраполацията към равновесния ход на функциите показва добро съответствие.
2. Установена е сходна активизираща енергия на застъкляване при термично и електрохимично фиксиране на стъкловидното състояние при три

състава “експлозивен” антимон, съгласно сравнителния анализ на кинетичния модел на Бартенев – Ритланд.

- **Изводи към Глава 9.2.1**

3. От стойностите на свободната енергия на Гибс в нернстовата диаграма се вижда, че от хипотетичната стопилка въглерод могат да се получат кристалните модификации - графит, диамант и различни синтетични модификации стъкловиден въглерод. Не и обратно.

- **Изводи към Глава 9.2.2**

4. Установено е, че ЕДС между различните кристални и аморфни модификации на въглерода е в границите 100 – 800 mV, свързани като работен електрод.
5. Електрохимичните методи се оказват лесно приложим и евтин вариант, в сравнение с класическите калориметрични методи за определяне термодинамичните свойства на проводящи въглеродни проби.

- **Изводи към Глава 9.3**

6. Съдържанието на фосфор в аморфни Ni-P слоеве:
 - i) Намалява с увеличаване плътността на

тока, при отлагане в уотсов електролит, с плътности на тока от 5 до 15 mA cm⁻².

ii) Не се наблюдава зависимост на съдържанието на фосфор от плътността на тока в интервала 10 – 100 mA cm⁻² при използване на електролит, съдържащ цитратни и ацетатни йони.

7. В DTA кривите на проби от аморфен Ni-P се наблюдават два термични ефекта, които са тълкувани като температура на застъкляване, T_g и ликвидусна температура, T_l .
8. Отношението ($1/2$) на двете характеристични температури, T_g и T_l е в добро съответствие с теорията за проводящите метани стъкла.
9. Кинетичният анализ на температурата на застъкляване, T_g , дава стойност на активираща енергия на застъкляване, която е в очаквания интервал.
10. От сметите потенциодинамични криви на аморфни никел-фосфорни проби са определени корозионните потенциали. Намерено е добро съответствие с литературните данни.
11. Корозионните потенциал и ток на девитрифицирани слоеве са понижени в сравнение с тези на аморфните, което говори за повишена устойчивост на отгретите образци.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

- За първи път е предложено посредством електрохимични методи да се определят основните термодинамични характеристики на моделни аморфни твърди тела: замразените енталпия, ентропия и термодинамичен потенциал като алтернатива или като допълващи класическите калориметрични методи на анализ. По-конкретно:
- Определена е стойността на замразената ентропия, ΔS_g , на чист антимоен и са намерени близки стойности на активиращата енергия и при двата процеса на фиксиране на стъкловидното състояние - термично и електрохимично водене на процеса на застъкляване.
- За първи път е изчислена и конструирана цялостната нернстова диаграма за въглерод на базата на трите принципа на класическата термодинамика.
- Демонстрирана е възможността за термодинамично характеризирание на широка гама алотропно-кристални и алотропно-аморфни модификации на въглерода, посредством електрохимично измерване на ЕДС в конфигурация на галванична клетка.

СПИСЪК

на научните трудове, включени в дисертацията

1. **N. Jordanov**, C. Schick and I. Gutzow, Nucleation and crystallization kinetics at variable supersaturation: a new isoconversional analysis approach, CR Acad. Bul. Sci. 61, 11 (2008) 1423-1432. ISSN: 1310–1331; IF = 0.198.
2. **N. Jordanov**, C. Schick, I. Gutzow, Nucleation and crystallization kinetics at variable supersaturation: A new isoconversional analysis approach, Proc. of Fourth Balkan Conference on Glass Science and Technology and 16th Conference on Glass and Ceramics, Vol. 1, Glass, Eds. B. Samuneva, S. Bachvarov, I. Gutzow, Y. Dimitriev, Publ. House Kamea Design Ltd. – Sofia, 2011.
3. **N. Jordanov**, L. Wondraczek, I. Gutzow, Thermodynamic properties of amorphous solids: The electrochemical approach, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 1239-1256. ISSN: 0022-3093; IF = 1.716.
4. **N. Jordanov**, L. Wondraczek, I. Gutzow, Thermodynamic properties of vitreous electrodes in a Ni/NiP glass - crystal Galvanic cell, J. Non-Cryst. Solids 382 (2013) 125–132. ISSN: 0022-3093; IF = 1.716.

**Брой забелязани цитати на публикациите,
включени в дисертацията: 5**

**Резултатите от дисертацията са представени
от докторанта на следните
научни форуми:**

1. Nanoscale Phenomena And Structures In Bulk And Surface Phases, Sofia, Bulgaria, 26 February - 02 March 2008, *poster presentation*;
2. 16th Conference on Glass and Ceramics, St. St. Konstantin and Elena, Varna, Bulgaria, 27 September – 01 October 2008, *oral presentation*;
3. Seminar at Rostock University, Rostock, Germany, 17 October 2008, *oral presentation*;
4. 17th Conference on Glass and Ceramics, Nessebar, Bulgaria, 25 – 29 September 2011, *oral presentation*;
5. Seminar at Erlangen-Nürnberg University, Erlangen, Germany, 21 November 2011, *oral presentation*;
6. Stranski-Kaischew Colloquium, 19 January 2012, IPC-BAS, Sofia; *oral presentation*;
7. 1st Scientific Seminar of Young Scientists from IPC-BAS, Sofia, 05 April 2012; *oral presentation*;
8. 3rd International Conference on Glass and Entropy, Wildbad Kreuth, Germany, 24 – 27 June 2012, *oral presentation*;
9. Stranski-Kaischew Colloquium, 20 November 2012, IPC-BAS, Sofia; *oral presentation*;
10. 3rd Scientific Seminar of Young Scientists from IPC-BAS, Sofia, 14 May 2014; *oral presentation*;
11. Closing Scientific Conference supported by Project BG051PO001-3.3.06-0038, 29 September 2014, IPC-BAS, Sofia, *poster presentation*;