

## Авторска справка

**за приносния характер на трудовете на доц. д-р Даниела Ковачева  
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност  
„професор”, по професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна  
специалност „Химия на твърдо тяло”, обявен в ДВ бр. 10/03.02.2012**

Общият брой публикации на кандидата е 133, от които 85 са публикувани в списания с импакт фактор. Общият брой на забелязаните цитати е 694. За хабилитацията през 1999 г. са използвани работи с номера от 1 до 33. Кандидатът участва в конкурса с 42 публикации, като 30 от тях са в списания с импакт фактор. Забелязаните цитати върху публикациите, участващи в конкурса са 353. H-индексът на кандидата е 14 въз основа на всички публикации, и 11 въз основа само на работите представени за участие в конкурса. В настоящата справка научните трудове, представени за участие в конкурса са групирани в няколко основни направления и са представени съгласно номерацията им в приложения списък.

### **1. Синтез и характеризирание на наноразмерни оксиди с приложение като катодни материали в обратими литиеви батерии.**

#### **1.1. Оксиди с шпинелен тип структура.**

За получаване на материалите бе възприет и съществено доразработен от нас нетрадиционен метод на синтез чрез реакция на горене от разтвор – „solution combustion method”. Приложеният метод се базира на взаимодействие между метални нитрати, които са от една страна са изходни вещества за синтеза на крайния оксиден продукт, а от друга страна са окислителни в реакцията на горене и някакво органично съединение, изпълняващо ролята на гориво. Като гориво са използвани различни органични съединения като урея, захароза, глицерин, лимонена киселина и др. Инициира се протичането на саморазпространяваща се химична реакция със силен екзотермичен ефект. Продукт на горивната реакция са аморфни или нанокристални оксиди. В част от работите методът бе модифициран и се прилагаше под формата на “spray combustion”.

В редица работи бе доказано, че избраният метод води до синтез на наноразмерни материали с шпинелен тип структура. Прецизният анализ на зависимостта на параметрите на елементарната клетка, от температурата на нагряване показва, че при температури до 600°C се получават монофазни, но нестехиометрични катион-дефицитни шпинели. Кратка термична обработка при по-високи температури води до синтез на стехиометрични образци, за сметка на незначително нарастване на средния размер на частиците. (Работи 5, 7, 9, 10, 12, 18, 23)

Резултатите от сравнително изследване на катодни материали със състав  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , получени по различни методи на синтез и третирани термично при еднакви условия (Работа 10) показаха, че по метода на реакция на горене се получават катодни

материали с електрохимични свойства сравними и даже по-добри от свойствата на същите по състав материали получени по други методи. В тази работа бе развита идеята за сравняване на морфологичните параметри на получените материали (отношение на размера на кристалитите, определени от рентгеновата дифракция и размера на частиците по данни от сканираща електронна микроскопия), което дава възможност за оценка на степента на дефектност на получените материали, а оттам и до оценка на техните кинетични параметри.

Синтезирани са серии  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), както и двойно-заместени  $\text{LiNi}_Y\text{Co}_{1-2Y}\text{Mn}_{1+Y}\text{O}_4$  ( $Y = 0,05, 0,1, 0,25$  и  $0,45$ ). Рентгенографските изследвания на образците със състав  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), съвместно с анализа на данните от литературата, показва отклонение на експерименталните стойности на параметрите на елементарната клетка от теоретично изчислените чрез уравнението на Поа и йонните радиуси публикувани от Шенън. Според нас, това отклонение се дължи на разлика между йонния радиус на  $\text{Mn}^{3+}$  определен от Шенън за съединения съдържащи само  $\text{Mn}^{3+}$  и този в конкретната кристална структура, в която  $\text{Mn}^{3+}$  заема само половината от октаедричните позиции. Определената от нас стойност за йонния радиус на  $\text{Mn}^{3+}$  е  $0.632 \text{ \AA}$ . (Работа 7)

Използването на материали от втората серия като електроди в обратими литиеви батерии е свързано с по-високия работен потенциал (около  $5\text{V}$ ) в сравнение с чистия  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , дължащ се на електрохимичното окисление на  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^{4+}$ . Използваният от нас метод дава възможност за синтез на монофазни продукти в целия концентрационен интервал, което е много добро постижение, на фона на съобщенията на други автори за трудности при получаване на монофазен  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . (Работа 9)

Интересни резултати бяха получени при сравнение на кинетичните характеристики на нанометричен  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  синтезиран в ИОНХ с микрометричен материал със същия състав произведен от южнокорейската фирма LG Chemicals. Показано е, че тънкослойни електроди от наноразмерния активен материал показват по-бърза електрохимична кинетика и по-обратимо поведение, в сравнение с електроди, изготвени от микроразмерния. Дифузионната реактивност при нанометричните електроди е по-машабна, поради относително високата специфична повърхност на наночастиците. И двата материала проявяват типична зависимост на коефициента на дифузия на  $\text{Li}^+$  от електродния потенциал. Това може да се обясни със силно привличане между интеркалационните центрове, което води до фазова сегрегация и образуването на двуфазна област (т.е.  $\text{Li}^+$  интеркалация става чрез фазов преход). Детайлни структурни и спектроскопски изследвания демонстрираха забележителната стабилност на наноразмерния  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  в електролит  $\text{LiPF}_6$  при високи температури. Изследвани бяха процесите, протичащи на границата електрод – електролит включващи формирането на флуоридни  $\text{LiF}$ ,  $\text{MF}_x$  и оксид-флуоридни съединения  $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{F}_z$ , както и разтваряне на част от йоните на никела и мангана в

електролита, което е по-силно изразено при наноразмерния материал. Независимо от по-високата степен на взаимодействие с електролита, наноразмерните материали показват високи показатели по отношение на циклирането, особено при високи стойности на плътностите на тока. (Работи 14, 22) (*В работа 22 приносът по интерпретацията на ЕПР спектрите е изцяло на колежките от ИОНХ Е.Жечева и Р. Стоянова.*)

## 1.2. Слоести оксидни фази и композити за катоди в литиеви батерии.

В работа (17) са синтезирани и изследвани катодни материали със слоест тип структура  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ . Показано бе, че подобрите температури на термично третиране са най-подходящите за синтеза на слоести материали с високи експлоатационни характеристики. Интересен ефект бе наблюдаван при  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , който показва че електроди от този материал циклирани първоначално при високи температури ( $60^\circ\text{C}$ ) показват по-добро запазване на капацитета, от тези, циклирани при ниски температури ( $30^\circ\text{C}$ ), което се обяснява с факта, че при по-високи температури формирането на повърхностния пасивиращ слой е по-интензивно, но оставя по-голяма възможност за преминаване на литиеви йони през него.

В работа (28) са синтезирани образци  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ . Температурите и времената на термично третиране бяха подбрани така, че да позволяват получаването на *материали с приблизително еднакъв среден размер и разпределение на кристалитите*. При сравнителните електрохимични изследвания бяха измерени капацитети съответно 190, 180 and 170  $\text{mAhg}^{-1}$  за  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ . По бързина на циклиране материалите се подреждат в реда  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2 > \text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 \gg \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ .  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  запазва 50% от началния си капацитет дори при скорост на заряд/разряд = 8С. Проведено беше изследване на устойчивостта на материалите в работен режим, като за целта те бяха циклирани многократно – до 800 цикъла. Химията на повърхността беше изучена с помощта на FTIR, XPS и Раманова спектроскопии. С инфрачервена и фотоелектронна спектроскопия на повърхността на образците бяха открити поликарбонати, литиеви или преходнометални алкил карбонати, метални флуориди и евентуално алкоксиди. Показано бе, че при стареене в стандартен електролитен разтвор на образци от  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ , се увеличава съотношението Ni/M (M=Co, Mn) на повърхността в сравнение с това в обемния материал.

В работа (32) е изследван  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  с различен размер на частиците – от няколко нанометра до няколко микрометра. Проведени са комплексни структурни (рентгено-дифракционни), спектроскопски (инфрачервена, раманова, ЕПР и импедансна спектроскопия) и детайлни електрохимични изследвания. Показано е, че електродите от наноразмерните материали имат забележителна стабилност и висок капацитет при продължително циклиране и стареене при високи температури и висок

потенциал - 4.5 V. Този факт се дължи на специфичните реакции, протичащи на повърхността на електродния материал, водещи до неговото пасивиране. Независимо от факта, че наноразмерните материали реагират по-силно с използваните в клетките електролити, те показват по-добри характеристики от микроразмерните при заряд и разряд с високи плътности на тока, както и добро запазване на високия начален капацитет при циклиране, което се дължи на специфичната им морфология, подходяща за бърз йонен транспорт. При това, при стареене дори и при 70°C, основната маса от активния материал остава непроменена, със запазени добри електрохимични характеристики. Тези качества на наноразмерните електродни материали ги правят особено перспективни за приложение в нови поколения батерии. (*В работа (32) приносът по интерпретацията на ЕПР спектрите е изцяло на колежките от ИОНХ Е.Жечева и Р. Стоянова.*)

Работа (37) е посветена на синтеза и изучаването на образци *от особено перспективни композитни катодни материали* за литиеви батерии с обща формула  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 + (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . ( $0 < x < 0.7$ , през 0.1) с размери на частиците в диапазон от 20 нанометра до 2 микрометра. Материалите с посочените състави представляват смес от две фази: моноклина  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и слоеста ромбоедрична  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Близостта на структурите на двете фази дава възможност за получаване на композитен материал с изключително високо ниво на взаимно проникване на двете фази които са тясно интегрирани и взаимосвързани една с друга на атомно ниво в рамките на кристалит от няколко нанометра. Показано бе, че при висок потенциал от около 4.9V е възможно активирането на моноклинната фаза  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , след което обратимият капацитет рязко нараства. *Механизмите на тази активация са в процес на изучаване от авторите и ще бъдат обект на следващи работи.* За образца със състав  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  беше получен обратим капацитет от 220 mAh/g. Отлични резултати показаха и електроди от този материал циклирани при различна плътност на заряд-разрядния ток.

### **1.3. Изучаване на процесите протичащи по време на комбустивната реакция**

Изучени са етапите и механизмите, протичащи по време на реакция чрез горене при синтез на катодни материали за обратими литиеви батерии, като за целта беше приложен широк набор от техники за термичен анализ (DSC, ARC, TGA) а също така и електронна микроскопия, различни спектроскопски техники (MS, Raman, FTIR), рентгенова дифракция и елементен анализ (ICP). Изследваните системи включваха разтвори, съдържащи метални нитрати в различни стехиометрични съотношения за получаването на някои шпинелни и слоести катодни материали  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  (слоест),  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (шпинел),  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (слоест) и  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (слоест). В резултат на изследванията беше доказано, че независимо от атмосферата при

реакцията (въздух, инертна) се получават еднакви продукти от спонтанната комбустивна реакция и чрез постепенно нагряване на същите изходни разтвори в апаратурите за термичен анализ DSC, ARC и TGA. Реакцията включва частична карамелизация на захарозата, съпроводена с окислително-редукционни процеси на взаимодействието ѝ с металните нитрати. Окончателното разлагане на органичния компонент на изходните разтвори до газообразни продукти приключва при около 400°C. Наличието на кобалтови йони води до стабилизиращ ефект, който се изразява в по-ниската степен на разтваряне на литиевите йони от получените материали във вода. (Работа 30)

#### **1.4. Изследване на механизмите на взаимодействие електрод-електролит и химията на повърхността на електродите.**

Изследванията показват, че всички широко използвани катодни материали взаимодействат активно с алкил карбонатните електролити и развиват повърхностен слой със състав различен от този на обемния електрод. Процесите на формиране на повърхностния слой включват киселинно-алкални реакции, нуклеофилни реакции, полимеризация, разтваряне на 3-d метални йони и фазови превръщания. При всички катодни материали на повърхността се наблюдават флуоридни, карбонатни, оксид-карбонатни и поликарбонатни съединения, както на лития, така и на 3-d металите от катодния материал. Особено активни са процесите на разтваряне при наличие на кобалтови йони в електрода, които окисляват алкил карбонатите до CO<sub>2</sub>, а Co<sup>3+</sup> се редуцира до Co<sup>2+</sup> и преминава в електролита а оттам и върху анода, което пречи на пасивацията му и води до намаляване на капацитета. Особено активни центрове на корозия на материала на катода са контактите между активния материал и свързващата добавка. От тази гледна точка, корозията може да бъде избегната чрез модифициране (покриване) на повърхността на частиците на активния материал с оксиди с основен характер или чрез добавки понижаващи киселинността на електролита или използване на невисок електролит. (Работа 19)

При оксидните активни материали, влиянието на структурния тип не е определящо за взаимодействието им с електролита. Материалите с шпинелна Li(Mn,Ni)O<sub>4</sub> и тези със слоеста структури Li(Mn,Ni)O<sub>2</sub> или Li(Mn,Ni,Co)O<sub>2</sub> показват подобни отнасяния към стандартните електролити, което е показва, че най-вече специфичните отнасяния на кислородните атоми от повърхността на активния материал са отговорни за наблюдаваните взаимодействия. Получени са индикации, че наличието на никел в материала води до засилване на нуклеофилността на повърхностния кислород. Независимо от високата си специфична повърхност за контакт с електролита, наноразмерните активни катодни материали бързо се пасивират, като по този начин запазват високи кинетични характеристики. Като представител на структурния клас на оливините, LiMnPO<sub>4</sub> показва много по-ниска реактивоспособност към електролита

отколкото представителите на двата класа оксидни материали (шпинелните и слоестите) (Работа 29)

## 2. Синтез и изучаване на шпинелоподобни фази.

Уточнени са кристалните структури на шест фази със състав  $Zn_{2-x}Mg_xSnO_4$ , ( $0 \leq x \leq 2$ ) и са получени нови данни за техните сензорните свойства. Уточняването на структурите на образци със състав  $Zn_{2-x}Mg_xSnO_4$  ( $0 < x < 2$ ) показва, че магнезият замества цинка първо в октаедричните позиции и едва след запълването им започва да заема и тетраедричните позиции на шпинелната структура. Заселването на магнезий в тетраедричните позиции води до по-висока концентрация на хидрониеви йони и протони на повърхността на образците и оттам до повишаване на тяхната проводимост и влагочувствителност. Експериментално определената зависимост на параметъра на елементарната клетка  $a$  от съдържанието на магнезий във формулна единица има същия вид като изчислената с използването на “шпинелни” йонни радиуси по *O'Neill* и *A. Navrotski*, докато между изчисленията по *Shannon* и експериментално получените се наблюдава значителна разлика. (Работа 4)

Заместването на част от двувалентните йони в шпинелите със състав  $M_2SnO_4$  ( $M^{2+} = Zn, Mg$ ) с подходяща комбинация от литиеви и калаени йони води до стабилизиране на нов двойно-хексагонал тип структура. *От този структурен тип бяха синтезирани пет нови фази, при които се наблюдава пълно или частично подреждане на металните йони в октаедричния катионен слой.* Кристалните структури на фазите  $Li_2M(II)Sn_3O_8$  ( $Zn, Mn$ ) са уточнени по данни от неутронна дифракция. Кристалните структури на фазите  $Li_2M(II)Sn_3O_8$  ( $Co, Fe, Mg$ ) са уточнени посредством *нов подход на комбинирано използване на рентгеновия и неутронографския спектър на дадената фаза.* Подреждането на катионите в октаедричния слой на двойно-хексагоналната структура води до формирането на шестчленни пръстени от октаедри заети от йоните на калая. Чрез анализ на двойно-хексагоналния структурен тип и сравняването му с други типове структури като шпинелната и рамделитната, бяха посочени факторите, които управляват катионното разпределение в двойно-хексагоналната структура. С влиянието на тези фактори са обяснени причините за подреждането на катионите в октаедричния слой на двойно-хексагоналната структура, наблюдавано за пръв път в синтезираните от нас фази, както и статистическото заселване при фазите, синтезирани от други автори. Получени са данни за диелектричните константи на фазите  $Li_2M(II)M(IV)_3O_8$ . Новосинтезираните фази  $Li_2MSn_3O_8$  ( $M=Zn, Mg$ ) с двойно-хексагонална структура са изолатори. Електричните измервания показваха, че фазите с двойно-хексагонал тип имат по-ниски стойности на диелектричните константи от тези на  $Li_2MTi_3O_8$  ( $M=Zn, Mg$ ) с шпинелен тип структура. (Работи 6,8,16,20)

### 3. Синтез и структурно характеризирание на перовскитови и перовскитоподобни материали.

Тънки слоеве с перовскитова структура и състав  $Ba_2LnBiO_6$  ( $Ln = Ce, Pr, Nd$ ) са отложени чрез спрей-пиролиза върху поликристални корундови подложки. Слоевете бяха характеризирани със SEM, XRD и електрически измервания на проводимостта в мокър и сух въздух. Установено е, че видът на редкоземният елемент определя морфологията и проводимостта на слоевете. Пробите показват два типа проводимост - полупроводников в сух въздух и протонна във влажен въздух, като активационната енергия за протонната проводимост е по-малка в сравнение с тази на полупроводниковия тип (дупчеста) проводимост. (Работа 2)

С методите на неутронната дифракция е изследвано влиянието на частичното заместване на редкоземния елемент с бисмут върху зарядовото и магнитно подреждане в съединения с перовскитова структура  $Bi_{0.25}R_{0.25}Ca_{0.5}MnO_3$  ( $R=La, Nd, Ho$ ). Показано е, че при запазване на концентрацията на зарядовите носители, размерите на А-катиона водят до значителни изменения в структурата, а оттам и до наблюдаваното SE-антиферромагнитно основно състояние. Изследвани са магнитните и транспортни свойства на серия образци  $Bi_{0.5}A_{0.5}Fe_xMn_{1-x}O_3$  ( $0 < x < 0.6$ ,  $A = Ca, Sr$ ) при частичното заместване на Ян-Телеровия  $Mn^{3+}$  с  $Fe^{3+}$ . Показано е, че зарядово и орбитално подреждане съществува само при образците с ниска степен на заместване на  $Mn^{3+}$  от  $Fe^{3+}$ . Температурата на преход в антиферромагнитно състояние намалява линейно с увеличаване на концентрацията на  $Fe^{3+}$ . Образците са полупроводници. Показано е, че за ( $0 < x < 0.5$ ) носители на заряд са електрони, докато за  $x=0.6$  проводимостта е дупчеста. Получените резултати имат отношение към фундаменталните аспекти кристалната структура и физичните свойства на изследваните фази. (Работи 11, 13, 15, 25)

В поредица работи са изследвани структурните и магнитни свойства на серия твърди разтвори с перовскитов тип структура  $YCr_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 1.0, 0.875, 0.75, 0.67, 0.5, 0.33, 0.25, 0.125, 0.0$ ). Изборът на тази система се основава на факта, че крайните членове,  $YFeO_3$  и  $YCrO_3$ , проявяват неочаквана комбинация от магнитни и електрични свойства. За уточняване на структурата се използват рентгенови и неутронограски дифракционни картини. Кристалната и магнитната структури са уточнени по метода на Ритвелд чрез *едновременен анализ на профила на дифракционните линии в рентгеновите и неутронните дифрактограми*. Показано е, че образуването на твърди разтвори за системата  $YCr_{1-x}Fe_xO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) е възможно в целия концентрационен интервал. Определена е кристалната структура на съставите от системата. Определени са също така магнитните структури в изследваната система. За съставите с  $x > 0.5$  при стайна температура се реализира енергетично най-изгодното G-тип антиферромагнитно подреждане като при образците с висока концентрация на Fe се проявява и слаба ферромагнитна компонента. Получените температурни зависимости на магнитните

характеристики дават възможност за оценка на перспективите за използване на тези материали в различни електронни устройства. (Работи 26, 33, 34)

Перовскитови материали със състав  $\text{YCoO}_3$ ,  $\text{YCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$  и  $\text{YCrO}_3$  са синтезирани по метода на горене от разтвор с използване на урея като гориво. Каталитична активност на материала е изследвана с използване  $\text{YCoO}_3$  модифициран PIGE електрод. От получените резултати, е видно, че модифицираният електрод има много добра механична стабилност и показва каталитична активност по отношение на окисление на хлоридни йони. Каталитична активност намалява с намаляване на количеството  $\text{Co}^{3+}$  йони в образеца, което ясно показва, че  $\text{Co}^{3+}$  йоните са активните центрове в  $\text{YCoO}_3$  катализатор. В допълнение,  $\text{YCoO}_3$ -модифициран PIGE електрод показва електро-каталитичен ефект към окисление на метанол в разтвори на основи. (Работа 40)

$\text{PrCoO}_3$  с перовскитов тип структура е получен по два метода – чрез разлагане на предварително синтезиран смесен оксалат и чрез реакция на горене с урея като гориво. Показано е, че материалите получени по двата метода и нагривани до  $800^\circ\text{C}$  са идентични. Електрохимични изследвания показаха наличието на окислително-редукционни пикове в среда на  $\text{LiClO}_4$  електролит дължащи се както на преходи  $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{2+}$  (при  $-0.5\text{V}$  и  $-0.8\text{V}$ ), така и на преходи  $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{4+}$  (при около  $+1.1\text{V}$ ). (Работа 21)

Синтезирани са *нови фази* със състав  $\text{Pb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ). Дифрактограмите на образците от серията показват образуването на твърди разтвори в целия концентрационен интервал. Наблюдава се монотонно, но нелинейно изменение на обема на генеричната елементарна клетка със състава. Комбинирането на рентгенови и неутронографски данни при структурните изследвания на образеца със състав  $\text{Pb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_3$  показват наличието на магнитна свръхструктура при стайна температура. По метода на Ритвелд е определена кристалната структура и типа на магнитното подреждане на фазата. Температурата на прехода между парамагнитно и анти-ферромагнитно състояние е определена по данни от магнитни и термични изследвания, както и от високотемпературни данни от неутронна дифракция. (Работа 35)

По метода на горене от разтвор са синтезирани серия образци със състав  $\text{Pb}_{1.33}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 0.67$ ) които попадат в класа материали, чиито структури и физични свойства представляват интерес както от фундаментален, така и от практически аспект. С методите на рентгеновата дифракция бе определена кристалната структура на изследваните фази. За характеризиране на микроструктурата и свойствата им бяха използвани също така ВЕТ, термични методи - DTA/TG, SEM, магнитни измервания в широк температурен интервал и Мьосбауерова спектроскопия. Наблюдаваните структурни промени дължащи се на заместване в А1 позицията в перовскитовия блок, показват че изследваната структура е изключително гъвкава и адаптивна към катионни замествания, което ни даде основание да проучим възможностите за заместване в В-катионната подрешетка. (Работи 27,31)



Синтезирани са серии от нови фази със състави  $Pb_1Ba_1Fe_{2-x}Co_xO_5$  ( $0 < x < 1$ ) и  $PbBaFe_{2-x}Mn_xO_5$  ( $0 \leq x \leq 1.5$ ). Фазите са представители на нов структурен клас, който произлиза от този на перовскитите чрез намаляване на броя на кислородните атоми (анион-дефицитни перовскити). Намаляването на броя на анионите в структурата на перовскита води до получаване на редица производни структури чрез различни типове подреждане на анионите ваканции. В разглежданите фази, разположението на анионите ваканции е по т.нар. *shear planes*, което води до формирането на система от катиони с пирамидална координация, като пирамидите се свързват във вериги. С методите на рентгеновата и електронната дифракция, както и с методите на мьосбауеровата спектроскопия бяха проведени детайлни структурни изследвания на новосинтезираните фази. Доказана бе възможността за заместване в В-подрешетката на перовскитоподобните блокове в структурата, което дава възможност за плавна и целенасочена промяна в магнитните свойства на фазите. Определено бе изменението на параметрите на елементарната клетка в зависимост от степента на заместване. Показано бе, че кобалтовите йони заместват железните преимуществено в позициите с пирамидална координация, което може да се обясни с по-малкия йонен радиус на  $Co^{3+}$ . Докато прототипната фаза  $PbBaFe_2O_5$ , както и заместената с кобалт  $PbBaFeCoO_5$  показват антиферромагнитно подреждане при стайна температура, то при заместване с манган образците са парамагнитни на стайна температура. Получените оригинални данни за кристалната структура на изследваните фази, са необходимата основа за теоретичното моделиране и оценка на техните механични, оптични, електрични и магнитни свойства. Предполага се, че новите съединения ще имат необичайни магнитни свойства, поради комплексния характер на обменното взаимодействие между йоните от В-подрешетката. (Работи 38, 39, 42)

Определени са границите на заместване на желязото с магнезий в структурата на  $LaFeO_3$ . Беше установено, че при заместване с  $Mg^{2+}$  над 15% се отделят фази  $La_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . От изменението на параметрите на елементарната клетка е видно, че магнезият замества частично желязото в структурата на  $LaFeO_3$  до определената стойност, която зависи не толкова от разликата в йонните радиуси на  $Mg^{+2}$  и  $Fe^{+3}$ , колкото от факта, че при заместване с  $Mg^{+2}$  част от железните йони в структурата трябва да се окислят до  $Fe^{+4}$ , за да се запази електроненутралността на системата като цяло. Анализът на структурните данни показва, че при термично третиране във въздушна атмосфера, количеството на  $Fe^{+4}$  йоните е относително малко. (36)

#### **4. Сонохимичен синтез на наноматериали.**

В последната година дейността на кандидата е насочена кум усвояването и разработването на нов метод за синтез на наноразмерни оксидни материали. Наноразмерни оксидни материали с шпинелен тип структура - магнетит ( $Fe_3O_4$ ), кобалтов ферит ( $CoFeO_4$ ) и манганов ферит ( $MnFeO_4$ ) бяха синтезирани посредством

метода на съутаяване на съответните метални хидрооксиди и последващото им разлагане до оксиди под влияние на облъчване с ултразвуков процесор. Резултатите от рентгенографските и електронномикроскопски изследвания показват, че сонохимичният метод е особено подходящ за синтез на наноразмерни шпинелни ферити. Синтезът се извършва при стайна температура, без допълнително термично третиране. Чрез просто вариране на условията за синтез могат да се получат материали с предварително зададени размери на частиците. Заслужава да се отбележи фактът, че дори и много дребните частици – с размери около 2nm показват ясно изразена дифракция, характерна за кристална фаза. Разпределението на частиците по размери варира в сравнително тесни граници, което е предпоставка за хомогенност на свойствата на получените по този метод материали. (Работа 41)

### **5. Други работи с приложение на кристалографски методи.**

Проведен е кристалографски анализ на дифузионния път на литиевите йони в структурата на пирофосфати с обща формула  $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_x\text{BaP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}$ . Анализът сочи наличието на концентрационен праг ( $X_c$ ), при който йонната проводимост от двумерна преминава в едномерна. Ефектът е от съществена важност както за получаването на литиеви проводници с повишена подвижност ( $X < X_c$ ), така и за подобряване на оптичните свойства на кристалите чрез потискане на йонната проводимост ( $X > X_c$ ). (Работа 3)

Смесени шпинелни кобалтити са получени чрез едностъпално разлагане при сравнително ниска температура на смесени слоести хидроксид нитрати на съответните 3-d метали. Детайлният структурен анализ и особено анализът на дължините на връзките в тетраедрична и октаедрична позиции доведе до определянето на катионното разпределение в синтезираните фази. Получените резултати са в много добро съгласие с неутронографски данни за катионните разпределения в кобалтитите на никела, цинка и медта а също така съответстват добре и на изискванията на теорията на кристалното поле за предпочитана координация на йоните. (Работа 1)

Изследвани са Cu-Sn нанокomпозити като алтернативни анодни материали в литиеви батерии. Внимателното проучване на е началните съединения и техните структурни промени по време на електрохимичното литиране показва, че неактивен елемент на матрица може да има силен ефект върху използването на активния компонент - Sn. Установено е, че реакцията преминава през няколко отделни стъпки, а именно:  $\text{Sn-Li}_{4.4-x}\text{Sn}$ ;  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-Li}_{2-x}\text{CuSn}$ ;  $\text{Li}_2\text{CuSn-Li}_{4.4-x}\text{Sn}$ . Установено е, че размерът на частиците на електрохимично активния материал намалява след продължително циклиране. (Работа 24)