

АВТОРСКА СПРАВКА

за научните приноси на трудовете

на гл. ас. д-р *Маргарита Миланова* **извън хабилитационния труд (група от показатели Г, показател 7)**, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”

Общият брой публикации на кандидата е **42**, от които **38** са публикувани след придобиване на ОНС „доктор“. **30** от общия брой работи на кандидата са публикувани в реферирани и индексирани списания, включени в бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus). Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитати на всички автори) е **151**, като **146 са от бази данни Web of Science и/или Scopus** и **5** цитата са от други източници (**Google Scholar**). Цитиранията на работите, включени в конкурса, по Web of Science и/или Scopus са **99**. **Индексът по Хирш (H)** на кандидата въз основа на всички публикации, включени в бази данни: Web of Science, Scopus и Google Scholar (без автоцитати на всички автори) е **7**, по публикациите, с които участва в конкурса, е **5**. Общият брой точки за заемане на академичната длъжност „доцент“, съгласно минималните национални и допълнителни изисквания (на БАН и ИОНХ) за участие в конкурса, са 500 т. Кандидатът се явява за участие в конкурса с общо ...**859**. точки.

Научните изследвания на кандидата са в областта на синтеза и охарактеризирането на стъкла и поликристални материали с оптични, каталитични, фотокаталитични и електрични свойства в системи с участие на оксиди на преходни метали (MoO_3 , WO_3 , ZnO , V_2O_5 , Nb_2O_5). В хабилитационната справка са представени научните приноси върху синтеза и структурното охарактеризиране на нетрадиционни стъкла в системи, съдържащи MoO_3 и WO_3 , без участие на класически стъклообразувател. Приносите са описани чрез обобщаване на резултатите от статиите, посочени в група от показатели В, показател 4. Други научноизследователски статии са посочени в група от показатели Г, показател 7. В тази група са представени 11 публикации извън хабилитационния труд на кандидата, разделени в две групи, в зависимост от целта на изследванията. По-долу са описани научните приноси от тези статии.

I. Структурно охарактеризиране на стъкла в многокомпонентни системи с участие на WO_3 и един класически стъклообразувател B_2O_3 . (публикации 5, 6, 8, 10, 11)

Други волфраматни системи, в които бяха изследвани стъклообразуването и структурата на получените стъкла, са комплексни системи с участие на класическия стъклообразувател B_2O_3 . Внасянето на B_2O_3 ще улесни стъклообразуването и ще понижи температурата на топене на шихтите. Според данните в литературата стабилни стъкла, богати на WO_3 , са получени в системи с участие на класически стъклообразуватели P_2O_5 , B_2O_3 , Sb_2O_3 (5). Присъствието на B_2O_3 в съставите също ще подобри оптичните характеристики на стъклата.

Бяха синтезирани прозрачни, жълто оцветени стъкла в системите B_2O_3 - Bi_2O_3 - La_2O_3 - WO_3 чрез изливане и притискане на стопилката между две медни плочи (скорости на охлаждане 10^1 - 10^2 K/s) (6). Тяхната структура беше изследвана чрез Раманова, инфрачервена (ИЧ), рентгенова фотоелектронна (РФС) и дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопии (УВ-Вис) (6). Спектралните данни доказаха, че в отсъствието на La_2O_3 , WO_3 се вгражда в боро-бисмутатната аморфна мрежа в малки количества (до 5 mol%) чрез формиране на Bi - O - W връзки. Натрупването на такива връзки стимулира процесите на кристализация. La_2O_3 изпълнява ролята на „свързващ агент“ и формирането на La - O - W и La - O - B връзки благоприятства реализирането на мрежи с по-високо съдържание на WO_3 (до 40 mol%). Спектрално беше установено, че при стъклата с по-високо съдържание на WO_3 (30 и 40 mol%) се формират две несъвместими аморфни мрежи – боро-бисмутатна, изградена от BO_3 , BO_4 , BiO_6 единици, и волфраматна, изградена основно от WO_6 октаедри. Тези мрежи са свързани помежду си чрез La , (La - O - W и La - O - B). Заключениета за структурните особености на стъклата бяха потвърдени и от нелинейното изменение на плътността, моларния обем и кислородния моларен обем на стъклата с промяна на състава (8). Стъклата се характеризират с висока плътност между 6.163 и 6.526 g/cm³, което ги прави подходящи за оптични приложения. Чрез РФС анализ, съчетан с теоретично моделиране на кристалните структури на референтни кристални фази, са установени три кислородни координации на W^{6+} йоните в тези стъкла - WO_4 тетраедри, силно деформирани WO_6 групи (квази-тетраедри) и WO_6 групи. Доказано е, че в структурата на четирик компонентните стъкла, съдържащи под 20 mol% WO_3 , присъстват преимуществено WO_4 и деформирани

WO₆ групи. Мрежата на стъклата с по-високо съдържание на WO₃ (30–40 mol%) е доминирана от WO₆ единици, като количеството на WO₄ групите и квази-тетраедрите е значително по-малко. Чрез сравнителен анализ с подходящи кристални стандарти е предложено пълно описание на съществуващите типове връзки и техните най-вероятни O1s свързващи енергии (8).

С цел да се получат стъкла с добри термични и оптични характеристики, които да намерят приложение като аморфни матрици за вграждане на лазерно-активни йони, беше изследвано стъклообразуването в комплексни волфраматни системи, с участие на Nb₂O₅. Бяха синтезирани безцветни, прозрачни, монолитни стъкла с нарастващо съдържание на Nb₂O₅ (10, 15, 20 mol%), за сметка на WO₃ в системата WO₃-La₂O₃-B₂O₃-Nb₂O₅ (10). Чрез Раман и ИЧ анализи беше доказано, че NbO₆ октаедри, свързани помежду си с общи върхове и ръбове, са основните структурни единици, чрез които Nb₂O₅ участва в аморфната мрежа. При по-ниско съдържание на Nb₂O₅ (10 mol%), ниобиевите йони модифицират в по-значителна степен боратните и волфраматни структурни групи, в резултат на което в мрежата се формират голям брой смесени В-О-Nb и W-О-Nb връзки. С увеличаване на концентрацията на Nb₂O₅ (15 mol% и 20 mol%), тези връзки постепенно се заместват с Nb-О-Nb връзки между върхово свързани NbO₆ октаедри, които се групират в 3D клъстери. Клъстерите от NbO₆ се включват в аморфната структура главно чрез La-О-Nb връзки. Стъклото с най-високо съдържание на Nb₂O₅ се характеризира с най-висока плътност (5.692 g/cm³) и най-малък кислороден моларен обем (11.45 cm³/mol) в резултат от 3D клъстерирането на ниобиевите октаедри. Стъклата се характеризират с високи температури на кристализация - над 700°C и добра термична стабилност.

За да се провери възможността тези стъкла да бъдат използвани като подходящи матрици за внедряване на активния Eu³⁺ йон, един състав от системата беше дотиран с различно количество Eu₂O₃ (0.5; 1; 2; 3; 5 mol%) (11). Бяха получени светлокафяви прозрачни обемни стъкла и беше изследвана тяхната структура, физични, термични и фотолуминесцентни свойства. Установено е, че при по-ниско съдържание на Eu₂O₃ (1-2 mol%), Eu³⁺ йоните модифицират основно боратните структурни единици, в резултат на което намалява количеството на ВО₃ групите, свързани в метаборатни вериги и нараства количеството на ВО₃ групите, участващи в пироборатни групи. При по-високо съдържание на Eu₂O₃ (3 и 5 mol%), европият изпълнява ролята на „свързващ агент“, като участва във

формирането на смесени връзки (Eu-O-B; Eu-O-Nb; Eu-O-W) между различните структурни единици. Чрез сравнителен анализ на физичните параметри (плътност, моларен обем, кислороден моларен обем) на недотирано и Eu^{3+} дотираните стъкла е установено, че добавянето на Eu_2O_3 повишава компактността на аморфната структура. Стъклата, съдържащи Eu_2O_3 , се характеризират с по-добра термична стабилност, в сравнение с чистото стъкло. Анализът на луминесцентните спектри показва, че $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ стъклата, дотирани с активния Eu^{3+} йон, се характеризират с интензивна емисия при 617 nm и са подходящи обекти за разработване на оптични материали с характеристична червена емисия във видимата област

Основните приноси на кандидата в описаните по-горе изследвания са свързани със структурното охарактеризиране на получените стъкла чрез инфрачервена и Раманова спектроскопии и с определяне на физичните им параметри – плътност, моларен обем и кислороден моларен обем.

II. Синтез на кристални ванадатни и молибдатни фази, с каталитични, фотокаталитични и електрични свойства (публикации 1, 2, 3, 4, 7, 9).

Бяха разработени и приложени нови методи за получаване на кристални молибдатни и ванадатни фази с каталитични, фотокаталитични и електрични свойства, различни от конвенционалните и най-често използвани методи за синтез на тези съединения като класически твърдофазен синтез, “мокра химия“, хидротермален синтез. Беше изследвана локалната структура и морфологията на получените кристални фази (1, 2, 3, 4, 7, 9).

Чрез механохимично активиран твърдофазен синтез бяха получени кристалната фаза FeVO_4 , която е стабилен и селективен катализатор, проявява електрохромни свойства и фотокаталитична активност при разграждане на органични замърсители, и кристалното съединение LiVMoO_6 с Бранеритов тип структура, което е обект на дългогодишни проучвания като електроден материал в литиево-йонни батерии (1, 7). В последните години, LiVMoO_6 се изследва и като фотокатализатор под въздействие на ултравиолетова (UV) или видима светлина. Беше установено, че предварителното механично третиране на стехиометрични смеси от изходни реагенти води до значително понижаване на времето и температурата на твърдофазен синтез на кристалните фази. Получените продукти са силно агломерирани, със субмикронен размер на кристалитите.

Кристалното съединение LiVMoO_6 също беше получено и по метод на преохладената стопилка, чрез „мек“ механохимичен синтез и чрез контролирана кристализация на стъкло (2, 4, 9). В последния случай, към стехиометричния състав на стопилката, съответстващ на LiVMoO_6 , беше добавен V_2O_3 (10 mol%), за да се получи съответният аморфен прекурсор, както и да се провери ефектът от добавянето на борен оксид върху структурата и електрохимичното поведение на електродно-активната фаза. Сред използваните препаративни техники, прилагането на „мек“ механохимичен синтез се открие като много бърз и ефективен метод за получаване на LiVMoO_6 . Монофазен LiVMoO_6 беше синтезиран чрез механично третиране на прекурсорите за 1 час без допълнително нагриване. Чрез сканираща електронна микроскопия, беше установено, че синтезираният по този начин LiVMoO_6 се състои от агрегати, формирани от плочковидни и сферични частици със среден размер около 46 nm. Полученият чрез „мек“ механохимичен синтез LiVMoO_6 за първи път беше изследван като активен материал на композитен катод в моделна твърдотелна електрохимична клетка с литиево-индиев анод. Електрохимичният тест показва, че LiVMoO_6 остава стабилен при циклиране и е обещаващ кандидат за приложение като електродно-активна фаза в твърдотелни литиево-йонни батерии (4).

Кристалните фази $\alpha\text{-V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и $\beta\text{-V}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, които са важни като катализатори в промишления органичен синтез, бяха получени чрез контролирана кристализация на стъкла със същия химичен състав за кратък период от време. Резултатите от рентгенофазовия анализ и сканиращата електронна микроскопия (SEM) показаха, че получените продукти са монофазни, добре изкристализирали и се състоят от плътни агломерати, образувани от кристали с еднакъв размер (под 1 μm) (3).

Основните приноси на кандидата в описаните по-горе изследвания са свързани със синтеза и изследването на локалната структура на получените кристални съединения чрез инфрачервена и Раманова спектроскопии. Анализите чрез сканираща електронна микроскопия на LiVMoO_6 , получен чрез „мек“ механохимичен синтез, кристализация на стъкло и механохимично активиран твърдофазен синтез, както и електрохимичните тестове на моделните електрохимични клетки с катод – получената фаза LiVMoO_6 , са осъществени от кандидата по време на нейната шестмесечна специализация през 2014 г. в Университета на префектура Осака, Япония като стипендиант на Международната фондация Matsumae (MIF).