

## ХАБИЛИТАЦИОННА СПРАВКА

за приносния характер на научните публикации

на гл. ас. д-р *Маргарита Миланова*, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”

Хабилитационната справка включва **8** научни публикации от група **показатели В, показател 4**, посветени на изследвания върху синтеза и структурното охарактеризиране на нетрадиционни молибдатни и волфраматни стъкла в дву- и многокомпонентни системи, с участие на оксиди на тежки, преходни метали и оксиди на редкоземни елементи, **без участие на класически стъклообразувател**. Научните приноси от провеждането на тези изследвания имат **основно фундаментален характер** и допринасят за по-задълбочено разбиране на връзката “състав-структура-тенденция към стъклообразуване” в системи с участие на нетрадиционни стъклообразуватели и за изясняване на факторите, които са от значение при дизайна на нови стъкловидни материали. Приносите имат и приложен аспект, тъй като стъкла, съдържащи  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$ , притежават атрактивни свойства, като суперйонна и електронна проводимост, висока плътност и пропускливост във видимата и близката инфрачервена област, висок показател на лъчепречупване и висока термична стабилност, което ги прави перспективни материали с възможности за приложение като аморфни полупроводници, суперйонни проводници, твърди електролити, температурни и механични сензори, активни среди на различни оптични елементи, оптични влакна, микровълнови диелектрици. Научната ми работа допринася и за успешното развитие на лаборатория „Високотемпературни оксидни материали“ към Института по обща и неорганична химия на БАН, където изследванията на нетрадиционни стъкла е основна и дългогодишна тематика.

Основен проблем при получаването на молибдатни и волфраматни стъкла е тяхната висока кристализационна способност.  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  са условни стъклообразуватели и не могат да формират аморфни мрежи самостоятелно при ниски скорости на охлаждане. Тяхната стъклообразуваща способност значително се подобрява с добавяне на допълнителни компоненти, прилагайки по - високи скорости на охлаждане на стопилките. Все още съществуват и нерешени структурни проблеми относно близкия и среден порядък и начина на формиране на аморфната мрежа в комплексни молибдатни и волфраматни

системи. Стои открит въпросът дали само  $WO_6$  октаедри участват в изграждането на волфраматната аморфна мрежа, или в структурата на стъклата W атоми присъстват под формата на  $WO_6$  октаедри и  $WO_4$  тетраедри. Противоречиви са и мненията на изследователите за начина на свързване на полиедрите - с общ връх, или с общи ръбове в мрежите на молибдатните и волфраматни стъкла.

### **Синтез на нетрадиционни молибдатни и волфраматни стъкла**

Определени бяха областите на стъклообразуване в 3 молибдатни системи, с участие на преходен метален оксид и оксиди на тежки метали - двукомпонентната  $MoO_3-CuO$  и трикомпонентните системи  $MoO_3-CuO-Bi_2O_3$  и  $MoO_3-CuO-PbO$  (1, 2, 4). Поради високата кристализационна способност на стопилките застъкляването в тези системи беше осъществено при високи скорости на охлаждане, прилагайки ролкова охладителна техника ( $10^4-10^5$  K/s). Получените аморфни образци са люспи с дебелина около 50-100  $\mu m$  и дължина 1-3 cm. В системите  $MoO_3-CuO$  и  $MoO_3-CuO-Bi_2O_3$  бяха определени по една област на стъклообразуване, разположена при състави с високо съдържание на  $MoO_3$ , съответно 50-80 и 35-90 mol%. В трикомпонентната система  $MoO_3-CuO-PbO$  бяха установени две отделни области на стъклообразуване - около състави с високо съдържание на  $MoO_3$  (50-80 mol%), където  $MoO_3$  е стъклообразувател, и в областта от състави, богати на  $PbO$  (65-80 mol%), където  $MoO_3$  действа като модификатор. В системите  $MoO_3-CuO-PbO$  и  $MoO_3-CuO-Bi_2O_3$  бяха получени монофазни кристални продукти  $PbMoO_4$ ,  $\gamma-Bi_2MoO_6$ ,  $\delta-Bi_2O_3$  от преохладени стопилки. Прилагайки различни скорости на охлаждане на стопилката ( $10^2-10^5$  K/s), бяха синтезирани дву- и трикомпонентни стъкла от системата  $MoO_3-La_2O_3-Nd_2O_3$  с високо съдържание на  $MoO_3$  (80-90 mol%) (3). За тези състави стъкла температурата на застъкляване е 325-330°C, а температурата на кристализацията над 410 °C.

Изследвана е тенденцията към стъклообразуване във волфраматни системи, с участие на  $ZnO$ , който е междинен оксид и може да участва в аморфната мрежа като стъклообразувател, формирайки  $ZnO_4$  тетраедри, или като модификатор, чрез  $ZnO_6$  октаедри. Стъкла с участие на  $ZnO$  имат луминесцентни свойства и изучаването им представлява интерес заради потенциалното им приложение като оптични материали. Определена беше областта на стъклообразуване в системата  $ZnO-Bi_2O_3-WO_3$  (5). Стъкла са

получени в ограничен концентрационен интервал при състави с високо съдържание на  $\text{WO}_3$  (60-75 мол.%), при по-ниски скорости на охлаждане ( $10^1$ - $10^2$  K/s), чрез изливане и притискане на стопилката между две медни плочи. Тези волфраматни стъкла се характеризират с по-високи температури на застъкляване -  $450^\circ\text{C}$  и кристализация –  $520$ - $530^\circ\text{C}$ , в сравнение с други нетрадиционни стъкла (ванадатни и молибдатни) и с добра термична стабилност. В тези състави стъкла  $\text{ZnO}$  действа като модификатор и, внесен в концентрации над 20 mol%, стимулира кристализацията на  $\text{ZnWO}_4$ , в чиято структура присъстват ръбово свързани  $\text{WO}_6$  групи.

С цел да се установи конкуриращата роля между  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  като мрежобразуватели е изследвано стъклообразуването в система, в която присъстват и двата оксида. Получена е серия от четирикомпонентни стъкла в системата  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-MoO}_3$  със състав  $(100-x) [0.2\text{ZnO}\cdot 0.3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{WO}_3]\cdot x\text{MoO}_3$ ,  $x=20$ -60 mol% (5). Доказано е, че  $\text{MoO}_3$  е по-добър стъклообразовател от  $\text{WO}_3$ . Установено е, че термичната стабилност на четирикомпонентните стъкла намалява с увеличаването на съдържанието на  $\text{MoO}_3$ . Температурата им на застъкляване варира между  $340$ - $480^\circ\text{C}$ , докато температурата на кристализация е между  $388$ - $531^\circ\text{C}$ .

Изучено е влиянието на оксиди на редкоземни елементи  $\text{Ln} = \text{La}; \text{Nd}$  върху стъклообразуването във волфраматни системи. Синтезирани бяха монолитни прозрачни стъкла с високо съдържание на  $\text{WO}_3$  (60-75 mol%) в системите  $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (7, 8). Установена е решаващата роля на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за застъкляване на съставите. Стъклата от двете системи са термично стабилни до  $500^\circ\text{C}$ .  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  и  $\text{Nd}(\text{WO}_4)_3$  са основните кристални фази, които са идентифицирани след термично третиране на избрани състави стъкла от системата  $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Доказано е, че от преохладена стопилка с евтектичен състав  $80\text{WO}_3\cdot 20\text{Nd}_2\text{O}_3$  е получен монофазен кристален  $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ , който е потенциален аноден материал за литиево-йонни батерии (7).

### **Структурно охарактеризиране на синтезираните молибдатни и волфраматни стъкла**

Структурата на получените нетрадиционни молибдатни и волфраматни стъкла беше изследвана с инфрачервена (ИЧ), Раманова, дифузно отразителна УВ-видима (УВ-Вис), рентгенова фотоелектронна (РФС) и рентгенова абсорбционна (ХАФС) спектроскопии (1-

8). Получените спектрални данни са интерпретирани чрез сравнителен анализ със спектрални данни за кристални референтни фази с известна структура, които присъстват в изследваните системи според съществуващите субсолидусни фазови диаграми. За изясняване структурата на получените стъкла ние използвахме структурни и спектрални данни за следните кристални фази:  $o\text{-MoO}_3$ ,  $m\text{-MoO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuMoO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_3)_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{ZnMoO}_4$ ,  $m\text{-WO}_3$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , които бяха синтезирани чрез твърдофазен синтез. На базата на този сравнителен анализ беше установен близкият и среден порядък (основни структурни единици и видове връзки между тях) на реализираните аморфни мрежи и бяха разработени модели, описващи структурата на получените стъкла (1, 2, 4, 5, 7). Чрез инфрачервена спектроскопия беше доказано, че застъпяването на състави, богати на  $\text{MoO}_3$ , при добавянето на втори компонент към  $\text{MoO}_3$ , е свързано с разкъсване на връзките между ръбово свързаните  $\text{MoO}_6$  групи ( $\text{Mo}_2\text{O}_2$  връзки), присъстващи в структурата на орторомбичен  $o\text{-MoO}_3$ . Формира се мрежа, изградена основно от върхово свързани  $\text{MoO}_6$  октаедри ( $\text{Mo-O-Mo}$  връзки). Свързването на  $\text{MoO}_6$  полиедрите с един общ кислороден атом благоприятства формирането на една безпорядъчна неравновесна мрежа, която да бъде замразена при преохлаждане на стопилките. Едновременно с разкъсването на  $\text{Mo}_2\text{O}_2$  връзките започва и формиране на  $\text{MoO}_4$  тетраедри в резултат на трансформация на част от  $\text{MoO}_6$  в  $\text{MoO}_4$ , която продължава с понататъшното изменение в състава.  $\text{MoO}_4$  тетраедрите имат изолиран характер ( $\text{Mo-O-Mo}$  връзки не се формират) и участват само в смесени  $\text{Mo-O-Me}$  връзки;  $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Ln}$ . Натрупването на голямо количество изолирани  $\text{MoO}_4$  групи при състави с най-ниско количество  $\text{MoO}_3$  води до нарастване на флексибилността на структурата и влошава стъклообразуващата способност на съставите. Преходът  $\text{MoO}_6 \rightarrow \text{MoO}_4$  се осъществява в различен концентрационен интервал в зависимост от вида на участващите компоненти, което обяснява и различните концентрационни интервали на определените области на стъклообразуване. Трябва да се отбележи важният принос на анализът с рентгенова фотоелектронна спектроскопия, който потвърди направените структурни заключения от ИЧ-данните за координационното състояние на молибденовите атоми и формирането на различни химични връзки в молибдатната аморфна мрежа (1, 2, 4, 6). Чрез разлагане на  $\text{Mo3d}$  фотоелектронните спектри бе доказано присъствие на  $\text{Mo}^{6+}$  йони в октаедрична ( $\text{MoO}_6$ ) и в тетраедрична ( $\text{MoO}_4$ ) кислородна координация в стъклата от системите  $\text{MoO}_3\text{-}$

CuO, MoO<sub>3</sub>-CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>-CuO-PbO (1, 2, 4, 6). Беше определено количественото съотношение MoO<sub>6</sub>/MoO<sub>4</sub> в различни състави стъкла, чрез което беше потвърдено, протичането на MoO<sub>6</sub>→MoO<sub>4</sub> трансформация след добавяне на втори компонент към MoO<sub>3</sub>. (1, 4, 6). Чрез деконволюция/разлагане на O1s фотоелектронния пик бяха идентифицирани различни химични връзки в молибдатната мрежа: мостови Mo-O-Mo, смесени Mo-O-Cu/Pb/Bi и Cu-O-Pb/Bi и връзки Cu-O-Cu, Pb-O-Pb и Bi-O-Bi. Беше установена промяната в количественото съотношение между тях с промяна на състава (1, 4, 6). С намаляване на съдържанието на MoO<sub>3</sub> мостовите връзки Mo-O-Mo между върхово свързани MoO<sub>6</sub> групи се заместват от смесени Mo-O-Cu/Pb/Bi връзки, в които участват MoO<sub>4</sub> групи. Смесени Mo-O-Cu/Pb/Bi са преобладаващият тип връзки в мрежата на широка област от състави във всички изследвани молибдатни стъкла. Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия беше доказано едновременно присъствие на Cu<sup>2+</sup> и Cu<sup>+</sup> йони в стъкла от системите MoO<sub>3</sub>-CuO; MoO<sub>3</sub>-CuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>-CuO-PbO (1, 2, 4, 6). Редукция на част от Pb<sup>2+</sup> до Pb<sup>0</sup> е установена само при състави с високо съдържание на PbO (70 mol%) в системата MoO<sub>3</sub>-CuO-PbO (4).

Данните от проведените анализи с инфрачервена, Раманова и дифузно отражателна УВ-видима спектроскопии доказаха, че застъкляването на изследваните волфраматни състави е свързано с разграждането на тримерната ReO<sub>2</sub>-тип структура, характерна за моноклинен WO<sub>3</sub>, и нейното трансформиране в слоеста структура, изградена от върхово свързани WO<sub>6</sub> октаедри (5), или в структура, формирана от WO<sub>6</sub> кълстери с различна степен на полимеризация (7, 8). С промяна в състава част от мостовите W-O-W връзки се заместват от смесени W-O-Bi(Zn) връзки. При волфраматните състави стъкла от системите, съдържащи оксиди на редкоземни елементи, се проявява силна тенденция към ръбово свързване на WO<sub>6</sub> полиедрите, което обяснява получената тясна област на стъклообразуване.

Направените обобщения за формирането на аморфната мрежа в изследваните от нас молибдатни и волфраматни системи показват, че структурата на аморфните състави не удовлетворява едновременно критериите на Zachariasen [*W. Zachariasen, J. Am. Ceram. Soc., 54 (1932) 3841.*] за изграждане на аморфни мрежи, валидни за класическите стъклообразуватели (SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>), отнасящи се до участие на полиедри с малко координационно число 3 или 4 и формиране на мостови връзки между тях. Според

Zahariasen не е възможно застъкляване при наличие на мрежа от октаедри. Спектрално беше доказано, че мрежата на молибдатни стъкла, съдържащи 80-90 mol% MoO<sub>3</sub>, е изградена предимно от октаедрични MoO<sub>6</sub> групи. Аморфната структура при волфраматните стъкла се определя главно от WO<sub>6</sub> октаедри. Решаващият фактор за реализиране на аморфна мрежа при нетрадиционните молибдатни и волфраматни стъкла е съществуването на мостови връзки Mo-O-Mo, W-O-W, между октаедричните групи, както и смесени връзки Mo-O-Me и W-O-Bi(Zn). Формирането на ръбово свързани W(Mo)O<sub>6</sub> полиедри затруднява стъклообразуването. За молибдатните стъкла едновременното съществуване на октаедрични и тетраедрични единици, в подходящо съотношение, е необходимо условие за застъкляване на съставите. Ролята на WO<sub>4</sub> за стъклообразуването при волфраматните стъкла все още не е изяснена и това ще бъде един от приоритетите на изследванията ми в бъдеще.

Експерименталните данни и направените обобщения ни дават основание да приемем, че установените от нас закономерности за стъклообразуване в комплексни молибдатни и волфраматни системи ще бъдат валидни и за други системи, съдържащи MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>, и могат да бъдат използвани като основа за прогнозиране на нови технологични стъкла.