

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Цветомила Иванова Лазарова-Кюлева

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НАНОРАЗМЕРНИ ОКСИДНИ
МАТЕРИАЛИ И КОМПОЗИТИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ЕЛЕКТРОНИКАТА И
КАТАЛИЗА**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен

„Доктор”

Професионално направление: Химически науки

Научна специалност: Химия на твърдото тяло
(шифър 01.05.18)

Научен ръководител: проф. д-р Д. Ковачева

София, 2020г.

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

Цветомила Иванова Лазарова-Кюлева

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НАНОРАЗМЕРНИ ОКСИДНИ
МАТЕРИАЛИ И КОМПОЗИТИ С ПРИЛОЖЕНИЕ В ЕЛЕКТРОНИКАТА И
КАТАЛИЗА**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен

„Доктор”

Професионално направление: Химически науки

Научна специалност: Химия на твърдото тяло
(шифър 01.05.18)

Научен ръководител: проф. д-р Д. Ковачева

София, 2020г.

Дисертационния труд е написан на **117**стр. и включва **15** таблици и **36** фигури. В списъка на цитираната литература са посочени **161** източника.

Докторантката е зачислена като задочен докторант по професионално направление – Химически науки на 01.01.2014г. и отчислена с право на защита до 2год., считано от 01.01.2018г. Дисертационната работа е обсъдена и насочена за защита от Колоквиума на ИОНХ-БАН на

Защитата на дисертационния труд ще се състои на _____, от _____ часа в аудиторията на химическите институти на БАН, ул. Акад. Г. Бончев, бл.11, ет.2, стая 225. Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОНХ- БАН, ул.” Акад. Г. Бончев, бл.11, етаж 3, стая 302.

I. Увод

Сред магнитните материали, които са намерили широко практическо приложение в технологиите, феритите заслужават особено внимание. Феритите или феромагнитните оксиди (известни също като керамични съединения от желязо) са тъмно кафяви или сиви на цвят и показват свойства на електрически изолатори и магнитни проводници с голям брой приложения в различни области. Структурата на шпинелните ферити е аналогична на тази на минерала „шпинел” $MgAl_2O_4$. За първи тази структура е описана от Bragg и Nikiawa през 1915г. Общата формула на съединенията, кристализиращи в този структурен тип е AB_2X_4 , където А и В са катиони с подходяща валентност, а анионът Х може да бъде О, Se, S, Те и др. Голяма част от съединенията с шпинелна структура проявяват интересни електрични, магнитни, оптични, каталитични и други свойства. Структурата на повечето шпинелни съединения се описва в пространствената група $Fd3m$. Свойствата на феритите са чувствителни към различни фактори: като например към природата на изходните реагенти, метода за получаването им, условията на протичане на реакцията (рН, гориво, температура на термично третиране и др.) Варирайки тези параметри може да се повлияе на свойствата на феритните материали. Феритите кристализират в кубична гранатов тип структура, в хексагонална слоеста структура и в кубична шпинелна структура. Всички тези типове притежават различна химична формула, но са еднакво важни от гледна точка на техните приложения.

Целта на настоящия дисертационен труд е: **Получаване на наноразмерни шпинелни ферити по метода на горене от разтвор чрез вариране на видовете гориво при синтеза и извеждане на зависимости между параметрите на синтеза, структурните и морфологични характеристики на получените материали и техните каталитични и магнитни свойства.**

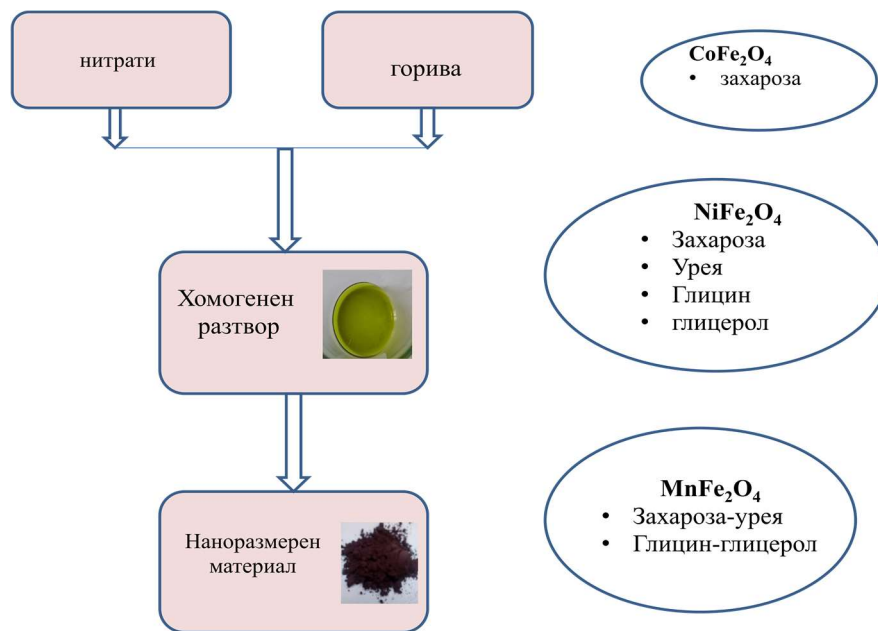
За изпълнение на тази цел бяха формулирани следните конкретни задачи:

1. Да се синтезира никелов ферит по метода на горене от разтвор с използване на четири вида горива – две от тях съдържащи азот (урея и глицин) а две - чисти въглеhidрати (захароза, глицерин).
2. Да се изведе влиянието на вида на използваното гориво при синтеза върху структурата, морфологията и магнитните свойства на получения никелов ферит.
3. Да се синтезира манганов ферит по метода на горене от разтвор с използване на смеси от два вида горива – две от тях съдържащи азот (урея и глицин) а две - чисти въглеhidрати (захароза, глицерин).
4. Да се изведе влиянието на степента на смесване на горивата при синтеза върху структурата, морфологията, магнитните и каталитични свойства на получения манганов ферит. Каталитичните реакции, избрани за тестовете, са окисляване на въгледорододи (метан, етан, пропан и бутан) като моделни вещества за газове, излъчвани в околната среда.
5. Да се синтезира кобалтов ферит по метода на горене от разтвор (захароза) и да се получат тънки слоеве от композитен материал съставен от кобалтов ферит в неорганична и органична матрица (аморфен силициев диоксид и карбоксиметил целулоза).

6. Да се характеризират композитните слоеве по отношение на структура, морфология и дисперсност на феритната фаза.

Експериментална част

Наноразмерни феритни материали бяха получени чрез метода синтез чрез изгаряне от разтвор (фиг.1).



Фиг.1 Схематично представяне на метода синтез чрез изгаряне от разтвор

Получените материали бяха охарактеризирани с методите: диференциално-термичен анализ, праховорентгенова дифракция, инфрачервена спектроскопия, нискотемпературна адсорбция на азот, трансмисионна и електронна микроскопия, мьосбаурова спектроскопия. Изследвани са магнитните и каталитичните свойства на получените материали.

Резултати и обсъждане

Синтез и характеризиране на наноразмерен NiFe_2O_4

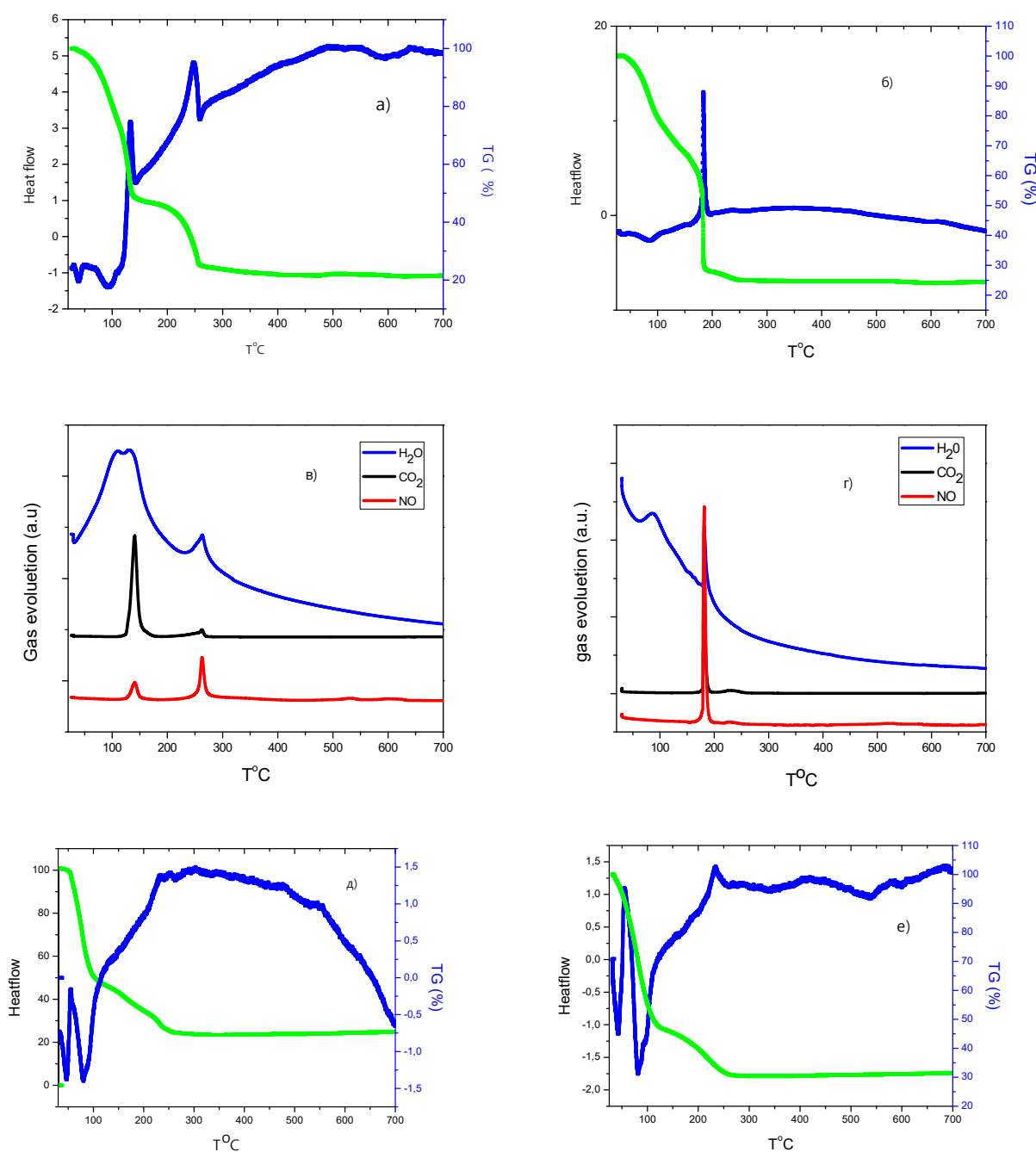
Термичен анализ

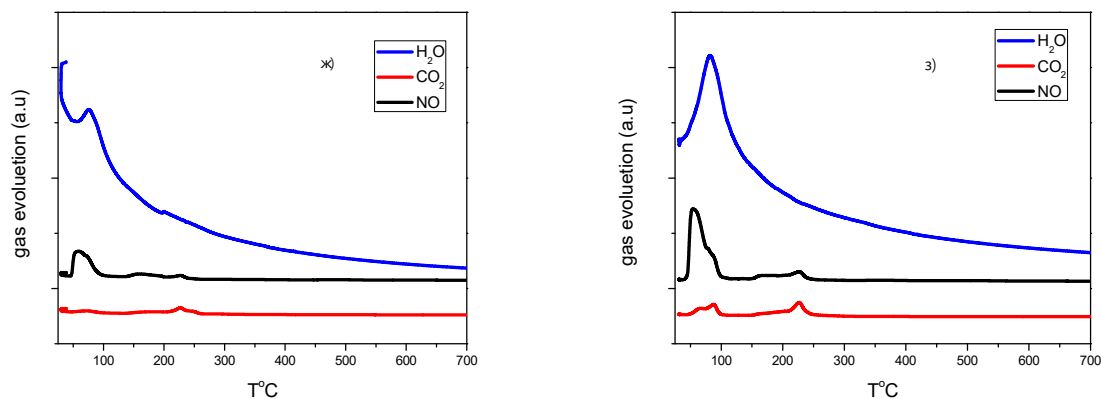
С термичен анализ бяха изследвани моделни прахообразни смеси от изходните реагенти за синтеза на NiFe_2O_4 . Основна загуба на маса (фиг.1а,б,д,е) при всички образци се наблюдава в температурния интервал $50\text{-}250^\circ\text{C}$, което може да се свърже с отделяне на адсорбирана вода и последващо разлагане на изходните реагенти. При сравнение на ДТА кривата на NiFe_2O_4 синтезиран с гориво урея (фиг.1а) и съответстващите криви на отделените газове (фиг.1в) в процес на нагряване бяха установени два ендотермични ефекта при температура под 100°C свързани с отделяне на адсорбирана вода. Наблюдава се ефект при температура около 260°C , който може да се отнесе към отделянето на кристализационна вода. В температурният интервал от 130 до 260°C се наблюдава два екзотермични ефекта, свързвани с процеси на горене и с

двустъпално отделяне на CO_2 и NO на първия етап с преимуществено отделяне на CO_2 , а на втория етап преимуществено се отделя NO .

При сравнение на ДТА кривата за образеца синтезиран с гориво глицин (фиг.1б) и съответстващи криви на отделените газове (фиг.1г) в процес на нагряване се наблюдава един ендотермичен ефект при температура 80°C , където се отделя адсорбирана вода. Силно изразения екзотермичния ефект при температура 185°C е свързан с дисоциацията на пробата при което едностъпално се отделят CO_2 и NO .

Термичният анализ на прахообразни смеси от изходните нитрати и въглехидрати като горива (фиг.1д,е) отново показват загуба на маса в температурният интервал $50-250^\circ\text{C}$. При двата образеца се наблюдават два ендотермични ефекта при температура под 100°C , които се свързват с отделянето на физическата вода. При тези образци се наблюдава екзотермичен ефект, свързан едновременно с отделяне на CO_2 и NO при температура 240°C , по-слабо изразено при гориво захароза.





Фиг.2 Резултати от термичния анализ на моделни смеси от $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и азотсъдържащи горива: (а) урея, (б) глицин и въглехидрати: (д) захароза и (е) глицерол.

Нискотемпературна адсорбция на азот

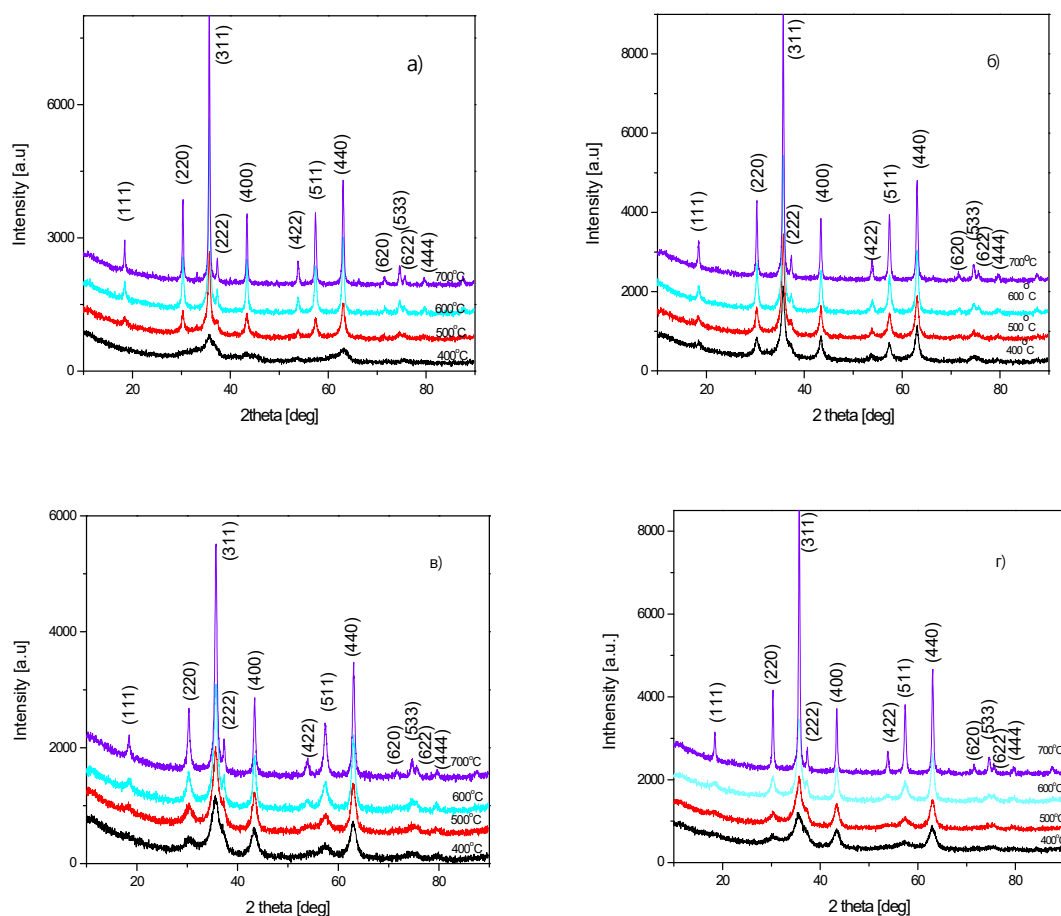
Резултатите от определянето на специфичната повърхност (табл.1) показват, че с повишаване на температурата, специфичната повърхност намалява, поради нарастване размера на кристалитите. Впечатление прави, че NiFe_2O_4 получен с използване на гориво глицин още при ниските температури 400°C е с по-ниска специфична повърхност от останалите проби, което се дължи на по-големите размери на частиците.

Табл.1 Специфична повърхност на NiFe_2O_4 синтезиран с четири вида горива.

Температура $^\circ\text{C}$	Специфична повърхност, $[\text{m}^2/\text{g}]$ <i>Урея</i>	Специфична повърхност, $[\text{m}^2/\text{g}]$ <i>Глицин</i>	Специфична повърхност, $[\text{m}^2/\text{g}]$ <i>Захароза</i>	Специфична повърхност, $[\text{m}^2/\text{g}]$ <i>Глицерол</i>
400°C	100	47	117	134
500°C	69	38	81	97
600°C	35	26	52	57
700°C	17	18	28	32

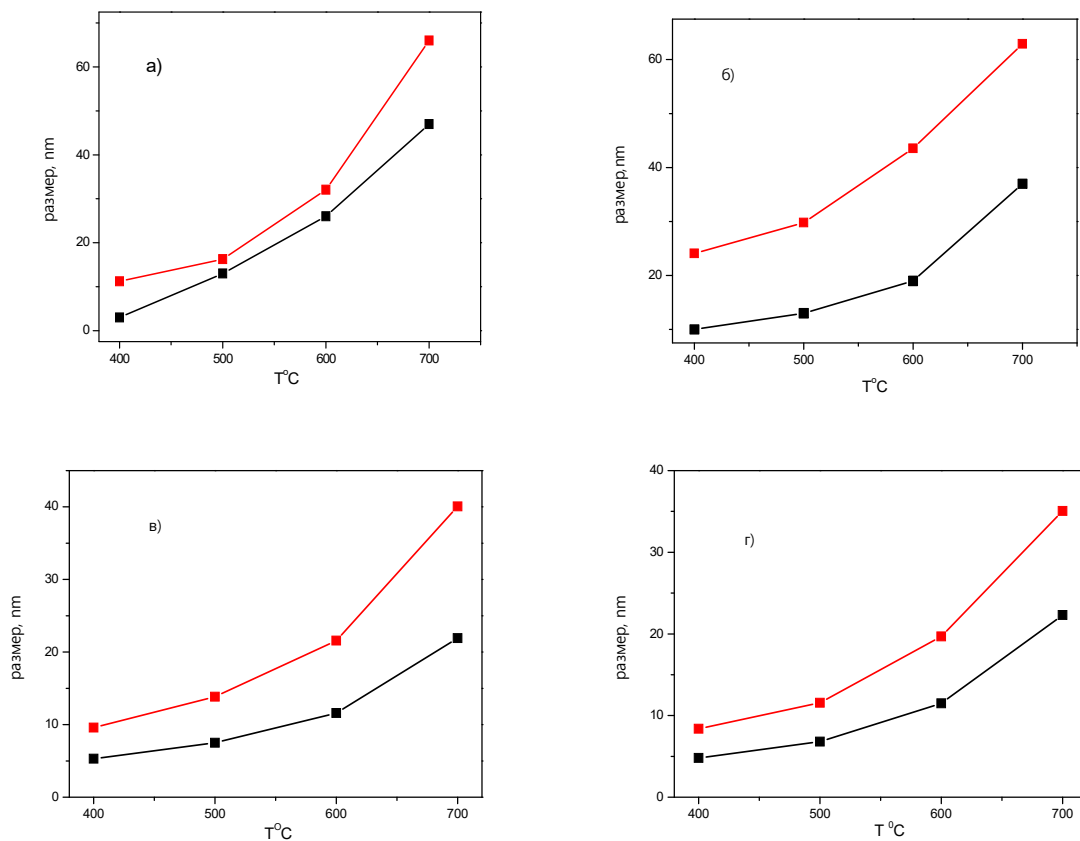
Рентгенографски изследвания

Дифрактограмите на NiFe_2O_4 синтезиран с помощта на четирите вида горива третиран при различни температури в интервал от 400°C до 700°C (фиг.3а-г) показват, че още при температура 400°C има формиране на кубичната шпинелна структура на NiFe_2O_4 с пространствена група Fd-3m . С повишаване на температурата, ширината на дифракционните пикове намалява, което показва, че кристалността на образците нараства.



Фиг.3 Рентгенови дифракционни картини на наноразмерен NiFe_2O_4 синтезиран с четири вида горива(а) урея, (б) глицин, (в) захароза и (г) глицерол.

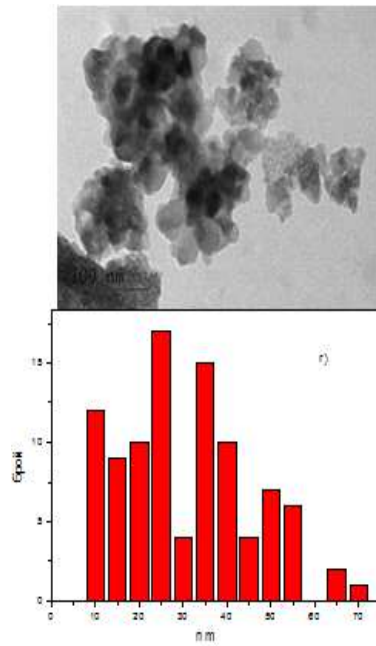
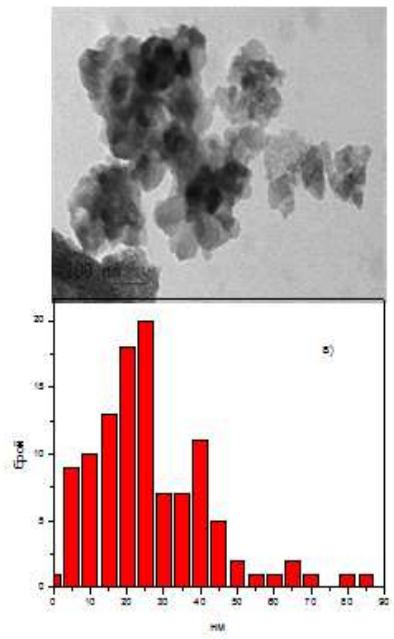
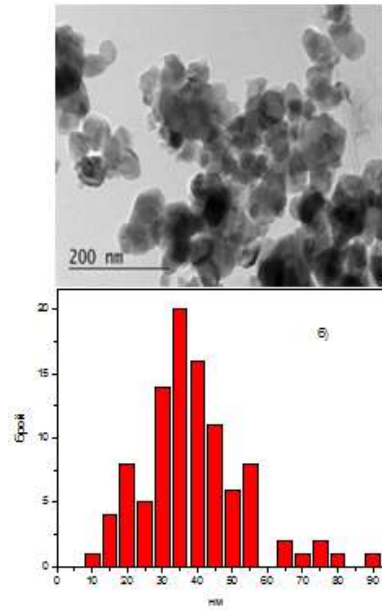
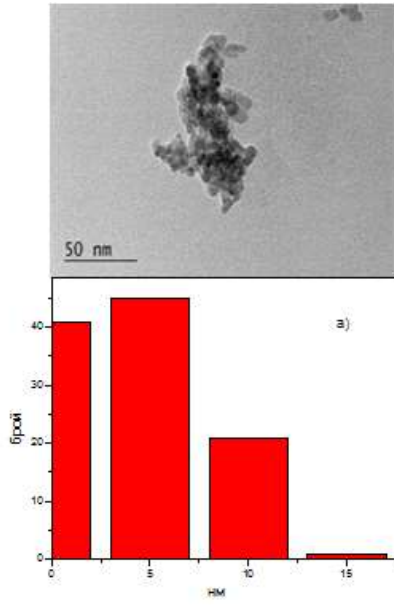
На фиг.4(а-г) е представен сравнителен анализ между средния размер на частиците получени от рентгеновите данни (в черно) и средният размер изчислен от специфичната повърхност (в червено). От графиките, ясно се вижда, че средният размер на материала получен по рентгенографски данни е по-малък от средния размер на материала получен от ВЕТ анализа. NiFe_2O_4 синтезиран с помощта на азотсъдържащите горива (урея и глицин) показва среден размер около 60nm при 700°C, докато NiFe_2O_4 синтезиран с помощта на въглеводороди (захароза и глицерол) като горива при същата температура показва среден размер около 40nm. Може да се заключи, че използването на азотсъдържащите горива при синтез чрез изгаряне от разтвор води до получаване на материал с по-големи размери на кристалитите и с по-висока склонност към агрегиране, докато използването на въглеводородите като горива води до получаване на материал с по-малки частици и с по-ниска склонност към агрегиране.

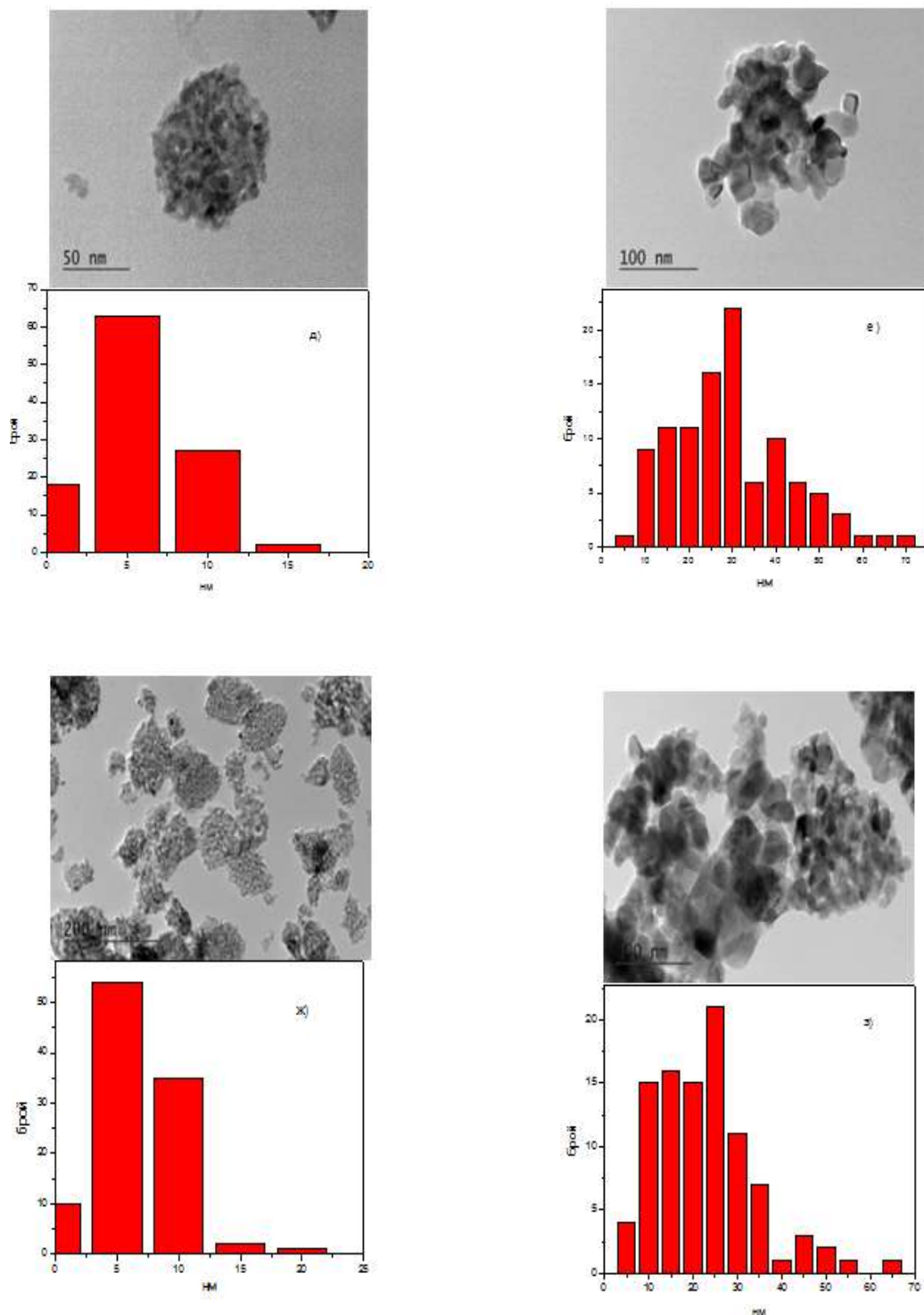


Фиг. 4 Сравнителен анализ между среден размер на NiFe₂O₄ синтезиран с горива а) урея, б) глицин, в) захароза и г) глицерол получен по данни от BET метода (червено) и среден размер на материала получен по рентгенографски данни (черно).

Електронно-микроскопски анализи

ТЕМ изображенията на термично третираните образци при 400°C (фиг.5) показват дребни недобре оформени частици със среден размер около 5-6nm, с изключение на образеца NiFe₂O₄ с гориво глицин, където средният размер е около 25nm, това го свързваме с факта, че азотсъдържащите горива водят до образуване на материал с по-едри частици. Образците, третирани при 700°C са с добре оформени плоски частици със среден размер около 40-60nm.



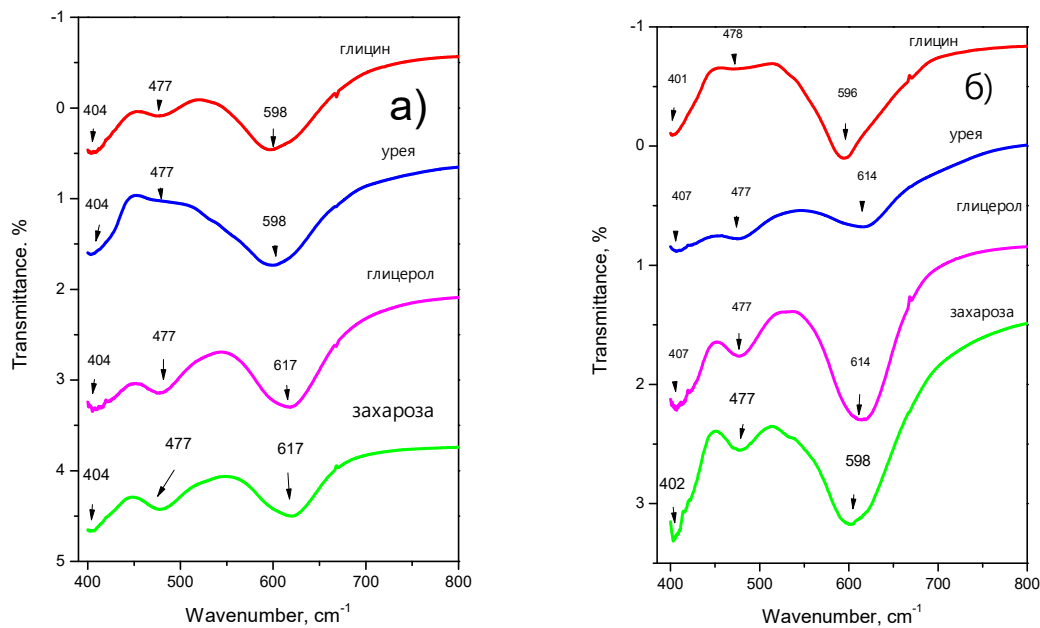


Фиг.5 ТЕМ изображение и разпределение по размера на NiFe_2O_4 синтезиран с горива а) урея, 400°C , б) урея, 700°C , в) глицин, 400°C , г) глицин, 700°C д) захароза, 400°C , е) захароза, 700°C , ж) глицин, 400°C , з) глицин, 700°C .

Инфрачервени спектри

Ивиците при около 600cm^{-1} съответстват на трептенията на кислород–метал връзките в тетраедъра, докато ивиците при $400\text{-}477\text{cm}^{-1}$ кореспондират с метал – кислород връзките в октаедрите. При температура 700°C се наблюдава промяна в

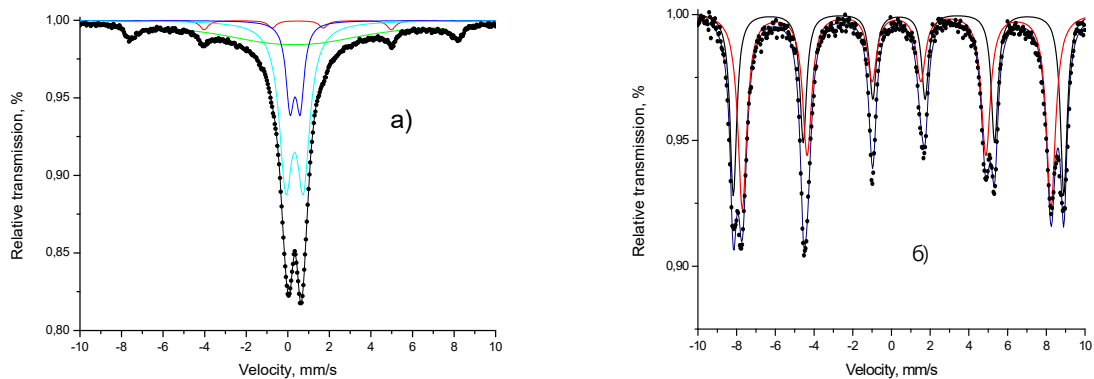
дължината на ивиците, което е указание за катионно подреждане в шпинелната структура, дължащо се на преход на Ni йони към октаедричните позиции. (фиг.6).

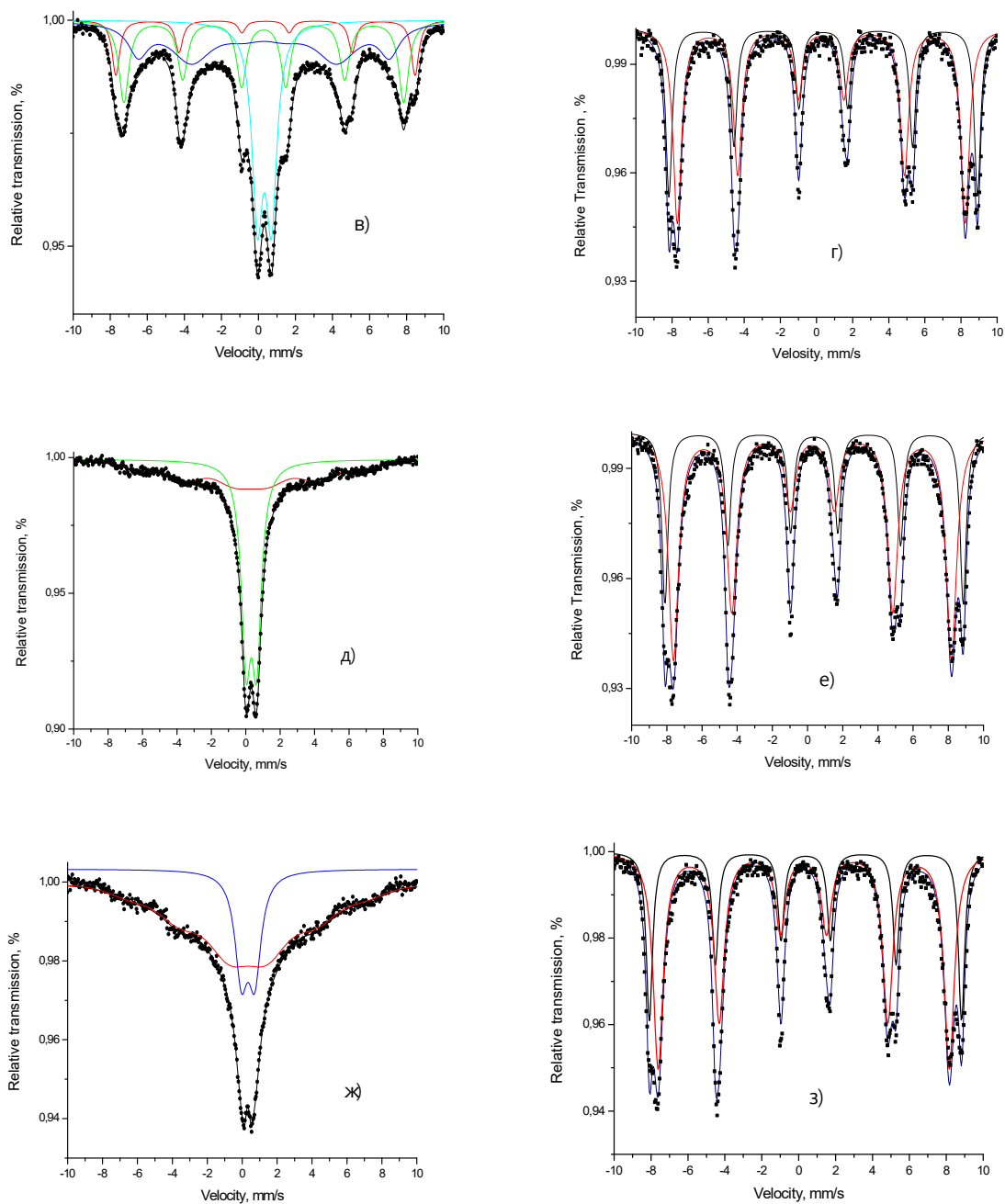


Фиг.6 ИЧ спектри на наноразмерен NiFe_2O_4 синтезиран с четири вида горива(а)термично третиран при температура 400°C (б) 700°C .

Мьосбауерова спектроскопия

Снетите мьосбауерови спектри на образците синтезирани с използването на въглехидрати като горива,термично третиран при температура 400°C (фиг.7), показват дублети, което от своя страна говори за суперпарамагнетизъм на материала, поради малкият размер на частиците. При образец NiFe_2O_4 получен с участието на урея като гориво освен дублетната компонента се наблюдава и слабасекстетнакомпонета. Изключение от всички образци прави образецът NiFe_2O_4 синтезиран с гориво глицин, където освен дублетна се наблюдава и добре изразена секстетна компонента, която говори за наличие на феримагнетизъм. При всички образци термично третиран при температура 700°C се наблюдават секстетни компоненти, което показва, че с повишаване на температурата размерът на частиците нараства.





Фиг.7 Мьосбауерови спектри на NiFe_2O_4 синтезиран с четири вида горива а) урея, 400°C , б) урея, 700°C , в) глицин, 400°C , г) глицин, 700°C , д) захароза, 400°C , е) захароза, 700°C , ж) глицин, 400°C , з) глицин, 700°C .

Изчислените мьосбауерови параметри за образците третирани при температура 400°C са представени в табл.2, а параметрите за образците термично третирани при температура 700°C са представени в табл.3. Както може да се види от таблиците синтезът с азотсъдържащи горива (урея и глицин) води до образуване на инверсен шпинел, докато NiFe_2O_4 получен с помощта на въглехидрати като горива води до получаване на материал със статистическо катионно подреждане.

Табл.2 Мьосбауерови параметри на NiFe_2O_4 синтезиран с четири вида горива термично третиран при температура 400°C .

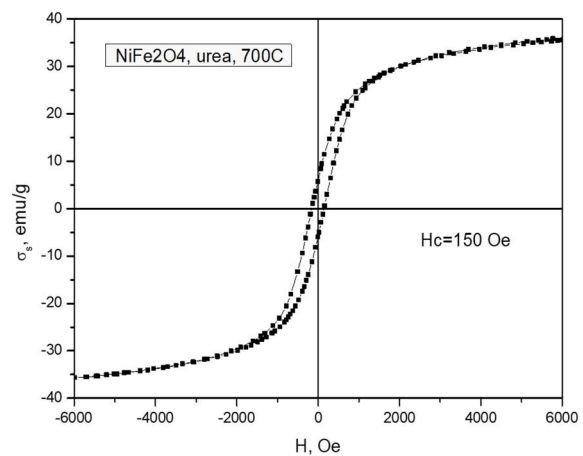
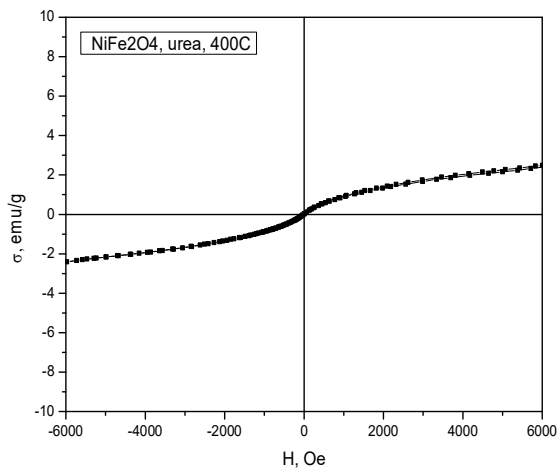
Образец	Компоненти	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , T	FWHM, mm/s	G, %
NiFe_2O_4 , урея $400^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sxt1	0.48	0.00	50.2	2.44	4
	Sxt2	0.30	0.00	46.9	0.69	39
	Db11	0.35	0.49	42.1	0.47	14
	Db12	0.33	0.85	-	0.75	43
NiFe_2O_4 , глицин $400^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sxt1	0.38	-0.01	50.2	0.48	10
	Sxt2	0.29	0.01	46.9	0.65	27
	Sxt3	0.30	-0.01	42.1	1.30	36
	Db1	0.32	0.76	-	0.70	27
NiFe_2O_4 , захароза $400^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sxt	0.31	0.00	41.1	1.44	79
	Db1	0.33	0.65	48.4	0.83	21
NiFe_2O_4 , глицерол $400^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sxt	0.31	0.00	39.9	0.44	43
	Db1	0.32	0.61	48.4	0.67	57

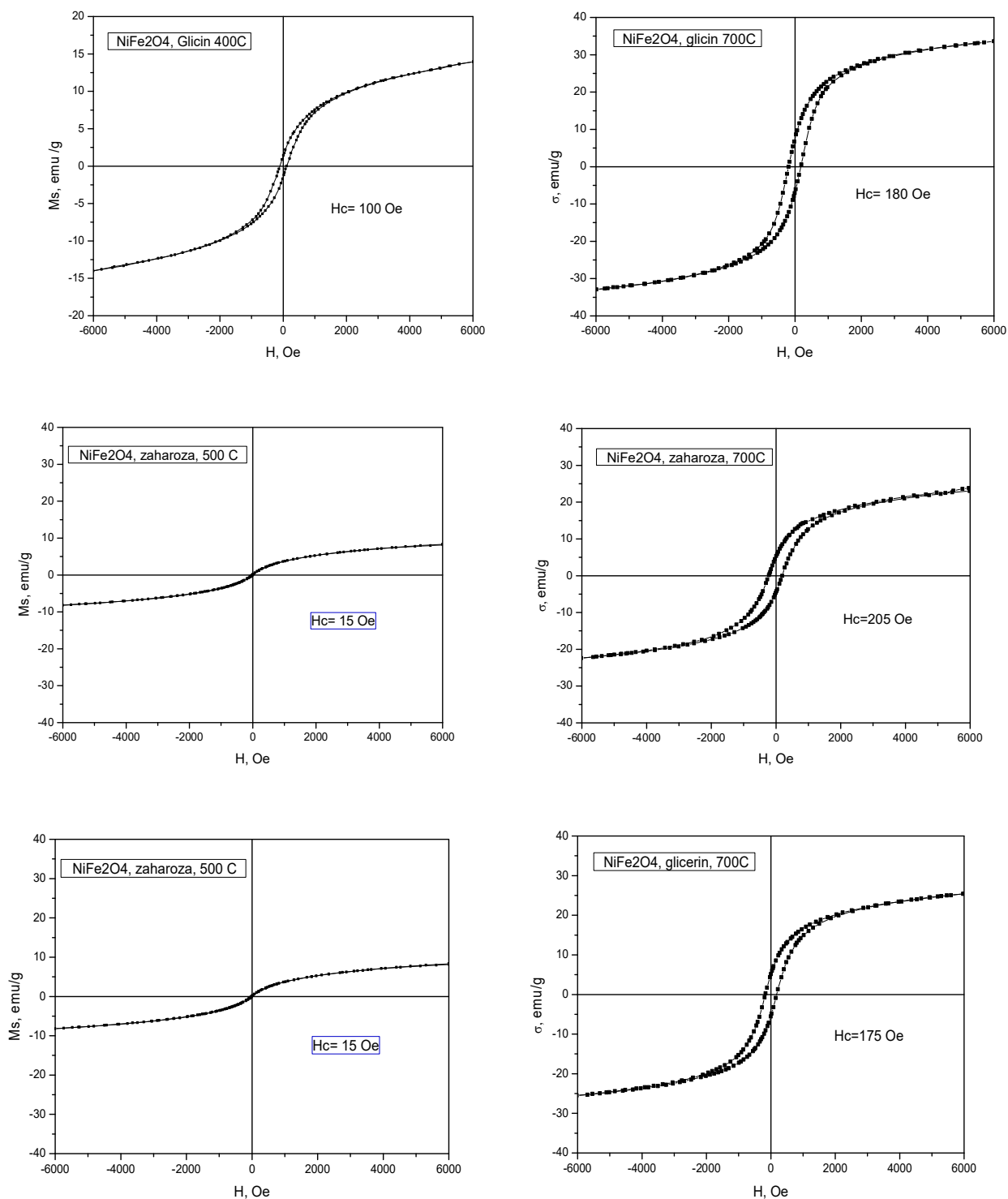
Табл.3 Мьосбауерови параметри на NiFe_2O_4 синтезиран с четири вида горива термично третиран при температура 700°C .

Образец	Компоненти	IS, mm/s	QS, mm/s	H_{eff} , T	FWHM, mm/s	G, %
NiFe_2O_4 урея, $700^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sx1	0.38	-0.02	53.0	0.41	42
	Sx2	0.27	0.00	49.5	0.54	58
NiFe_2O_4 глицин, $700^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sx1	0.37	0.00	53.1	0.41	40
	Sx2	0.26	0.01	49.5	0.56	60
NiFe_2O_4 захароза, $700^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sx1	0.38	-0.02	53.0	0.41	34
	Sx2	0.27	0.01	49.0	0.62	66
NiFe_2O_4 глицерол $700^\circ\text{C} - 1\text{h}$	Sx1	0.38	-0.01	52.7	0.42	33
	Sx2	0.27	0.01	49.1	0.70	67

Магнитни измервания

Хистерезисните криви на NiFe_2O_4 синтезиран с използването на четирите вида горива, третиран при температура 400°C показват, че образците са суперпарамагнитни заради малкия размер на частиците (около 5nm), което бе потвърдено от TEM и XRD анализа. Единствено образецът, получен с гориво глицин показва феромагнитно поведение, което може да се обясни с по-големия размер на частиците. Този образец има намагнитеност на насищане около 13emu/g и коерцитивна сила 100Oe . Ниската намагнитеност на насищане сравнена с тази на обемния материал (около 51emu/g) и наклона на хистерезисната крива показва, че в образца освен феромагнитна има и суперпарамагнитна компонента. Това се дължи на нехомогенното разпределение на частиците по размер. Образците, третиран при температура 700°C са феромагнитни като насищането не е пълно, т.е възможно е да съществува остатъчна суперпарамагнитна фракция. От показаните хистерезисни криви може да се види, че за най-големите частици (получени при третиране на 700°C) намагнитеността на насищане и коерцитивната сила са най-големи, съответно $35,6\text{emu/g}$ и 150Oe . С намаляване на размера на частиците (частиците, третиран при по-ниски температури) намагнитеността на насищане също намалява, както и коерцитивната сила, докато се достигне до чисто суперпарамагнитно състояние за частици третиран при 400°C . NiFe_2O_4 получен с азотсъдържащите (урея и глицин) показват по-голяма намагнитеност на насищане от тези получени от глицерин и захароза. Това е свързано с факта, че частиците получени с горива урея и глицин са с по-големи размери.





Фиг.8 Хистерезисни криви на NiFe_2O_4 синтезиран с четири вида горива - в ляво термично третиран при 400°C , а в дясно при 700°C .

Синтез и характеризирание на наноразмерен MnFe_2O_4

Рентгенографски изследвания

Фазовият състав на MnFe_2O_4 образци третиран при различни температури в интервал между 400°C и 700°C за един час във въздушна и в аргонова среда е

представен в табл.4 и табл.5. От тях се вижда, че чист монофазен продукт се получава при използване на въглехидрати (захароза, глицерол) като горива и при по-високото им съдържание в сместа от горива въглехидрати-азотсъдържащи. Получаване на монофазен продукт при използване на азотсъдържащи горива (урея, глицин) не се наблюдава. При всички образци (независимо от синтеза), термично третирани при температур над 600°C и в двете среди (въздух, аргон) се наблюдава разлагане на шпинелната фаза на индивидуални оксиди (хематит и биксбит).

Табл. 4 Фазов състав на материали синтезирани с използване на смес от горива захароза-урея в различни съотношения, термично третирани в температурен интервал от 400°C до 700°C на въздух и аргонова среда.

<i>Въздух</i>		<i>Аргон</i>	
<i>Горива/Температура</i>	<i>Идентифицирана фаза</i>	<i>Горива/Температура</i>	<i>Идентифицирана фаза</i>
<i>захароза-урея 1:0</i>		<i>захароза-урея 1:0</i>	
400°C	Шпинел	400°C	шпинел
500°C	Шпинел	500°C	шпинел
600°C	биксбит + хематит	600°C	шпинел + вюстит
700°C	биксбит + хематит	700°C	шпинел + вюстит
<i>захароза-урея 0.75:0.25</i>		<i>захароза-урея 0.75:0.25</i>	
400°C	Шпинел	400°C	шпинел
500°C	Шпинел	500°C	шпинел
600°C	биксбит + хематит	600°C	шпинел + биксбит + хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	Следи отшпинел + биксбит + хематит
<i>захароза-урея 0.5:0.5</i>		<i>захароза-урея 0.5:0.5</i>	
400°C	Шпинел	400°C	шпинел
500°C	Шпинел	500°C	шпинел
600°C	биксбит + хематит	600°C	шпинел+хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	шпинел+ биксбит + хематит
<i>захароза-урея 0.25:0.75</i>		<i>захароза-урея 0.25:0.75</i>	
400°C	Шпинел	400°C	шпинел
500°C	Шпинел	500°C	шпинел
600°C	биксбит + хематит	600°C	следи отшпинел + хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	следи отшпинел+ биксбит + хематит
<i>захароза- урея 0:1</i>		<i>захароза- урея 0:1</i>	
400°C	шпинел + биксбит	400°C	шпинел + следи отхематит

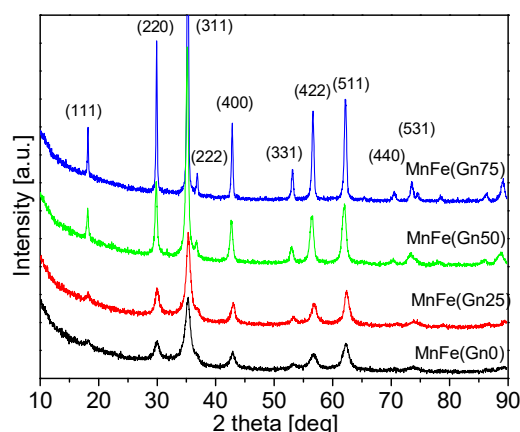
500°C	шпинел + биксбит + хематит	500°C	шпинел+ хематит
600°C	биксбит + хематит	600°C	шпинел+ хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	шпинел+ хематит

Табл.5 Фазов състав на материали синтезирани с използване на смес от горива глицин-глицерол в различни съотношения, термично третиран в температурен интервал от 400°C до 700°C на въздух и аргонова среда.

<i>Въздух</i>		<i>Аргон</i>	
<i>Горива/Температура</i>	<i>Идентифицирана фаза</i>	<i>Горива/Температура</i>	<i>Идентифицирана фаза</i>
<i>глицин-глицерол 1:0</i>		<i>глицин-глицерол 1:0</i>	
400°C	шпинел + вюстит	400°C	шпинел + вюстит
500°C	следи от шпинелбиксбит+ хематит	500°C	шпинел + вюстит
600°C	следи от шпинелбиксбит + хематит	600°C	шпинел + хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	шпинел + хематит
<i>глицин-глицерол 0.75:0.25</i>		<i>глицин-глицерол 0.75:0.25</i>	
400°C	Три неизвестни шпинели	400°C	шпинел
500°C	Три неизвестни шпинели	500°C	шпинел + хематит+магхемит
600°C	биксбит + хематит	600°C	следи от шпинелбиксбит + хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	следи от шпинелбиксбит + хематит
<i>глицин-глицерол 0.5:0.5</i>		<i>глицин-глицерол 0.5:0.5</i>	
400°C	Шпинел	400°C	шпинел
500°C	Шпинел	500°C	шпинел + хематит
600°C	биксбит + хематит	600°C	следи от шпинелбиксбит + хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	следи от шпинелбиксбит + хематит
<i>глицин-глицерол 0.25:0.75</i>		<i>глицин-глицерол 0.25:0.75</i>	
400°C	Шпинел	400°C	шпинел

500°C	Шпинел	500°C	шпинел
600°C	биксбит + хематит	600°C	следи от шпинелбиксбит + хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	следи от шпинелбиксбит + хематит
<i>глицин-глицерол</i> <i>0:1</i>		<i>глицин-глицерол</i> <i>0:1</i>	
400°C	Шпинел	400°C	шпинел
500°C	шпинел+ следи от хематит	500°C	шпинел
600°C	биксбит + хематит	600°C	следи от шпинелбиксбит + хематит
700°C	биксбит + хематит	700°C	следи от шпинелбиксбит + хематит

От фиг.9 ясно се вижда, образуването на монофазен материал с кубична структура тип шпинел. От табл.бсе вижда, че средният размер на частиците е най-нисък (7.9 nm), когато се използва гориво глицерол. Около десет пъти по-голям размер показва образецът, синтезиран с най-голямо количество глицин (73nm). По-високото съдържание на глицин в горивната смес води до по-силна екзотермична реакция и до материал с по-висок среден размер на частиците. В допълнение, може да се каже, че освен промяна на средния размер на частиците, се наблюдава и промяна в параметъра на елементарната клетка. От рентгенографските резултатите може да се заключи, че наноразмерните материали с различни структурни характеристики могат да бъдат получени чрез промяна на съотношенията в горивната смес.



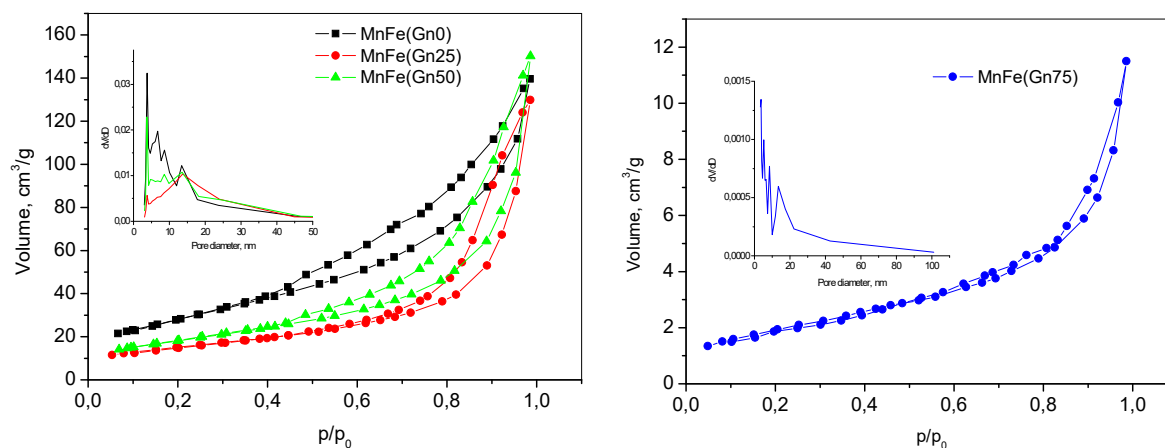
Фиг.9 Рентгенови дифракционни картинина на норазмерен $MnFe_2O_4$, синтезирани с използване на глицерол и смес от глицин-глицерол в различни съотношения като горива.

Табл.6. Фазови характеристики на наноразмерния $MnFe_2O_4$

Образец	Параметър на елементарната клетка, Å	Среден размер на кристалитите, nm
MnFe(Gn0)	8.4240(1)	7.9
MnFe(Gn25)	8.4068(7)	10.4
MnFe(Gn50)	8.4555(7)	24.0
MnFe(Gn75)	8.4306(3)	73.0

Нискотемпературна адсорбция на азот

Фиг.10 показва адсорбционно-десорбционните изотермите и кривите на разпределение на размера на порите на $MnFe_2O_4$, синтезирани с гориво глицерол и смес от глицерол с глицин в различни съотношения. Текстурни характеристики на наноразмерния $MnFe_2O_4$ са показани в табл.7.



Фиг.10 Адсорбционно-десорбционни изотерми и разпределение на порите по размер на наноразмерен $MnFe_2O_4$.

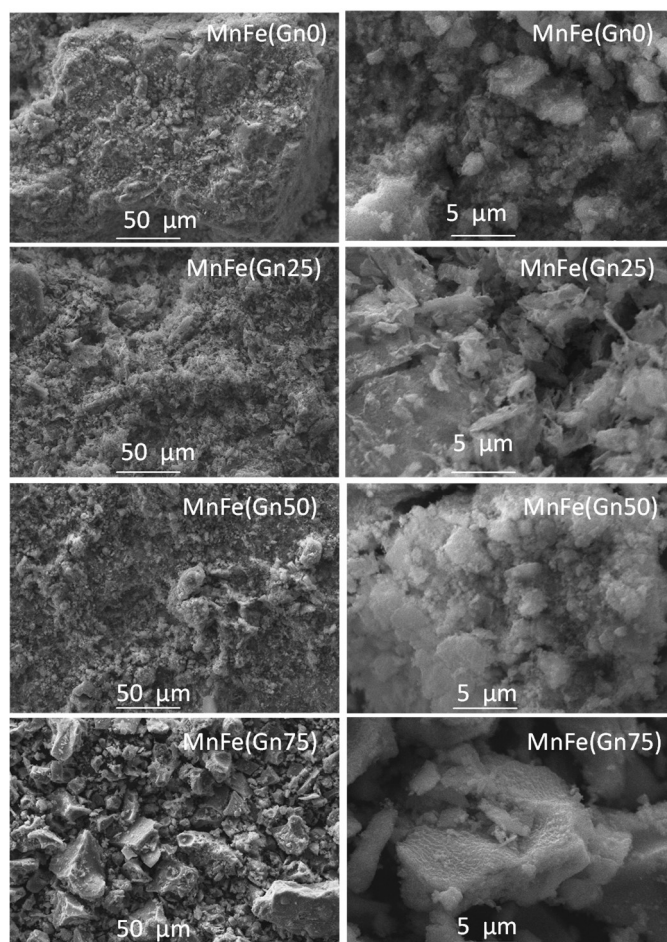
Табл.7 Текстурни характеристики на наноразмерния $MnFe_2O_4$.

Образец	S_{BET} , m^2/g	V_{total} , cm^3/g	$D_{average}$, nm
MnFe(Gn0)	84	0.25	12
MnFe(Gn25)	66	0.23	15
MnFe(Gn50)	54	0.20	14
MnFe(Gn75)	7	0.02	10

Пробите MnFe (GnO), MnFe (Gn25) и MnFe (Gn50) са с по-висока специфична повърхност и по-голям обем на порите, отколкото MnFe (Gn75). При намаляване количеството на глицерол в глицин-глицероловата горивна система, се наблюдава леко намаляване на специфичната повърхност и обема на порите на материала. Тези параметри са в пълна корелация с данните от рентгеновия анализ. Размерът на порите, наблюдаван за образците MnFe (Gn0), MnFe (Gn25) и MnFe (Gn50) (фиг.10a), е по-тесен в сравнение с този на MnFe (Gn75) (фиг.10b), което предполага по-равномерна частица.

Сканираща електронна микроскопия

Образите на MnFe (Gn0), MnFe (Gn25) и MnFe (Gn50) са сходни, показвайки фино дисперсен материал с дупки и пукнатини (Фиг.11). От изображението на MnFe (Gn75) може да се видят по-големи, подобни на плочи частици. Резултатите потвърждават заключенията от N₂ адсорбционния анализ и XRD данните за по-малкия среден размер на кристалите и по-висока порьозност на MnFe (Gn0), MnFe (Gn25) и MnFe (Gn50) в сравнение с MnFe (Gn75). EDS измерванията показват, че пробите от шпинел не съдържат никакви примеси, като наблюдаваните сигнали са само за Mn, Fe и

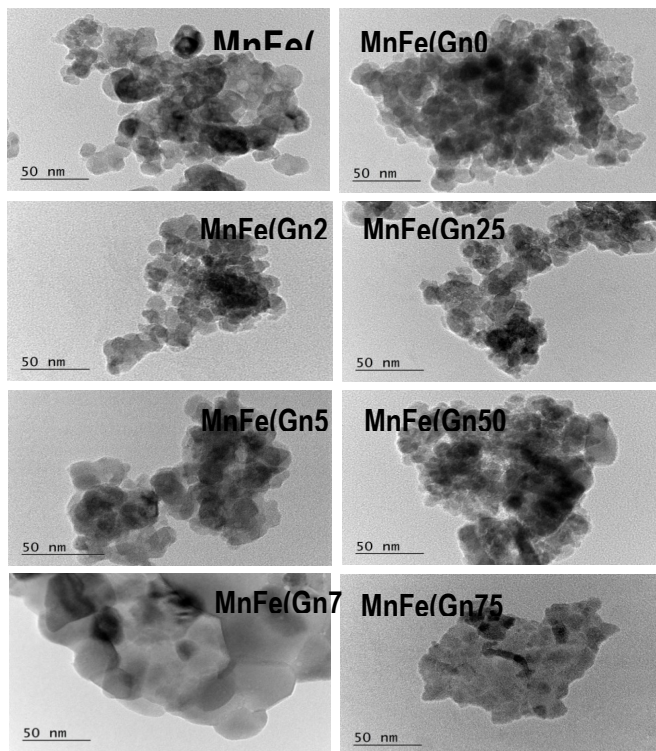


Фиг.11 СЕМ изображения на as-prepared MnFe (GnO), MnFe (Gn25), MnFe (Gn50) и MnFe (Gn75)

ТЕМ анализ

Фиг.12 лява колона показва ТЕМ изображенията на свежият MnFe₂O₄, а дясната колона показва ТЕМ изображенията на MnFe₂O₄ след реакцията на пълно каталитично окисление на въглеродороди. ТЕМ изображенията на свежите MnFe(Gn0), MnFe (Gn25) и MnFe (Gn50) показват малки, почти сферични частици със среден размер от около 10nm. Чрез увеличаване на количеството на глицин в глицерол-глициновата горивна система се наблюдават малки и големи частици с тенденция към преобладаване на по-големите частици. Изображението на MnFe (Gn75) представя частици с добре изразени ръбове, където средният размер на частиците е около 70nm. Средният размер на

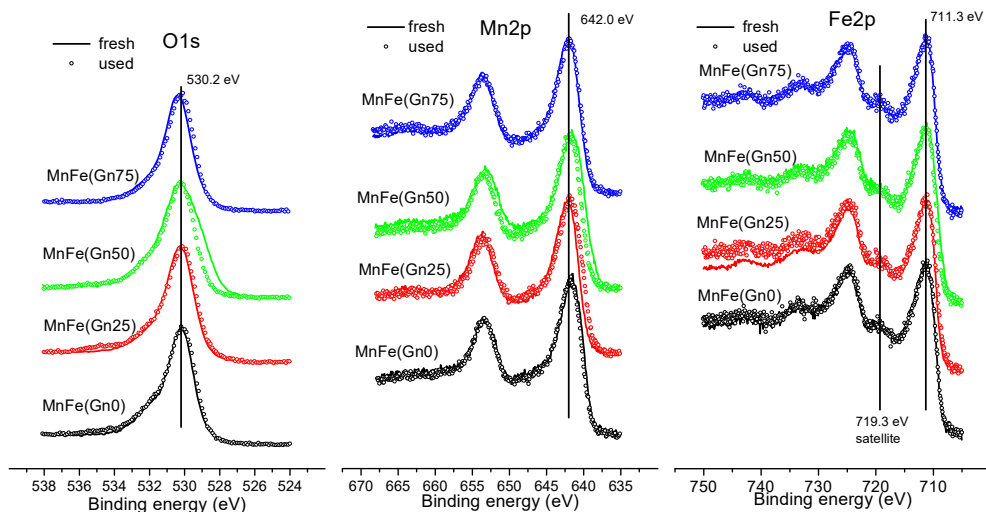
частиците, получен от TEM, е в добро съответствие с размера на кристалите, получен от XRD. TEM изображенията на работилите проби MnFe_2O_4 след реакция на пълно каталитично окисление показват подобна морфология като на свежите образци. Обаче, чрез увеличаване на количеството на глицин в състава на горивото може да се наблюдава известно намаляване на размера на частиците след каталитичните тестове, по-изразено при образца $\text{MnFe}(\text{Gn}75)$ проба.



Фиг.12 TEM изображения на свежи и работили образци MnFe_2O_4

XPS спектроскопия

Изследваният спектър не показва никакви примеси (с изключение на адсорбиран въглерод на повърхността), което показва пълното разлагане на прекурсорите. Това потвърждава данните от XRD и EDS за образуването на монофазни феритни наночастици шпинелен тип. Фиг.13 показва $\text{O}1s$, $\text{Mn}2p$ и $\text{Fe}2p$ спектри на свежи проби от MnFe_2O_4 и на същите проби след каталитичните тестове. В $\text{O}1s$ спектрите на свежите проби се наблюдава асиметрия и разширяване предполагащо наличието на два вида кислородни връзки в пробите. Всеки $\text{O}1s$ спектър може да се разложи на два пика - с BE от 530.2 eV и 531.6 eV, които съответно биха могли да се припишат на решетъчния кислород (O_2^-) и към активен адсорбиран молекулен кислород. Малкият размер на частиците предполага наличието на повърхностен слой с катионни и анионни дефекти. В резултат на това количеството адсорбиран кислород се променя в зависимост от размера на частиците. След каталитичните тестове, спектрите на $\text{O}1s$ на работилите проби показват леко изместване на пиковете към по-ниските стойности на енергиите на свързване.



Фиг.13 O1s, Mn2p и Fe2p фотоелектронни линии на пресни и работили образци MnFe (Gn0), MnFe (Gn25), MnFe (Gn50) и MnFe (Gn75). За сравнение на спектрите основните линии на O1s, Mn2p_{3/2} и Fe2p_{3/2} се нормализират по амплитуда.

Mn2p спектрите на свежите проби показват две главни пикови нива на Mn2p_{3/2}- 642.0 eV и на Mn2p_{1/2} - 653.7 eV със спиново орбитално разделяне от 11.7 eV. Допълнителна информация е получена на базата на енергийното разделяне между основната линия на Mn3s и нейния спътник, което е 5.7 eV. Като се има предвид, че това разделяне е 5.4 eV за Mn³⁺ и 6.3 eV за йони Mn²⁺, беше заключено, че Mn йони съществуват в 2+ и 3+ окислителни състояния. Спектрите на използваните проби показват наличието на по-изразен сателитен пик при 646,6 eV, което е индикация за увеличеното количество Mn²⁺ в тези проби.

Fe2p спектрите на пресните проби се състоят от два основни пика. Отделянето на ~5.8 eV между сателита и основната линия Fe2p_{3/2} е характеристиката на Fe²⁺ йони, а пикът Fe 2p_{3/2} при около 711.0 eV, свързан със сателитен пик при разлика от около 8 eV, е характерен за йони Fe³⁺. Наблюдаваните енергии на свързване на пиковете в мангановите ферити, получени с различни горивни смеси, са разположени при 711.3 eV за Fe2p_{3/2} основна линия и 719.3 eV за Fe2p_{3/2}. Това показва, че желязото присъства в Fe³⁺ състояние.

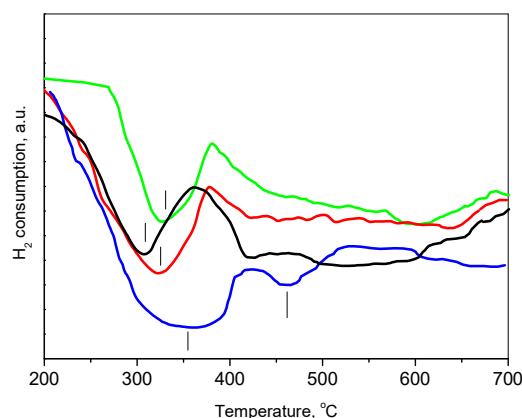
Табл.8 съдържа данни за съотношенията на атомния кислород към метала и мангана спрямо желязото за всички проби. Масовите съотношения са близки до стехиометричните, получени от EDS анализа. Пробите, приготвени с горива до 50% глицин, показват близки стойности за съдържанието на манган, желязо и кислород. Тези стойности са относително по-високи за съдържанието на кислород и по-малко за съдържанието на желязо, докато съдържанието на манган е близко до теоретичната стойност. Атомното съотношение на Mn/Fe за тези проби е малко по-високо от стехиометричното. Обратно на това, пробата, приготвена с 75% глициново гориво, показва по-ниско съдържание на кислород и по-високо съдържание на желязо и манган в сравнение с теоретичните. Съотношение Mn/Fe на повърхностното е почти два пъти по-високо от това на обемния за пробите, приготвени с горива, съдържащи до 50% глицин. За пробата, приготвена с 75% глициново гориво, това повърхностно обогатяване с манган е по-слабо изразено. Трябва да се отбележи, че концентрация на кислород на повърхностната е по-висока, отколкото в обемната фаза за всички катализатори, което доказва окислената повърхност на пробите.

След каталитичните тестове съотношение Mn/Fe на повърхността се увеличава за пробите, приготвени с горива до 50% глицин, докато за пробата, приготвена с 75% глицин, то намалява. Съотношението между съотношенията O/M и Mn/Fe след каталитични тестове може да се види от табл.8. Струва си да се отбележат промените в Fe2p спектъра за пробата MnFe (Gn25) след каталитична реакция. Увеличението на съотношението Mn/Fe за тази проба е най-високо (54%), което предполага пренареждане на катиона в повърхностния слой. Този слой е обогатен на Mn и обеднен на Fe.

Табл.8 Съотношения на атомния кислород към метал (O/M) и манган към желязо (Mn/Fe), получени от EDS и XPS анализи на пробите.

Образец	Свежи				Работили	
	O/M		Mn/Fe		O/M	Mn/Fe
	EDS	XPS	EDS	XPS	XPS	XPS
MnFe(Gn 0)	1.53	1.53	0.56	0.73	1.63 ↑(6%)	0.98 ↑(34%)
MnFe(Gn 25)	1.41	1.67	0.52	0.72	1.68 ↑(1%)	1.11 ↑(54%)
MnFe(Gn 50)	1.39	1.63	0.54	0.89	1.70 ↑(4%)	1.02 ↑(15%)
MnFe(Gn 75)	1.19	1.68	0.52	1.1	1.59 ↓(6%)	0.77 ↓(30%)
MnFe(Gn 75) Третиран и с озон	-	2.1	-	0.73	-	-
MnFe(Gn 75) във вакуум	-	1.35	-	0.53	-	-

H₂-TPR измервания



Фиг.14 H₂-TPR профили на синтезираните манганови ферити: MnFe (Gn0) -черен, MnFe (Gn25) -червен, MnFe (Gn50) -зелен и MnFe (Gn75) -син.

В температурния диапазон на измерванията се наблюдават два пика на редукция. За пробите MnFe (Gn0), MnFe (Gn25) и MnFe (Gn50) тези пикове са един по-широк при температура 300-350°C и втори по-слабо изразен при температура 500-650°C.

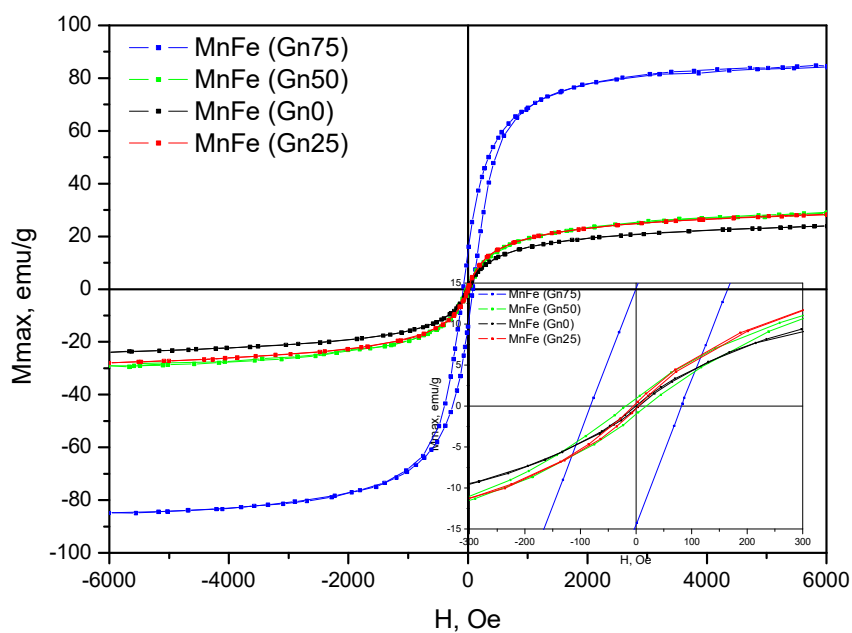
Процесът на редукция в диапазона може да се определи като $MnFe_2O_4 \rightarrow MnFe_2O_4 - \delta \rightarrow (Fe,Mn)O$ твърд разтвор. По време на първия етап мангановите катиони са в по-ниско окислително състояние Mn^{2+} , водещо до образуването на шпинел с недостиг на кислород. По-ниската температура на редукция за MnFe(Gn0), MnFe (Gn25) и MnFe(Gn50) може да бъде приписана на по-малкия размер на кристалитите на шпинелите. Вторият пик на редукция отразява разлагането на шпинела до смес от шпинели оксид от типа на вюстит, или на смес от единични оксиди. За пробите MnFe (Gn0), MnFe (Gn25) и MnFe (Gn50) вторият етап не се отличава и преминава през образуването на различни видове шпинели и оксиди. След редукцията до 700°C рентгеновите анализи показват образуването на тип вюстит (Fe,Mn)O, както и малко количество метално желязо. За пробата MnFe (Gn75) вторият пик се появява при по-ниска температура и XRD на пробата след редуциране при 400°C и до 700°C разкрива образуването на нестехиометричен Mn-Fe шпинел заедно с малко количество от тип вюстит (Fe,Mn)O.

Магнитни свойства

От резултатите, представени в табл.9, може да се види, че пробите, приготвени с горива, съдържащи до 50% глицин, са магнитно много меки с максимално намагнитване в диапазона от 24-28 emu/g, което е по-малко от стойността за обемен материал 80 emu/g при 20°C. За пробата, приготвена със съдържание на глицин 75%, максималното намагнитване достига стойността за намагнитване на насищането за обемен $MnFe_2O_4$ и коерцитивността се повишава до 82Oe. Това е много вероятно да бъде причинено от увеличаването на размера на магнитните наночастици. На фиг.15 са дадени хистерезисните криви, измерени при стайна температура в магнитно поле до 6 kOe. Магнитните свойства на пробите, получени с използване на смесени горива, са обобщени в Табл. 9.

Табл.9 Магнитни характеристики на различните образци $MnFe_2O_4$

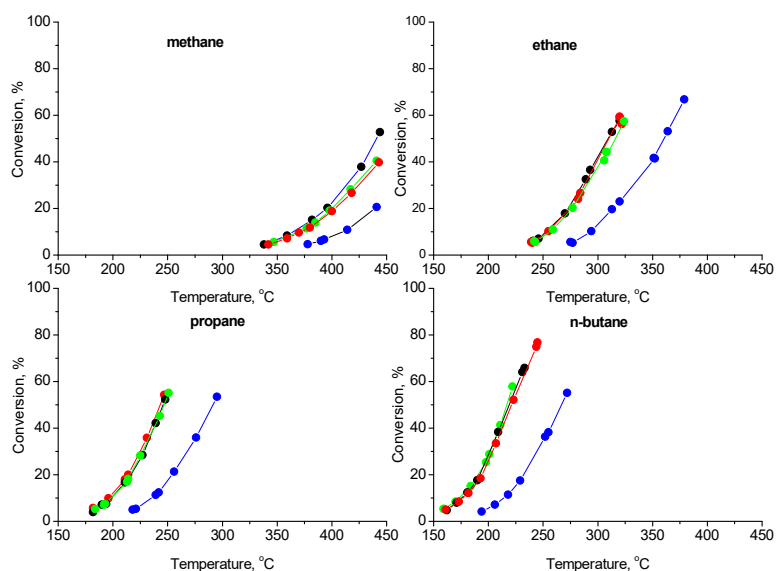
Образец	M_s , emu/g	H_c , Oe
MnFe(Gn0)	24	SPM
MnFe(Gn25)	28	SPM
MnFe(Gn50)	28	18
MnFe(Gn75)	79	82



Фиг.15 Хистерезисни криви на наноразмерен MnFe_2O_4 при стайна температура

Каталитични тестове

За да се изследва приложимостта на синтезираните материали като катализатори за горене, те бяха изследвани в реакцията на пълно окисление на различни въглеводороди (C1-C4 n-алкани). Резултатите от каталитичните експерименти са представени на фиг.16.



Фиг. 16 Зависимост на степента на конверсия от температурата на реакцията по време на пълното окисление на въглеводороди върху MnFe (Gn0) -черни, MnFe (Gn25) -червени, MnFe (Gn50) -зелени и MnFe (Gn75) -сини.

Пълното окисление на C1-C4 n-алкани протича при относително ниски температури в зависимост от вида на използвания катализатор и n-алкана. Както се очаква най-високата температура за конверсия се измерва за изгаряне на метан и наблюдаваното намаляване на реакционната температура от метан до n-бутан може да се корелира със силата на най-слабата Н-С връзка на съответния n-алкан. Трябва да се отбележи, че катализаторите, приготвени с горива до 50% глицин, показват почти еднакво каталитично поведение, независимо от вида на n-алкана. Отделно от тях е катализаторът, приготвен с 75% глициново гориво, показващ значително намаляване на степента на конверсия при дадена температура в окислението на въглеводороди. Например, степента на окисление на етан при 300°C е 42.5% за MnFe (Gn0), 41.5% за MnFe (Gn25), 38.0% за MnFe (Gn50), докато тя е 13.4% за MnFe (Gn75).

За сравнителен анализ, при изчисленията на преекспоненциалните фактори (k_0) и на видимите енергии на активиране (E_{app}), са използвани данни за 45% конверсия. Изчислените реакционни параметри са представени в Табл.10.

Табл.10 Параметри на реакцията за пълно окисление на въглеводороди на манганови ферити.

Образец	MnFe(Gn0)		MnFe(Gn25)		MnFe(Gn25)		MnFe(Gn75)	
	$k_0 \cdot 10^{-7}, s^{-1}$	$E_{app}, kJ/mol$	$k_0 \cdot 10^{-7}, s^{-1}$	$E_{app}, kJ/mol$	$k_0 \cdot 10^{-7}, s^{-1}$	$E_{app}, kJ/mol$	$k_0 \cdot 10^{-7}, s^{-1}$	$E_{app}, kJ/mol$
Метан	6.5	88.2	2.2	87.7	2.5	88.2	1.3	89.9
Етан	28.6	82.6	67.1	86.9	34.5	84.1	14.4	85.9
пропан	76.5	77.5	365.0	84.3	186.0	81.5	57.4	83.0
n-бутан	24.7	78.3	276.0	79.2	280.0	79.3	80.9	80.8

Наблюдаваните близки стойности за E_{app} дават възможност за прилагане на количествен анализ на каталитичните активности чрез сравняване на преекспоненциалните фактори при дадена температура. Резултатите са представени в Табл.11.

Табл. 11 Сравнение на предекспоненциалните фактори за пълното окисление на C1-C4 въглеродороди върху манганови ферити нормализирани спрямо пробата MnFe (Gn75).

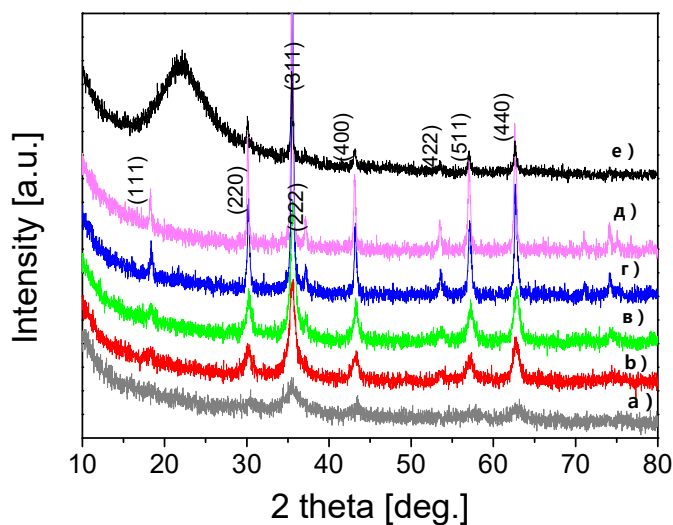
n-alkane	E_{app} , kJ/mol	T, °C	$\frac{k_{o,MnFe(Gn0)}}{k_{o,MnFe(Gn75)}}$	$\frac{k_{o,MnFe(Gn25)}}{k_{o,MnFe(Gn75)}}$	$\frac{k_{o,MnFe(Gn50)}}{k_{o,MnFe(Gn75)}}$
метан	88.5	475	6.5	2.4	2.6
етан	84.9	335	3.8	3.8	3.4
пропан	81.6	275	4.5	4.8	4.5
бутан	79.4	245	5.6	5.0	5.0

Резултатите от каталитичните тестове корелират добре с морфологичните характеристики, открити при XRD, N₂ адсорбция, H₂-TPR, SEM и TEM анализите. Пробите, получени с горива до 50% глицин, показват близки стойности на всичките им характеристики - малък размер на частиците, високи специфични повърхности и обем на порите. Магнитните свойства също следват размерите на частиците. Всички физикохимични характеристики и съответно магнитни и каталитични свойства на пробата, приготвена със 75% глицин като гориво, се различават значително от тези на другите изследвани проби. Този факт може да се дължи на особеностите на хода на реакцията на синтез. Повишеното количество глицин в горивната смес води до реакция, която протича много бързо с голямо количество топлина, отделена за кратко време. Всички характеристики на материалите показват, че влиянието на съотношението на горивната смес не е линейно и има рязка промяна, когато съдържанието на глицин надвишава 50%.

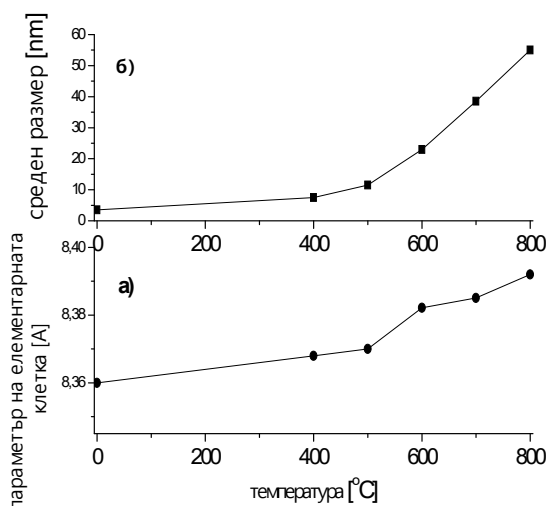
Синтез и характеризирание на наноразмерен CoFe₂O₄ в различни матрици

Наноразмерен CoFe₂O₄ в матрица от SiO₂

На фиг.17 (а-д) са показани дифрактограмите на наноразмерния CoFe₂O₄ термично третиран при различни температури. Фиг.17(е) показва дифракционната характеристика на материала, термично третиран при 600°C в продължение на 1 час. Ясно се вижда, от дифрактограмата аморфната част на SiO₂ и пиковете идентифициращи на несения CoFe₂O₄. Не се наблюдава реакция между материала и SiO₂. Зависимостта на параметъра на елементарната клетка от температурата на нагряване е показана на фиг.18(а). Увеличаването на параметъра на елементарната клетка е малко и се дължи на лекото изменение на окислителното състояние на Co и Fe катиони. Зависимостта на средния размер на кристалите от температурата е показана на фиг.18 (б).

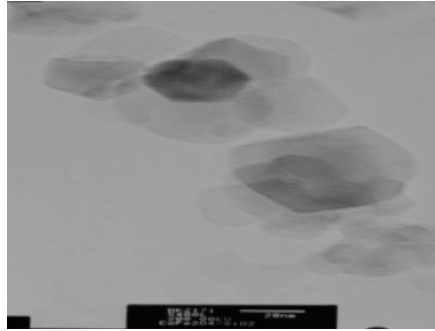


Фиг.17 Рентгенова дифракционна картина на CoFe_2O_4 а) as prep. б)400°C в)500°C г)600°C д) 700°C е) композит от CoFe_2O_4 и аморфен SiO_2 .



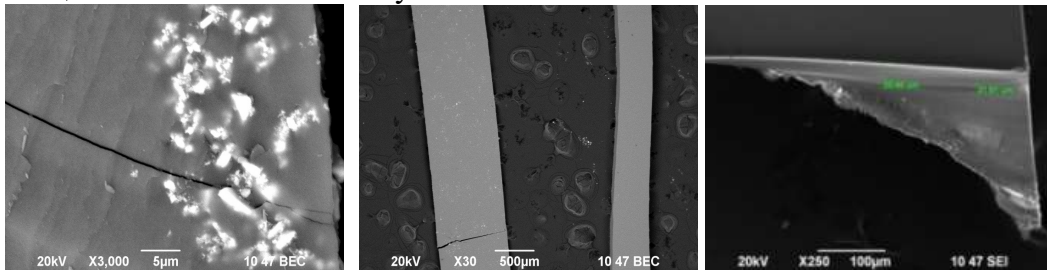
Фиг.18 Температурна зависимост на а) параметъра на елементарната клетка и б) средният размер на кристалитите.

Фиг.19 показва ТЕМ изображенията на наноразмерен CoFe_2O_4 , получени чрез метода на изгаряне от разтвор, термично третиран при температура 600°C за 1h. Ясно се виждат отделни добре дефинирани частици с шестоъгълна форма и с размер по-голям от 20 nm. Някои по-малки частици все още имат овална форма.

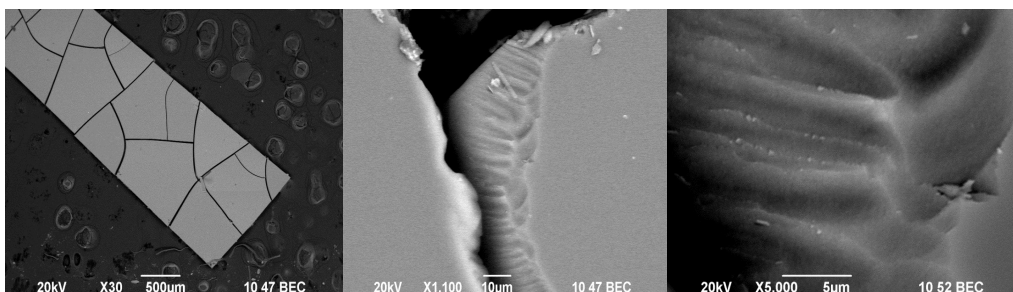


Фиг.19 ТЕМ изображение на наноразмерен CoFe_2O_4 термично третиран при 600°C за 1ч.

Разпределението на CoFe_2O_4 наночастици в матрица от силициев диоксид бе изследвано чрез SEM анализ при различни увеличения. На фиг.20 (а-в) са показани изображения на композитни ламели от CoFe_2O_4 в матрица от аморфен силициев диоксид при различни увеличения. Светлите участъци съответстват на агрегатите на феритните частици. Както може да се види в разтвор на силициев диоксид, CoFe_2O_4 наночастици са склонни да агрегират. Освен това агрегатите не са равномерно разпределени в силициевата матрица. Енергийно-дисперсионната рентгенова спектроскопия (EDS) на композита CoFe_2O_4 в матрица от силициев диоксид потвърждава резултатите от XRD анализа, че и двете фази - аморфния SiO_2 и CoFe_2O_4 са две отделни фази. Композитът, образуван чрез използване на концентриран разтвор на силициев диоксид, показва по-хомогенно разпределение на CoFe_2O_4 наночастици в силикатната матрица. Това може да се види на фиг.21, както и че, агрегацията на наночастиците е по-ниска в този случай.

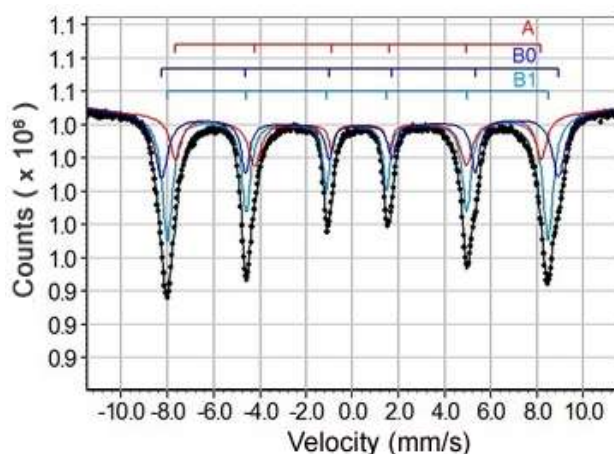


Фиг.20 (а-в) ВЕС изображения на композитни ламели от CoFe_2O_4 в матрица от силициев диоксид при различни увеличения.



Фиг.21(а-в) ВЕС изображения на композитни ламели от CoFe_2O_4 в матрица от силициев диоксид при различни увеличения.

На фиг. 22 са показани Мьосбауеровите спектри на композит от CoFe_2O_4 в матрица от силициев диоксид снет при стайна температура. Мьосбауеровият спектърът показва три магнитни секстета, чиито параметри са обобщени в Табл.13. Секстетът (A) с най-малкото магнитно поле се отнася към Fe^{3+} катионите в тетраедърра. Секстетът (B0) и (B1) съответстват на Fe^{3+} катиони в октаедъра. От измерените относителни спектрални области на секстетите (A), (B0) и (B1), може да се изведе формулата за катионното разпределение на частично инверсен CoFe_2O_4 ($\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$) [$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{1.2}$] O_4 .



Фиг.22 Мьосбауеров спектър на композитни ламели от CoFe_2O_4 в матрица от силициев диоксид.

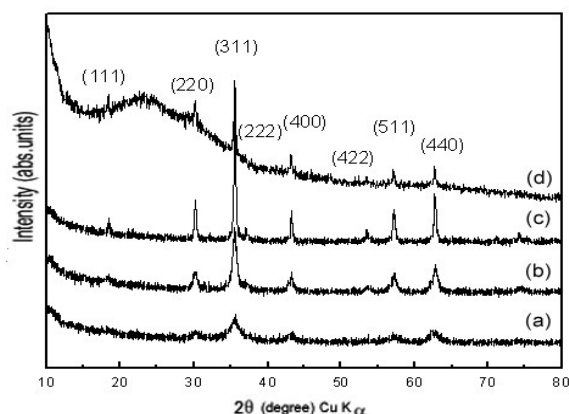
Табл.14 Мьосбауерови параметри на наноразмерен CoFe_2O_4

силика- CoFe_2O_4	T [°K]	ком пон ент	IS [mm/ s]	FWH M [mm/s]	QS [mm/s]	H [kOe]	Spectr. Area [%]
	RT	A	0.17	0.21	-0.0023	514.8	40
		B0	0.34	0.19	0.015	545.6	11
		B1	0.34	0.42	-0.0157	517.6	49

Композитен тънък филм от наноразмерен CoFe_2O_4 в полимерна матрица.

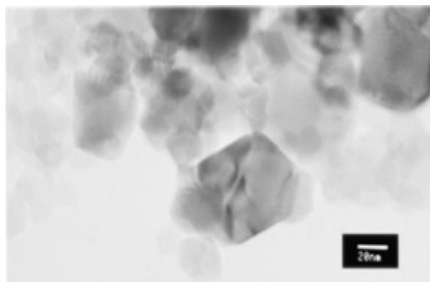
Изследван беше композитен материал съставен от получения наноразмерен CoFe_2O_4 и полимер акарбоксиметил целулоза (СМС). Полученият наноразмерен CoFe_2O_4 бе термично третиран при 600°C за 1 час, след което бе анализиран с рентгенов дифрактометър (Фиг.23). Анализа показва получаване на материал със среден размер 30nm. Проведен беше анализ с трансмисионен електронен микроскоп, от който се вижда добре оформени индивидуални частици (Фиг.24). От този материал бе приготвен композитт участieto на полимера СМС (катопротектор). Композита бе получен чрез добавяне на прах от CoFe_2O_4 към воден разтвор на карбоксиметилцелулоза, последвано от 5мин ултразвуково облъчване. Получените тънки слоеве от композита се отлагат върху стъклени покриви стъкла, след което се центруфугират при 6000 оборота в минута и след получаването на тънък филм той се изсушаваше.Полученият композит

бе анализиран с рентгеновия дифрактомер. Ясно се вижда в горната част на фиг.23 (d) аморфната СМС матрица на композитните филми и по върховете наноразмерения CoFe_2O_4 . Няма реакция между материалът и СМС.



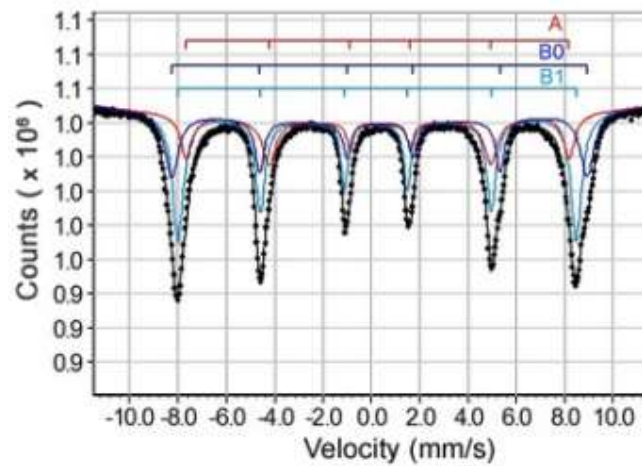
Фиг. 23 Рентгенова дифракционна картина на CoFe_2O_4 : a) as prep, b) 400°C; c) 600°C; (d) композитен филм от СМС и CoFe_2O_4 .

Композитният филм от СМС и CoFe_2O_4 бе анализиран с ТЕМ анализ при различни увеличения. Анализът показва агрегати от магнитни частици равномерно разпределени в полимерния СМС филм. Както може да се види, CoFe_2O_4 наночастиците са склонни да се привличат и да образуват сравнително големи агрегати.



Фиг. 24 ТЕМ изображения на наноразмерен CoFe_2O_4

Мьосбауерови спектри на CoFe_2O_4 снети при стайна температура показва сума от три секстета, което е доказателство за пълното феримагнитно поведение на образеца. Секстетът А с най-малкото магнитно поле се отнася към Fe^{3+} катионите в тетраедър. Секстет В0 с най-голямото магнитно поле се причислява на Fe^{3+} йони в октаедъра, т.е. без наличие на Co^{2+} в тетраедъра. Секстетът В1 се причислява на Fe^{3+} йони в октаедъра, където един или повече Fe^{3+} в тетраедъра са заменени с Co^{2+} . От измерените относителни спектрални области на секстетите А, В0 и В1 можем да извлечем формула за катиона разпределение: $(\text{Co}_{0.56}\text{Fe}_{0.44}) [\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{1.56}] \text{O}_4$.



Фиг. 25 Мьосбауерови спектри на композитен материал от CoFe_2O_4 и СМС

Табл.15 Мьосбауерови параметри на композитен материал от CoFe_2O_4 и карбоксиметил целулоза.

CoFe_2O_4	T [°K]	Компоне нт	IS [mm/ s]	FWH M [mm/s]	QS [mm/s]	H [kOe]	Спектрална площ [%]
	RT	A	0.31	0.22	-0.0451	492.5	22.1
	RT	B0	0.34	0.32	-0.0119	534.5	28.95
	RT	B1	0.2	0.24	0.028	512.6	48.95

ИЗВОДИ

1. Физикохимичните характеристики на NiFe_2O_4 синтезиран чрез метод на изгаряне от разтвор с използване на четири различни вида горива (две от тях съдържащи азот, а другите две – чисти въглеhidрати) показват, че при идентични външни условия (съотношение окислител към гориво, температура и времена термично третиране) видът на горивото, използвано по време на синтеза силно влияе върху структурата и морфологията на получения шпинелен оксид, а чрез тях и на неговите магнитни свойства.

2. Използването на азотсъдържащи горива води до получаване на материали с по-голям размер на частиците, по-висока способност за агрегирането им и по-висока степен на катионно подреждане, отколкото при материалите, получени с въглеhidратни горива.

3. Установено е, че монофазни наноразмерни манганови шпинели се получават или с чисти въглеhidрати като гориво или с горивни смеси с високо съдържание навъглеhidрати (>50%). Шпинелната фаза се разлага до индивидуални оксиди при температури над 600°C , както във въздушна, така и в инертна атмосфера.

4. Влиянието на съотношението глицин-глицерол в горивната смес е монотонно, но не е линейно, като се наблюдава рязка промяна във всички характеристики на синтезираните наноразмерни MnFe_2O_4 , когато съдържанието на глицин надвиши 50%.

5. Всички физикохимични характеристики и съответно магнитни и каталитични свойства на MnFe_2O_4 , приготвен със 75% глицин в горивото се различават значително от тези на другите изследвани материали, като това се дължи на особеностите на хода на реакцията на синтез. Повишеното количество глицин в горивната смес води до бърза реакция и отделяне на голямо количество топлина за кратко време, високи локални температури и оттам до синтез на материал с различни свойства.

6. Каталитичните свойства на MnFe_2O_4 корелират добре с морфологичните характеристики на шпинела. Материалите, получени с горива съдържащи до 50% глицин, показват близки стойности на всички характеристики - малък размер на частиците, високи специфични повърхности и обем на порите и ниски температури на редуция. Магнитните свойства също следват размерите на частиците. Тези материали показват по-добри окислителни свойства, отколкото полученият с гориво, съдържащо 75% глицин.

7. Получени са композитни материали, съдържащи наночастици от CoFe_2O_4 в аморфни матрици от силициев диоксид и полимер карбоксиметил целулоза. Композитът, получен в концентриран разтвор на силициев диоксид, показва хомогенно разпределение на слабо агрегирани CoFe_2O_4 наночастици в силициевата матрица. Композитът CoFe_2O_4 в полимерна матрица показва частично инверсна структура на шпинела, в който разпределението на катионите се представя с формулата $(\text{Co}_{0.56}\text{Fe}_{0.44})[\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{1.56}] \text{O}_4$.

ПРИНОСИ

1. Настоящият дисертационен труд допринася за изясняване ролята на типа на горивото в синтеза на шпинелни ферити по метода на изгаряне от разтвор, който е лесен, бърз и екологично съобразен.

2. Структурните и морфологичните характеристики, както и зависещите от тях свойства наноразмерни шпинели могат да бъдат фино регулирани чрез подходящ избор на гориво или чрез вариране на съотношенията на горивата в горивната смес.

ДОКЛАДИ

1. **Цветомила Иванова Лазарова**”Сонохимията – нов метод за синтез на наноразмерни материали”, “VII^{ми} пролетен семинар на млади учени и докторанти”, 25-27.04.2014г. Витоша, София – *устен доклад*.

2. **Цветомила Лазарова**, Даниела Ковачева, Тодор Русков, Стела Атанасова-Владиминова, Петко Кръстев, Николай Танев,, Композитни тънки слоеве от наноразмерен CoFe_2O_4 в полимерна матрица, “Национална научна конференция по физика”, 10-12 октомври 2014г., Пловдив – *устен доклад*.

3. **Цветомила Лазарова**, Даниела Ковачева” Нови методи за получаване на наноразмерни материали”, Втора научна конференция за студенти и докторанти "Предизвикателства в Химията", 21 - 22.11.2014г., Пловдив – *устен доклад*.

4. **Цветомила Лазарова**, Даниела Ковачева” Получаване и характеризиране на наноразмерен CoFe_2O_4 в семинар: „Съвременни материали: от дизайн до иновации” 27-28.11.2014г. София – *устен доклад*.

5. **Tsvetomila Lazarova**, Todor Ruskov, Diana Nihtianova, Daniela Kovacheva, “Synthesis and Characterization of Nanosized MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Mn)”, 9-13 March 2015 Sitges (near Barcelona), Spain – *постер*.

6. **Цветомила Лазарова**, Даниела Ковачева ”Влияние на вида на горивото при синтез чрез изгаряне от разтвор върху структурата и морфологията на NiFe_2O_4 ”, 24-26.04.2015г., VIII^{ми} пролетен семинар на млади учени и докторанти, 24-26.04.2015г. Витоша, София – *устен доклад*.

7. **Цветомила Иванова Лазарова**, Даниела Ковачева „Синтез на наноразмерни оксидни материали с потенциално приложение в електрониката и катализа”, Заключителна конференция по BG051PO001-3.3.06-0050: „Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”, 17-19.05.2015г., гр.Банкя, България – *устен доклад*.

8. **Ts. Lazarova**, D. Kovacheva, Z. Cherkezova-Zheleva, ” Crystallite size and cation distribution of NiFe_2O_4 by XRD and Mossbauer data”, International School on Introduction in the Rietveld structure refinement, Sofia, Bulgaria, 28 September–3 October 2015 – *постер*.

9. **Цветомила Лазарова**, проф. д-р Даниела Ковачева „Летен семинар за млади учени и докторанти: “Нови материали и катализатори за опазване на околната среда”

Копривщица, „Връзка между вида на горивото в синтеза чрез изгаряне от разтвор върху структурните, морфологичните и магнитните свойства на наноразмерен NiFe_2O_4 ” 2016г– доклад.

10. **Ts. Lazarova**, D. Kovacheva VI-th National Crystallographic Symposium, 5-7 September, 2016, Sofia, Bulgaria “Study of the structural characteristics of nanosized MnFe_2O_4 obtained combustion synthesis. Influence of the type of fuel”- *постер*.

11. **Ts.Lazarova**, D.Kovacheva, I. Spassova, G. Ivanova, A. Stoyanova, Софийски електрохимични дни, 10-13.05.2017г., София, България, с постерен доклад на тема: “Comparative study of MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni) as electrode materials in asymmetric supercapacitor”.

12. D. Kovacheva, **T. Lazarova**, I. Spassova, G.Ivanova, A.Stoyanova, „25th Croatian meeting of chemists and chemical engineers, Poreč, 2017, с постерен доклад на тема: „Synthesis and characterization of nanosized MnFe_2O_4 with applications as electrode materials in asymmetric supercapacitors” .

13. **Ts. Lazarova**, D.Kovacheva, I. Spassova, G. Ivanova, A. Stoyanova, M. Georgieva, D. Tzankov, „6th Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe”, 11–15 юни 2017 г. във Balatonkenese /Hungary/ с постерен доклад на тема: „Solution combustion synthesis of spinel ferrites as electrode materials in asymmetric supercapacitors”.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **Ts. Lazarova**, D. Kovacheva, M. Georgieva, D. Tzankov, G. Tyuliev, I. Spassova, A. Naydenov, "Tunable nanosized spinel manganese ferrites synthesized by solution combustion method", *Applied Surface Science* **496** (2019) 143571.

2. **Ts. Lazarova**, D. Kovacheva, Z. Cherkezova-Zheleva, G. Tyuliev, „Studies of the possibilities to obtain nanosized $MnFe_2O_4$ by solution combustion synthesis”, *Bulgarian Chemical Communications*, Volume **49**, Special Issue G (2017)5-9.

3. **Tsvetomila Lazarova**, Milena Georgieva, Dimitar Tzankov, Dimitrinka Voykova, Lyubomir Aleksandrov, Zara Cherkezova-Zheleva, Daniela Kovacheva „Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized $NiFe_2O_4$ ”, *Journal of Alloys and Compounds* **700** (2017) 272-283.

4. **Ts. Lazarova**, D. Kovacheva, T. Ruskov, S. Atanasova-Vladimirova, P. Krastev and N. Tanev, "Composite Thin Films of Nanosized $CoFe_2O_4$ in Polymer Matrix" *Bulgarian Chemical Communication*, Volume **47**, Special Issue B (2015) 227–231.

5. **Ts. Lazarova**, S. Atanasova-Vladimirova, T. Ruskov, D. Kovacheva, "Nanosized cobalt ferrite particles in silica matrix-synthesis and characterization", *Nanoscience & Nanotechnology*, **14** (2014) 129-132.

Работа:

Tsvetomila Lazarova, Milena Georgieva, Dimitar Tzankov, Dimitrinka Voykova, Lyubomir Aleksandrov, Zara Cherkezova-Zheleva, Daniela Kovacheva „Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized $NiFe_2O_4$ ”, *Journal of Alloys and Compounds* **700** (2017) 272-283.

се цитира от:

1. Ogugua, Simon Nnalue, Preparation and characterization of powders and pulsed laser deposited thin films of rare-earths doped oxyorthosilicates. Diss. University of the Free State, (2017).

2. Wang, Li, et al. "Structural and electromagnetic properties of $NiAl_xFe_{2-x}O_4/SiO_2$ nanocomposite films deposited using a sol-gel spin-coating method." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **444** (2017) 193-197.

3. Naderi, P., S.M. Masoudpanah, and S. Alamolhoda. "Magnetic properties of $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ nanoparticles synthesized by solution combustion method" *Applied Physics* **A11**, (2017) 702.

4. Specchia, Stefania, et al., *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* **23** (2017) 166-186.

5. Sendhilnathan, S., P. Iyyappa Rajan and T. Adinaveen. " *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **10** (2018) 3315-3322.

6. Feyzi, Mostafa, et al. "Kinetic and equilibrium isotherms of removal malachite green from aqueous solution by using $Fe_3O_4@SiO_2$ -CPTS magnetic nanoparticles."

7. Tong, S.K., P.W. Chi, S.H. Kung, and D.H. Wei., *Scientific Reports* **1** (2018) 1338.

8. Hirthna, S. Sendhilnathan, P.I. Rajan, and T. Adinaveen. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **10** (2018) 3315.

9. Bajac, B., M. Milanovic, Z. Cvejic, A. Lanculescu, P. Postolached, L. Mitoseriu, and V.V. Srdic, *Ceramics International* **13** (2018) 15965.

10. Xia, J., Y. Ning, Y. Luo, W. Chen, X. Wu, W. Wu, Q. Li, and K. Li. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **16** (2018) 13903. 11. Asghar, G., M. Riaz, S.N. Khusro, M.

- Rashid, M. S. Awan, G. H. Tariq, F. Shabir, and M.A. Ur Rehman, *Journal of Ovonic Research***14** (2018) 317.
12. Pourgolmohammad, B., S.M. Masoudpanah, and M.R. Aboutalebi, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering***2** (2018) 67.
13. Hamedani, F.N., S., S.M. Masoudpanah, M.S. Bafghi, and N. A. Baloochi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology***3** (2018) 743.
14. Deganello, F., and A.K. Tyagi, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials***2** (2018) 23.
15. Pavlova, J. A., A. V. Ivanov, N. V. Maksimova, K. V. Pokholok, A. V. Vasiliev, A. P. Malakho, and V.V. Avdeev, *Journal of Physics and Chemistry of Solids***116** (2018) 299.
16. Leal, E., J. Dantas, P.L. de Oliveira, L.S. Conrado, and A.C.F.M. Costa, *Revista Materia***1** (2018) 11948.
17. Naserifar, M., S. M. Masoudpanah, and S. Alamolhoda, *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials***1** (2018) 26.
18. Hadadian, S., M. Masoudpanah, and S. Alamolhoda, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2018).
19. Han, Guanghui, et al. *Journal of Alloys and Compounds* (2019).
20. Dosanjh, Harmanjit, et al. *Micro & Nano Letters* (2019).
21. Jiang, Zhen, et al. *Materials Research Express* (2019).
22. Nguyen, Loan TT, et al. *Journal of Chemistry* (2019).
23. Feyzi, Mostafa, et al. *Advances in Nanochemistry***1** (2019) 29-33.