

# АВТОРСКА СПРАВКА ЗА ПРИНОСНИЯ ХАРАКТЕР НА ТРУДОВЕТЕ

на гл. ас. д-р Любен Димитров Михайлов

Катедра Приложна неорганична химия,

Факултет по химия и фармация, СУ "Св. Климент Охридски",

за участие в конкурс за "Доцент" по професионално направление 4.2. Химически науки (Химия на твърдото тяло), обявен в ДВ, бр. 24 от 17.03.2023 г.

Авторската справка е изградена върху 17 научни публикации на кандидата, от които 16 са в реферирани и индексирани списания с общ импакт фактор (IF) 79.819, 1 е в реферирано списание с SJR и са забелязани 310 цитата. Към момента на подаване на документите кандидатът има общо 396 цитата по Scopus и h-индекс 12. Част от получените резултати са включени в дипломни работи и са представени на международни и национални конференции или са част от научни проекти. Изследванията са проведени съвместно с колеги от Факултета по химия и фармация, Българската академия на науките и партньори от чужбина.

Към момента на приемането на публикациите в съответните списания, те попадат в следните квартали:

- квартал Q1 са 13 бр. – № 1; 2; 3; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 17;
- квартал Q2 са 3 бр. – № 14; 15; 16;
- с SJR е 1 бр. - № 4.

Представените трудове са в областта основно на химията и физикохимията на твърдото тяло и неорганичната химия. Една част от научната работа е свързана с получаване и изследване на различни метални сплави, използвани като електроди за йонни батерии, а друга част - с

охарактеризирането на неорганични материали с приложение в други научни области, в които кандидатът има също добре очертани приноси.

Научните приноси на кандидата могат да се групират в пет основни направления:

1. Получаване и охарактеризиране на метални сплави - 1, 2, 3, 4, 5.
2. Химично и електрохимично селективно разтваряне на получените метални сплави и формиране на порести електроди със силно развита каталитична повърхност - 1,3,4,5,6.
3. Изследване каталитичната активност на порестите материали по отношение на водородната реакция в разтвори на водни електролити - 4.
4. Изследване на порестите материали като електроди за йонни батерии - 5,6.
5. Охарактеризиране на наноматериали с TEM и STEM-EDS - 1,2,3,4,5,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17.

Публикациите, с които кандидатът участва в конкурса, са подредени в справката за научни приноси в три групи:

Публикациите от I група са подробно описани в хабилитационния труд. От останалите публикации, включени в I, II и III група, са представени резултатите, в които кандидатът има сериозни лични приноси при изучаването и охарактеризирането на изследваните материали.

Необходимо е да се подчертае, че в авторската справка са представени само научните приноси на кандидата, разгледани в контекста на основната цел на проведените изследвания. Този подход позволява реална оценка на значимостта на неговия научен принос в съвместните публикации, представени за участие в настоящия конкурс.

## I. Синтез, морфологично и микроструктурно охарактеризиране на порьозни материали с приложение в електрокатализата и йонните батерии

### Статия [1]: Selective dissolution of amorphous Zr–Cu–Ni–Al alloys

Чрез промяна на редица параметри (електролит, електрохимичен потенциал, температура) върху електрохимично селективно разтваряне във воден електролит са получени триизмерни микропорести структури от прекурсори на аморфни сплави на основата на Zr. Изследвани са три различни типа проби с еднакъв състав: изходни аморфни, които са отгряти при температура малко над  $T_g$  (при  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с цел релаксация на аморфната структура и нанокристални с малко аморфна фаза, получени чрез кристализация на аморфната сплав след нагряване при температура малко над  $T_x$  ( $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Най-малкият среден размер на порите от около  $400\text{ nm}$  (размер на лигаментите -  $150\text{ nm}$ ) е достигнат при  $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и потенциал  $400\text{ mV}$  (спрямо SHE) за отлятите аморфни ленти. Съставът на лигаментите, след процеса на разтваряне разкрива главно Cu и Zr-Ni фази. Не е открито съществено влияние на електрохимичния потенциал върху структурата и размера на порите, докато влиянието на температурата на разтваряне е значително. Беше ясно доказано, че само аморфната сплав след отгряване и релаксация води до хомогенна триизмерна пореста структура, докато селективното разтваряне на нанокристалната проба води до образуването на богати на Cu изолирани кристални зърна. Чрез TEM, SAED, STEM и EDS анализи беше ясно установено, че при извличането си по-малко благородните метали, като Al и Zr образуват неразтворими съединения ( $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Na}_3\text{ZrF}_6$ ), които се утаяват в електролита и по повърхността на електрода. Коефициентът на повърхностна дифузия на Cu също е оценен.

## **Статия [2]: The mechanism of generating nanoporous Au by de-alloying amorphous alloys**

В това изследване се показва, че разсплавяването на аморфната  $\text{Au}_{40}\text{Cu}_{28}\text{Ag}_7\text{Pd}_5\text{Si}_{20}$  сплав протича, чрез просмукването на електролита през дефекти на естествения повърхностен оксид, което инициира образуването на издатини, които изтъняват в основата си. Развива се междинен слой, където чрез дифузия на Au атоми се зараждат и израстват кристали до размер от порядъка на няколко нанометра. Ключовата характеристика, наблюдавана в ранните етапи и в последвалото движение между порестия слой и матрицата, е появата на междинен слой с дебелина около 50 nm, който е образуван от лигаменти с ширина около 10 nm, кухини и остатъци от аморфната фаза, в която има включени Au нанокристали. Лигаментите израстват от междинния слой, след подходящо време на разтваряне. Те нарастват за няколко минути, като размера им зависи от температурата, при която се извършва процесът и не се променят значително по време на разтварянето. Лигаментите се образуват от съседни фини кристали, съдържащи дефекти на кристалната решетка. Изводът е, че нанокристалите, образувани на границата с аморфната фаза, растат чрез добавяне на Au атоми, които се сблъскват един с друг и образуват тридименсионална структура. По време на тези стъпки се развиват пори между лигаментите. Въпреки появата на тези кухини, значителна част (до 30%) от първоначалния обем на материала се губи. Спекулира се, че междинният слой поддържа напрежението поради свиване по посоката на растежа.

## **Статия [3]: Nanoporous metallic structures by de-alloying bulk glass forming Zr-based alloys**

Нанопорести метални сплави на основата на Zr бяха получени, чрез селективно химично разтваряне в 0.01 M HF на две аморфни сплави ( $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{30}\text{Pd}_5$  и  $\text{Zr}_{55}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Pd}_5$ ). И при двете, лигаментите образувани по време на разтварянето, са съставени главно от 3 - 5 nm Pd и ZrNi нанокристали. Четирикомпонентната аморфна сплав образува повърхностния порест филм много по-бързо от тройната. Наблюдава се също така отчетлива разлика между

морфологията на връзките при двете сплави след разтваряне. Порестата структура на съдържащата Al сплав се характеризира с двойна непрекъсната 3D лигаментна структура, докато сплавта несъдържаща Al е съставена от голям брой несвързани лигаменти с кръгла форма. Наблюдаваната морфологична разлика може да се обясни с по-бързото разтваряне на Al, което води до по-големи свободни обеми в разтварения електрод, необходими за улеснена реорганизация (дифузия) на останалите по-благородни метални атоми (Ni, Pd), образуващи нанокристалните връзки. Установи се, че наличието на метал или метали, които се разтварят много по-лесно от останалите съставляващи сплавта, оказва значително влияние върху динамиката на процесите на атомен транспорт и кристализация, като по този начин се определя крайната микроструктура на порестия материал.

#### **Статия [4]: Synthesis and catalytic properties of nanoporous Pd based alloys: Chemical vs. electrochemical De-alloying of Pd-Ni-Si glasses**

Изследвано е влиянието на получените, чрез бърза закалка от стопилка аморфни  $Pd_{30}Ni_{50}Si_{20}$  и  $Pd_{40}Ni_{40}Si_{20}$  сплави върху окислението на етанол. Нанопорестите метални структури се получават, чрез химично и електрохимично селективно разтваряне на по-малко благородните елементи от първоначалните аморфни прекурсори. Определен е средният размер на порите и неговата зависимост от състава на сплавта и метода на селективно разтваряне. Най-малкият размер на порите от около 45 nm се получава при  $Pd_{30}Ni_{50}Si_{20}$ . Установена е по-висока каталитична активност на сплавта  $Pd_{30}Ni_{50}Si_{20}$ , поради по-развитата ѝ повърхност и по-подходящ химичен състав.

#### **Статия [5]: $LiMnPO_4$ -olivine deposited on a nanoporous alloy as an additive – free electrode for lithium ion batteries**

Микрокристална  $Cu_{60}Ag_{30}Al_{10}$  сплав под формата на ленти е получена, чрез бързо закаляване от стопилка и допълнително разсплавяване, чрез електрохимично селективно разтваряне до постигане на триизмерна нанопореста

метална структура. Постига се почти пълно извличане на Cu от  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  след 120 минути потенциостатично третиране при 350 mV (спрямо SHE) във 0,1 M воден разтвор на  $\text{HClO}_4$ . Разплавената проба показва добре дефинирана и хомогенна порьозност по цялата повърхност на лентата. Размерът на лигаментите варира между 100 nm и 200 nm, а размерите на порите и каналите варират от 100 nm до 2000 nm. Установено се, че порестата структура е подходяща за отлагане на активни съединения за интеркалация на  $\text{Li}^+$ , особено  $\text{LiMnPO}_4$ . Термичната обработката на импрегнираната нанопореста сплав при 500 °C дава фаза на  $\text{LiMnPO}_4$  със структура от оливинов тип. Установено е, че депозираният  $\text{LiMnPO}_4$  наследява морфологията и микроструктурата на металната матрица. Добрата адхезия между фосфооливина и металната сплав се постига при плътност на отлагане до 0,009 g/cm<sup>2</sup>. Постигнатият електрохимичен капацитет е от около 120 mAhg<sup>-1</sup>, който остава стабилен по време на циклиране. Депозираният  $\text{LiMnPO}_4$  филм показва малко по-нисък специфичен капацитет и по-добра циклична стабилност в сравнение с прахообразния му аналог, използван при конвенционалните електроди заедно с въглеродни и свързващи добавки. След продължително зареждане и разреждане цялостта на електрода остава непроменена. Освен това частиците оливин, включени вътре в металните пори, остават устойчиви на напрежения и деформации, предизвикани по време на повтаряща се интеркалация и деинтеркалация на  $\text{Li}^+$ . Изследването потвърждава, че както порестият метал, така и методът за отлагане на  $\text{LiMnPO}_4$  филм могат успешно да се използват за постигане на стабилна работа на електрода без свързващи добавки необходими за направата на електроди за литиево-йонни батерии. Тези първи данни са добра основа за използване на този метод за други електродни материали.

### **Статия [6]: On the performance of a hierarchically porous $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_x\text{S}$ electrode in Li-ion batteries**

Мотивирани от предишното изследване, йерархично порести 3D  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Cu}_x\text{S}$  електроди са получени, чрез импрегниране на пореста  $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$  лента с разтвор на S в толуен ( $\text{C}_7\text{H}_6$ ) и отгряти при 200 °C. Електродите бяха

електрохимично тествани в конфигурация с „половин“ клетка спрямо  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Обратим специфичен капацитет от  $\sim 230 \text{ mAhg}^{-1}$  е измерен при плътност на тока от  $0,4 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Работата на електрода е стабилна за 1000 цикъла при плътност на тока 1 и 2  $\text{A g}^{-1}$ . Тази дълготрайност и производителност се приписват на реакцията на заместване на активния  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Cu}_x\text{S}$  материал с  $\text{Li}$  йони. Като се има предвид относителната технологична простота на процедурата, предложената електродна архитектура може да бъде търговско издържана алтернатива за разработването на високопроизводителни твърдотелни батерии и батерии без аноди, към които напоследък има значителен интерес. Последната концепция за батерии избягва използването на излишък от  $\text{Li}$ , чрез свързване на литиофилни токоприемници с богати на литий материали като катоди ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiFePO}_4$  и др.). По време на първоначалното зареждане, литият може да се нанесе равномерно върху повърхността на 3D порест колектор, който осигурява висока плътност на тока, като по този начин намаляват локалната плътност на тока и потискат образуването на  $\text{Li}$  дендрити.

**Приноси:** Кандидатът е участвал активно в получаването на сплавете; в електрохимичните анализи; пробоподготовката; анализите с TEM, STEM – EDX, SEM. Взел е също участие в интерпретирането на резултатите, обсъждането и оформянето на публикации.

## **II. Изследване на морфологията и структурата на оксиди и фосфати като иновативни електродни материали за литиево/натриево-йонни батерии**

### **Статия [7]: P3-Type Layered Sodium-Deficient Nickel–Manganese Oxides: A Flexible Structural Matrix for Reversible Sodium and Lithium Intercalation**

Изследвана е структурната стабилност на  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{10.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  оксид, след множество  $\text{Na}^+$  цикли, чрез трансмисионна електронна микроскопия. TEM изображенията показват, че след електрохимичната реакция NM067 оксид се състои от тънки плоски частици с размери, вариращи в широк диапазон от 20 до

160 nm. В сравнение с първичния оксид, нито размерът на частиците, нито разпределението на размера им претърпяват промени. Разпределенията на никел и манган, са определени въз основа на EDS анализа и STEM изображенията. Доказано е, че никелът и манганът са хомогенно разпределени в частиците. Резултатите от SAED показват ясно, че P3-тип структурата се запазва по време на обратима интеркалация на  $\text{Na}^+$ . В допълнение, частици с размери по-големи от 100 nm показват тригонална суперструктура, както е в случая при изходния състав. Това откритие подкрепя стабилността на подреждането на суперструктурата след електрохимичната реакция. Важно е, че TEM експериментите не дават доказателства за образуването на структури от тип P2 или O3 по време на електрохимичната реакция на  $\text{Na}^+$  с  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ . Следователно, всички горепосочени данни от TEM и STEM анализите доказват ясно, че структурите от тип P3-, P2- и O3 са стабилни и достатъчно гъвкави, за да поемат  $\text{Na}^+$  обратимо в широки граници от концентрации.

### **Статия [8]: Competitive lithium and sodium intercalation into sodium manganese phospho-olivine $\text{NaMnPO}_4$ covered with carbon black**

Предоставени са нови данни за обратимата интеркалация на литиеви и натриеви йони в натриево-манганов фосфооливин  $\text{NaMnPO}_4$ , когато се използва като катод в съвременните литиево-йонни батерии. Резултатите от TEM потвърждават стабилността на структурата от оливинов тип след смилане в топкова мелница. Важното откритие е, че частиците от оливин са покрити с въглеродни добавки (свързващи вещества). Дебелината на покритието варира между 2 и 10 nm. Освен това се забелязват и някои отделни въглеродни частици с размери около 20 nm. Изследването от TEM доказва, че топковото смилане и последващото отгряване при 400 °C е ефективен начин за осигуряване на добър междуфазов контакт между частиците оливин и въглеродните добавки. Разпределението на елементите Na, Mn, P, O и C, определени с помощта на STEM-EDS изображения и спектри ясно доказват, че наночастиците са със състав  $\text{NaMnPO}_4$ , който е хомогенно покрит с въглерод. TEM анализът позволява да се получи представа за структурната стабилност на фосфо-оливините по



време на работа на клетката. След цикъла на интеркалация/деинтеркалация, морфологията на NMP/C се запазва. Наблюдават се добре кристализирани частици, както и подобни на пръчки агрегати близки до тези преди циклиране на електрода. Параметрите на решетката, определени от електронна дифракция от избрана област (SAED), са сравними с тези на NaMnPO<sub>4</sub> структура. Анализът на HRTEM изображенията показва, че степента на кристалност на фосфооливиновата фаза също се запазва, след цикъла на интеркалиране и деинтеркалиране. Важното откритие от EDS-STEM изображенията и спектри е свързано със съотношението на Na към Mn. Съотношението Na към Mn в NMP/C е 1.04, което съвпада добре с химичния състав на фосфооливина NaMnPO<sub>4</sub>. След цикъла на интеркалиране/деинтеркалиране се наблюдава намаляване на съотношението Na към Mn, което варира за различните частици от 0,55 до 0,75. Комбинирайки резултатите от TEM и XRD анализ на циклираните електроди, изглежда, че оливиновата фаза участва в обратимия цикъл на интеркалация/деинтеркалация, без да променя своята структура и степен на кристалност, придружена от загуба на Na от около 25–45%.

### **Статия [9]: Effect of Sodium Content on the Reversible Lithium Intercalation into Sodium-deficient Cobalt – Nickel – Manganese Oxides Na<sub>x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (0.38 ≤ x ≤ 0.75) with a P3-type of Structure**

Изследвани са нов клас по-евтини катодни материали, които включват кобалт – никел - манганови оксиди (Na<sub>x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>) с дефицит на натрий, характеризирани се със слоеста структура, като концентрацията на натрия може да варира в широки граници. Na<sub>x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> оксиди се получават, чрез термично разлагане на смесени ацетатно - оксалатни прекурсори, последвано от термично отгряване между 700 и 800 °C. Стабилността на слоестата структура по време на циклиране е доказана, чрез ex-situ TEM анализи. Първичният напълно литиран Na<sub>0.67</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> оксид се състои от добре оформени тънки частици с размери между 20 и 100 nm. Частиците остават непроменени след електрохимичната реакция, извършена както с богати на Na, така и с бедни Na оксиди. Поликристалната електронна дифракционна картина на първични и

циклирани оксиди показва смес между слоести и NiO-подобни фази. Разликата между първичните и оксидите след циклиране произлиза от параметрите на решетката на слоестата фаза: параметрите на решетката за първичния P3-Na<sub>0,67</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> оксид са  $a = 2,837 \text{ \AA}$  и  $c = 16,735 \text{ \AA}$ , а след електрохимичния заряд/разряд, те стават -  $a = 2,84 \text{ \AA}$  и  $c = 14,44 \text{ \AA}$ . Наблюдаваното намаление на параметъра  $c$  разкрива силно свиване на слоя (т.е. от 5,7 до 4,8  $\text{\AA}$ ), докато малката вариация на  $a$ -параметъра е свързана с лека промяна на разстоянието между металните йони вътре в слоевете. За разлика от слоестата, NiO-подобната фаза има непроменени параметри на решетката. Това доказва, че само слоестата участва в електрохимичната реакция, докато NiO-подобната фаза е електрохимично инертна. Силното намаление на  $c$  – параметъра се наблюдава и от SAED на тънки частици: за чистия оксид параметрите на решетката, оценени от SAED, взети по направление  $[0\ 1\ 0]$ , са  $a = 2,84 \text{ \AA}$  и  $c = 16,74 \text{ \AA}$ , докато при циклираните състави, получени от богати и бедни на Na оксиди, SAED, взет по направление  $[-1\ 1\ 1]$  дава същите параметри на решетката от  $a = 2,84 \text{ \AA}$  и  $c = 14,4 \text{ \AA}$ . Важно е да се отбележи, че параметрите на решетката, оценени от SAED, съвпадат с тези, определени от поликристалните модели. Силното отклонение на параметрите на решетката на циклираните състави в сравнение с тези на първичните оксиди е свързано с образуването на слоеста литий-съдържаща фаза по време на обратимо интеркалиране на литий. За сравнение, литиевият аналог LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> имащ O3-тип структура, показва параметри на решетката -  $a = 2,8541 \text{ \AA}$  и  $c = 14,2130 \text{ \AA}$ . От една страна, сравнението показва трансформация от P3- в O3 – тип структура по време на клетъчния цикъл и от друга страна, по-високата стойност на  $c$ -параметъра за получените натриеви оксиди предполага образуване in situ слоести фази, съдържащи едновременно литиеви и натриеви йони. С помощта на BF-STEM се оценява съставът на слоестата фаза P3-Na<sub>x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> след електрохимичната реакция. Съставът на първичния оксид с номинално съдържание на натрий  $x = 0,67$  е Na<sub>0,56</sub>Co<sub>0,34</sub>Ni<sub>0,31</sub>Mn<sub>0,34</sub>O<sub>2</sub> и след електрохимичната реакция съдържанието на натрий намалява от 0,56 до 0,03 mol, докато съдържанието на Co, Ni и Mn йони остава непроменено: 0,34 mol за

Co, 0,30 mol за Ni и 0,35 mol за Mn. В допълнение, елементите Co, Ni, Mn и O са хомогенно разпределени. Постоянството в съотношението между Co, Ni и Mn йони, както и тяхното хомогенно разпределение върху частиците, дават ясно доказателство за стабилността на слоевете по време на интеркалиране на литий. Литиевите оксиди, получени от състави, бедни на Na и богати на Na, показват добре кристализирани частици без предпочитани ориентации. Въпреки, че и двете системи след циклиране показват сходни химични състави, разликата между тях се крие в структурната хомогенност на образуваната *in situ* O3-фаза. HRTEM изображения на избрани частици показват, че междуплоскостното разстояние варира между 4.7 и 4.8 Å за литиевия оксид, получен от беден на натрий оксид (т.е.  $x = 0.38$ ), докато богатият на натрий оксид дава литиев оксид с постоянно междуплоскостното разстояние от 4.8 Å (в рамките на експерименталната грешка). За сравнение, изходната P3-фаза показва отделни наночастици с постоянно междуплоскостното разстояние от 0,56 nm. Тези *d*-стойности са в добро съответствие с параметрите на решетката, определени от SAED и поликристалните дифракционни модели. Образуването на локални области (домени) с променливо междуплоскостното разстояние може да бъде свързано с подобрената циклична стабилност на съставите, получени от бедни на Na оксиди, докато съставите, получени от богатите на Na оксиди, се характеризират по-висок обратим капацитет. Съвместното съществуване на две литиево- и натриево-интеркалирани фази също се доказва от *ex situ* TEM анализите.

### **Статия [10]: Layered P3-Na<sub>x</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> versus Spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as a Positive and a Negative Electrode in a Full Sodium–Lithium Cell**

Разработването на литиеви и натриево-йонни батерии без използване на метален литий и натрий като аноди дава посока за разработването на евтини и екологично чисти устройства за съхранение на енергия. В тази публикация се описва дизайна и конструкцията на нов тип хибридна натриево-литиево-йонна клетка, чрез използване на уникална комбинация от електроди (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> шпинел като отрицателен електрод и отложен Na<sub>3/4</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> оксид като

положителен електрод) в конвенционален литиев електролит ( $\text{LiPF}_6$  сол, разтворена в EC/DMC). Съвместното съществуване на две интеркалационни фази на литий и натрий се доказва и чрез *ex situ* TEM анализ. Изображения от SAED и HRTEM на циклиран  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  оксид след 10 цикъла между 1,0 и 3,5 V (тестът на клетката е спрял при 1,0 V, т.е. оксидът е в разрежено състояние). Циклираният оксид се състои от добре оформени частици с размери от около 500 - 700 nm. Параметърът на решетката, оценен от SAED по направление [011], е  $a = 8,43 \text{ \AA}$ , което съвпада с този, определен от *ex situ* XRD анализ на Na интеркалиран в  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  оксид ( $a = 8,4359 \text{ \AA}$ ). HRTEM изображенията на избрани частици показват наличието на тясно свързани помежду си нанодомени с различни параметри на решетката. Въз основа на изчисленията по направление [011] е възможно да се разграничат локални области с най-малко четири различни параметъра на решетката. Локалните области с параметър на решетката  $a = 0,838$  и  $0,843 \text{ nm}$ , съответстват на интеркалирани с литий и натрий  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ , а локалните области с параметър  $a = 0,836$  и  $0,872 \text{ nm}$  са свързани с първичния  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  и с чистата натриева фаза  $\text{Na}_{6/3}\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ . Този резултат е ясно доказателство за образуването както на литиево-, така и на натриево-интеркалационни фази по време на продължително циклиране на  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  в натриево-литиевата клетка. Na-заместената фаза на  $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  оксид ( $0 < x < 3$ ), съвместно съществуваща с  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  оксид, е идентифицирана по време на множество цикли на вмъкване и екстракция на натрий. Предполага се, че както Na-, така и Li-съдържащите фази участват в реакциите на заряд-разряд. Вмъкнатата от Na фаза  $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 3$ ) има почти постоянен параметър на решетката от около  $0,845 - 0,846 \text{ nm}$ . Използвайки BF-STEM, съставът на циклираната фаза се оценява след продължителен брой цикли. Резултатите показват хомогенно разпределение на елементите Ti и O в частиците, като по този начин дават доказателства за стабилност на кубичната матрица по време на интеркалиране на алкални йони. Освен това се установява, че разпределението на следва профила на Ti. Количеството на натрий е почти 10 пъти по-ниско от това на Ti, което е допълнително доказателство за интеркалиране на Na в структурата на шпинела. По-ниското съдържание на натрий обаче показва, че

основните интеркалиращи йони са  $\text{Li}^+$ . ТЕМ анализите предоставят допълнителни доказателства за интеркалиране на  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$  в оксида на положителния електрод. Направени са STEM-EDS изображения и спектри и съответната поликристална електронна дифракция на оксида, циклиран 10 пъти между 1,0 и 3,5 V. Доказано е, че дифракционният модел се състои от смес от две слоести фази. Първата фаза може да бъде причислена към пространствената група  $R\bar{3}m$  с параметри на решетката  $a = 0.284 \text{ nm}$  и  $c = 1.44 \text{ nm}$  и междуплоскостно разстояние от  $0.48 \text{ nm}$ . За сравнение, литиевият аналог  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  се характеризира със същия O3-тип структура, но с малко по-различни параметри на решетката:  $a = 2,8541 \text{ \AA}$  и  $c = 14.2130 \text{ \AA}$ . Това доказва още веднъж трансформацията на първичната P3- в O3-фаза по време на литиевата интеркалация. Втората фаза също има слоеста структура, но показва по-голямо пространство между слоевете. Най-същественният резултат се получава от HRTEM анализите. Изображенията показват променливи междуплоскостни разстояния, където могат да се разграничат най-малко три различни такива -  $0.48$ ,  $0.52$  и  $0.88 \text{ nm}$ . Въпреки, че първите две стойности са свързани с междуплоскостните разстояния на Li- и Na-съдържащите фази, последната е значително по-висока (с повече от 50%) и не може да бъде обяснена въз основа на електростатичното отблъскване между заредените метални слоеве. Докладвано е голямо разширяване на междинното пространство само когато  $\text{H}_2\text{O}$  молекули се вмъкнат в междинното пространство на оксиди на преходни метали с дефицит на натрий, което води до образуването на хидратни фази с общ състав  $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Структурата на хидратните оксиди се състои от моно- и двуслойна  $\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y$  мрежа, разделяща 2D  $\text{MO}_2$  слоевете на две отделни различни разстояния съответно от приблизително  $0,7$  и  $1,0 \text{ nm}$  свързани с възможно интеркалиране на органични молекули, идващи от разтвора на електролита (ЕС и/или DMC). Струва си обаче да се вземе предвид, че едновременното интеркалиране на по-големите  $\text{Na}^+$  и по-малки  $\text{Li}^+$  йони създава дефекти в атомните равнини, свързани с вариация на междуслойните пространства. Освен това, появата на равнинни дефекти е в съответствие с SAED, направена по направление  $[010]$ . Съставът на циклирания оксид P3-

$\text{Na}_x\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  се оценява, чрез BF-STEM. След електрохимичната реакция съдържанието на Co, Ni и Mn йони остава непроменено: 0,35 mol за Co, 0,35 mol за Ni и 0,30 mol за Mn срещу 0,34 mol за Co, 0,31 mol за Ni и 0,35 mol за Mn за първичния оксид (не е показан).

### **Статия [11]: Effects of the Particle Size Distribution and of the Electrolyte salt on the Intercalation Properties of P3- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{O}$**

В настоящото изследване са оценени ефектите от размерите на частиците и електролитната сол върху интеркалационните свойства на  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  с P3-тип структура. Като електролити са използвани два вида литиеви соли разтворени в органични разтвори,: 1M  $\text{LiPF}_6$  в EC:DMC и 1M  $\text{LiBF}_4$  в EC:DMC. Морфологията на наслоените  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  оксиди варира, чрез промяна на вида на използвания прекурсор: от Na-Ni-Mn ацетати до Na-Ni-Mn смесени нитрато-ацетати. Фините структурни промени са наблюдавани, чрез трансмисионна електронна микроскопия. ТЕМ изображения и SAED на NNM-As и NNM-NAs са получени след 30 цикъла между 2,5 V и 4,5 V в  $\text{LiPF}_6$  и  $\text{LiBF}_4$  електролити. Тестът започва с цикъл в режим на зареждане и след това клетката се спира при 2,5 V. Доказано е че, тънките частици с размери от 20 - 160 nm остават непроменени след електрохимичната реакция и в двата вида електролити. Въпреки че Ni и Mn са хомогенно разпределени, съдържанието на Na намалява, намалението е по-изразено в  $\text{LiPF}_6$  електролит. Промяната в съдържанието на Na е придружена от фазова трансформация от слоест P3 тип структура в O3 тип. В  $\text{LiPF}_6$  електролит SAED, направена по направление [010], показва силно свиване на междуплоскостното разстояние по ориентация (003)  $d = 0,48$  nm. Тази стойност съвпада добре с определената от XRD данни. Това означава, че в електролитния разтвор на  $\text{LiPF}_6$  електрохимичната реакция протича, чрез преференциално интеркалиране на  $\text{Li}^+$  йони в P3- $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , в резултат на което електрохимично се образува O3- $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  със следи от  $\text{Na}^+$ . В  $\text{LiBF}_4$  електролит SAED, направен по направление [010], разкрива по-сложна картина, където могат да бъдат определени поне две различни  $d$ -разстояния на равнината (003) -  $d = 0,48$  nm и  $d = 0,50$  nm. Това разширение

може да се интерпретира, чрез наличието на локални области с леко вариращо  $d$ -разстояние. Вариацията в  $d$ -разстоянието за циклирания оксид в електролитен разтвор на  $\text{LiBF}_4$  е определено, чрез HRTEM изображения на избрани от пробата частици. Наблюдават се тясно свързани нано-домени с различни размери, съответстващи на (003) равнината -  $d$ -разстоянието от 0,48 nm е свързано с фаза, съдържаща литий, докато  $d$ -разстоянията от 0,51 и 0,53 nm разкриват появата на слоести фази с различни съотношения Na към Li. Наблюдението на разстояние от 0,57 nm показва, че някои локални области остават електрохимично неактивни. Този резултат дава ясно доказателство за образуването както на литиеви, така и на натриеви интеркалационни локални области по време на продължително циклиране на  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  в  $\text{LiBF}_4$  електролит. HRTEM изображенията на  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  оксиди, циклирани в  $\text{LiPF}_6$  електролит, показват параметри на решетката, съответстващи само на 0,48 nm. От една страна, HRTEM потвърждава още веднъж запазването на степента на кристалност при интеркалиране на  $\text{Li}^+$  в наноразмерни частици, а от друга – има почти пълна трансформация от  $\text{P3-Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  в  $\text{O3-Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ . Въз основа на XRD и TEM изследванията може да се заключи, че интеркалирането на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  йони в оксиди, работещи в  $\text{LiBF}_4$  електролит, протича едновременно, докато в електролита  $\text{LiPF}_6$  изглежда, че интеркалирането на  $\text{Li}^+$  преобладава над това на  $\text{Na}^+$ .

### **Статия [12]: Layered manganese oxide $\text{Mn}_5\text{O}_8$ as a structural matrix for fast lithium and magnesium intercalation**

Слоестият  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  оксид се счита за електроден материал с ниска себестойност и висок електричен потенциал за съхранение на  $\text{Na}^+$  йони във неводна среда. Това е първата публикация докладваща за интеркалирането на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  йони на отложен  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  оксид в неводни електролити. Използват се два вида електролити: литиеви и магнезиеви електролити, съдържащи 1 M  $\text{LiPF}_6$  в EC:DMS и 0,5 M  $\text{MgTFSI}$  в диглим. По време на термичното разлагане на  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  в  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ , агрегатите остават почти непроменени. Съставени са от тънки пръчковидни частици със средна дължина около 40 nm и напречно сечение до 10

nm. SAED на двумерни и едномерни HRTEM изображения разкриват, че нанометричните частици с издължена форма се състоят от добре кристализирала  $Mn_5O_8$  фаза. Установено е, че те остават постоянни по отношение на формата и размера след циклиране (зареждане и разреждане) както в литиев, така и в магнезиев електролит. Интерпретацията на HRTEM изображенията разкриват, че слоестата структура на  $Mn_5O_8$  е напълно трансформирана в структура от тип шпинел след циклиране. Параметрите на решетката се определят със структурен модел, включващ два вида шпинели с различна симетрия: кубични и тетрагонално изкривени шпинелни структури. Струва си да се спомене, че кубичните и тетрагоналните шпинели са идентифицирани като нано-домени вътре в една частица. В литиевия електролит кубичните и тетрагоналните шпинели могат да бъдат свързани с два състава на литиево-манганови шпинели: съответно  $Li_{1-x}Mn_2O_4$  и  $Li_2Mn_2O_4$ . В шпинела по направление  $[111]$ , структурата на  $LiMn_2O_4$  е съставена от манганови октаедрични слоеве образуващи  $(Mn_{3/4,1/4})O_2$ , в които една четвърт от катионните места са празни, докато междинното пространство съдържа както  $Li^+$ , така и Mn йони в тетраедрични и октаедрични позиции (т.е.  $Li_{1/2}(Mn_{1/4,3/4})O_2$ ). Въмъкването на  $Li^+$  в  $LiMn_2O_4$  при потенциал 3 V протича, чрез структурна трансформация от кубична към тетрагонална кристална решетка, която е придружена със значителни напрежения вътре в отделните частици, водещи до тяхната фрагментация и бързо понижение на капацитета при циклиране. Противно на конвенционалния  $LiMn_2O_4$  шпинел, генерираният от  $Mn_5O_8 - Li_xMn_2O_4$  шпинел показва отлично запазване на капацитета при циклиране, както показва интерпретацията на HRTEM изображенията. Въмъкването на  $Li^+$  в  $Mn_5O_8$  провокира пълната му трансформация в  $Li_xMn_2O_4$  шпинел, но съвместното съществуване на кубични и тетрагонални домени в наночастиците разкрива нейната способност да балансира напреженията, създаващи се по време на структурната трансформация. В магнезиевия електролит нанодомените, съставляващи кубичния шпинел, могат също да бъдат свързани с  $LiMn_2O_4$  шпинел. Тетрагоналният шпинел обаче може да произхожда от литиеви  $Li_2Mn_2O_4$  или магнезиеви  $MgMn_2O_4$  шпинели. По направление  $[131]$  двата тетрагонални



шпинелни състава са неразличими:  $d(10-1) = 0,483 \text{ nm}$  и  $d(1-12) = 0,303 \text{ nm}$  за  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  спрямо  $d(10-1) = 0,487 \text{ nm}$  и  $d(1-12) = 0,305 \text{ nm}$  за  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ .

### **Статия [13]: Characterization of none and yttrium-modified Ni-based catalysts for dry reforming of methane**

Разработени са монометални и биметални RhNi катализатори, нанесени върху  $\gamma$ -алуминиев оксид и модифициран с итрий алуминиев оксид. За да се провери структурата на наночастици върху повърхността на редуциран RhNi/Al катализатор, са извършени анализи с ТЕМ. Изображенията с висока разделителна способност показват, че частиците имат кристална структура. Изчислените междуплоскостни разстояния на произволно избрани наночастици от редуциран RhNi/Al катализатор са съответно 0,2034 nm и 0,2196 nm. Тези стойности съответстват на Ni (111) и Rh (111). От ТЕМ изображенията е определен средният размер на частиците на избрани редуцирани и отработени Ni/Al, Ni/Y-Al и RhNi/Al катализатори. Открива се по-хомогенно разпределение на металните наночастици върху повърхността на редуцирани Ni/Y-Al и RhNi/Al катализатори по отношение на това, наблюдавано за Ni катализатор върху чист двуалуминиев триоксид. При всички катализатори след работа се наблюдава агломерация на частиците, която е по-изразена при отработения Ni/Al. Катализаторът Ni/Al показва най-голям среден размер от 5,95 nm и по-хетерогенно разпределение на частици с големина до 18 nm. Въпреки това, отработеният Ni катализатор, поддържан върху Y-модифициран двуалуминиев триоксид, показва по-малки частици и по-хомогенно разпределение на размера им, тъй като доминират тези под 5 nm, последвани от биметалния RhNi катализатор. Отработеният RhNi/Al катализатор се характеризира с увеличаване на размера на металните частици от 3.62 nm до 4.99 nm, както и с откриване на следи от въглеродни влакна, които се получават при катализата на въглеводороди.

**Приноси:** Кандидатът има съществено участие в характеризирането на морфологията, структурата и фазовия състав на изследваните материали.

Това включва пробоподготовка, анализи с TEM, STEM-EDX , електронна дифракция (SAED); интерпретиране на резултатите; обсъждане на резултатите и формулиране на някои изводи. В тези изследвания участие е взела и доц. Диана Нихтянова.

### **III. Характеризиране на морфологията и структурата на златни наночастици получени по различни методики**

#### **Статия [14]: Acceleration effect of copper(II) ions on the rate of citrate synthesis of gold nanoparticles**

GNPs (златни наночастици), синтезирани чрез модифициран с  $\text{Cu}^{2+}$  цитрат бяха морфологично охарактеризирани, а техният размер и форма бяха определени, чрез TEM изображения с висока разделителна способност. Измерванията са направени от проба извлечена на втората минута от синтеза. Направената дифракция от избрана площ и HRTEM изображенията при 600 000 и 1000000 увеличение е определено междуплоскостното разстояние при ориентация  $(1\ 1\ 1)$   $d = 0,235\ \text{nm}$  и  $(0\ 1\ 1)$   $d = 0,204\ \text{nm}$ . Установи се, че всяка златна наночастица съдържа множество домени близнаци т.н. (multi twin GNPs), както и че по-голямата част от GNPs имат сферична форма и са еднакви по размер.

#### **Статия [15]: Kinetic study of gold nanoparticles synthesized in the presence of chitosan and citric acid**

С помощта на изображения от трансмисионна електронна микроскопия бяха определени морфологията и размерът на синтезирани GNPs. TEM изображенията на GNPs от проби взети в края на синтеза показват, че синтезираните частици са основно монодисперсни и имат сферична форма със среден диаметър около 11 nm.

## **Статия [16]: A NEW METHOD FOR STUDYING THE KINETICS OF SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES IN HEXADECYLANILIN MONOLAYER AT THE AIR/WATER INTERFACE BY MEANS OF ATOMIC FORCE MICROSCOPY**

Направени са TEM изображения при малки и големи увеличения на синтезирани златни наночастици. От изображенията се наблюдават различни по форма и размер GNPs, като най-малките са от 5 nm до 15 nm и имат сферична форма, докато по-големите с размери около 100 - 200 nm представляват дендрити с формата на звезди. Все пак размера на повечето GNPs в края на техния синтез е между 9 и 12 nm.

## **Статия [17]: Enhanced cellular uptake of platinum by a tetracationic Pt(II) nanocapsule and its implications to cancer treatment**

Изследването е фокусирано върху Pt(II) нанокапсула и нейното усвояване от два вида ракови клетки. От направените STEM изображения и EDS спектри са открити области с по-висока концентрация на платина в клетките. Ясна визуализация на непокътнати платинени капсули не беше възможна поради много ниските концентрации, използвани за третирането на клетките. Данните от EDS обаче потвърждават наличието на значително количество платинени наночастици от около 2 nm. Освен наблюдаваната разлика в профилите на цитотоксичност на двата тествани платинови агента, те също така имат различни структурни характеристики, които могат да повлияят на тяхното клетъчно усвояване.

**Приноси:** Състоят се в пробоподготовка, анализи с TEM, STEM – EDX ; интерпретиране на резултатите и обсъждане на получената микроструктурна информация от проведените изследвания.