

Авторска справка на научните приноси във всички трудове на д-р Георги Вячеславович Авдеев

**във връзка с конкурса за доцент в професионално направление 4.2. химически науки,
Физикохимия, за нуждите на Лаборатория по рентгеноструктурен анализ към ИФХ – БАН
обявен в ДВ бр.33 от 08.05.2015 г.**

Общият брой публикации на кандидата включени в базата данни на Scopus е 60. Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитати на всички автори) е 259. Въз основа на всички публикации в базата данни на Scopus, H-индексът на кандидата е 9.

Кандидатът участва в конкурса с 51 публикации по съответната тематика от които 7 без импакт фактор и 44 с импакт фактор. От тях една самостоятелна публикация приета за печат с придружително писмо от редактора.

Забелязаните цитати върху общия брой публикации са 247.

През последните 5 години са публикувани 39 публикации с участието на кандидата.

Кандидата е участвал в 8 изследователски проекта описани в приложение и един проект за изграждане на нова лаборатория с наименование: "Високотехнологична лаборатория за специализирани рентгенови методи и томография за развитие на еко и енергоспестяващи технологии и технологии свързани със здравето" на стойност 1 670 302 лв. Финансиран по оперативна програма "Развитие на конкурентоспособността на българската икономика.

Основната компетентност на кандидата е пряко свързана с обявеното в конкурса професионално направление – използване на рентгенови дифракционни методи за охарактеризиране на нови материали. Освен това кандидатът има голям опит в синтеза на шпинелни материали за различни приложения - 4 публикации включени в дисертационният труд и работи **1, 48 и 51** от списъка на публикациите участващи в конкурса.

Друго добре застъпено направление в изследванията на кандидата е структурното охарактеризиране на материали с перовскитов тип структура – публикации **17, 29, 39, 40, 45, 43, 50**.

С оглед на специфичните цели на проведените от кандидата изследвания, справката е структурирана в няколко раздела:

1. Определяне на размер на кристалити на наноразмерни фази на границата на детектиране;
2. Синтез и структурно охарактеризиране на нови съединения и материали;
3. Количествен фазов анализ на многокомпонентни композити и керамики;
4. Рентгенографски изследвания на тънки филми;

1. Определяне на размер на кристалити на наноразмерни фази на границата на детектиране.

В голям брой материали важна роля играят наноразмерните фази носещи със себе си уникални свойства като: висока реакционна способност, голяма активност, висока специфична повърхност и др. Затова проследяването на връзката свойства - размер на кристалити - количества е изключително важно. Охарактеризирането им с рентгеноструктурен анализ обаче е свързано и с редица проблеми. Обикновено причина за това са минималните количества на изследваните фази, приблизително около прага за

детектиране. В зависимост от условията, той може да варира от 0.5% -1 % и да достигне дори до 5 % в присъствие на флуоресцентни елементи, пример за това може да бъде наличие на желязо в пробата при работа с медно лъчение. При неблагоприятни условия за определянето на присъствие на фаза и размери на кристалитите се изисква ползването на специфични графични и математични подходи (математично и физично потискане на фона и компенсирание на флуоресценцията), както и специализирани методи на подготовка на експериментите. С помощта на пълно профилно съвпадение успешно бяха достигнати лимитите на теоретичен минимум за определяне на минимален размер на кристалити на метали - 3 nm, с параметър на елементарната клетка около $a = 4.0786 \text{ \AA}$ и 5-6 nm за високосиметрични метал-оксидни съединения с параметър около 6-7 Å.

Благодарение на разработените и усвоени методики в комбинация с други инструментални методи бяха изследвани различни системи от катализатори някои от които в присъствието на активиращи редкоземни елементи и Fe – оксиди.

В работи **2** и **5** са сравнявани златно нанесени катализатори върху комбиниран $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ носител, получени чрез механохимично активиране и съутаяване. Изследването им с рентгеноструктурен анализ и раманова спектроскопия потвърди наличието на активни $\text{Au}^{\delta+}\text{VoCe}^{3+}$ комплекси и позволи определянето на оптималното съотношение на Ce^{3+} , кислородни ваканции и положително заредени наноразмерни златни частици. С помощта на рентгенов анализ беше установено е също, че:

- добавянето на Al намалява агломерацията на Au и CeO_2 частици по време на реакция.
- параметъра на елементарната клетка на Au фазата е по-малък от равновесния, което се дължи на двойникуване и натрупване на дефекти по време на зародишообразуване и растеж при относително ниски температури.
- Параметъра на CeO_2 е систематично по-голям и зависи от метода на синтез и количеството на Al.
- Добавянето на алуминий в решетката на CeO_2 води до увеличаване на броя кислородни ваканции. Анализ на профила на дифракционните линии показва, че метода на синтез чрез съутаяване води до получаването на по-дисперсен CeO_2 , и формиране на по-голям брой кислородни ваканции в обема на материала. Това обаче ги прави недостъпни за реоксидация по време на каталитичната реакция.
- Механохимичното активиране води до увеличаване на кислородните ваканции.

Рентгеноструктурният анализ на златнонанесени катализатори в системата Au/ CeO_2 получени посредством съутаяване и механохимично активиране дотирани с редкоземни елементи (**9**) показват, че:

- По метода на съутаяване се получава монофазен продукт, а механохимичният синтез не успява да включи достатъчно допант в структурата на CeO_2 .
- Размера на Au кристалитите и при двата метода имат приблизително еднакъв размер 2-3 nm.

Изследването на системите от Au/ $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и PdAu/ $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ синтезирани по два метода, механохимичен и импрегниране (**33**, **44**, **49**) показва следните особености:

- Размера на кристалитите на CeO_2 не зависи от метода на получаване и варира между 7.3-7.9 nm.
- При образците получени чрез импрегниране се наблюдава малко по-голям параметър на елементарната клетка на CeO_2 което подсказва вероятно включване на Fe^{+3} йони.
- Остатъчната фаза от Fe_2O_3 остава сравнително по-едра и има размери на

- кристалитите между 24-36 nm.
- Размера на златните кристалити относително силно зависи от метода на получаване. При импрегнираните образци той варира в рамките на 6.4-7.7 nm а при механохимично получените под 3 nm.
- Самостоятелни пикове на Pd не се наблюдават което предполага неговата фина дисперсност.

Получената информация спомага за обяснението за различните каталитични активности на изследваните материали. Сравнението на ролята на двата метода на синтез на носителите показва, че механохимичното активиране е по-подходящия метод, тъй като води до получаване на материали с повишена концентрация на повърхностни структурни дефекти. Резултатите от изследванията показват, че присъствието на Fe_2O_3 в състава на смесените металооксидни носители не води до желаната модификация, а именно до повишено количество на Ce^{3+} йони, съответно на кислородни ваканции. Поради значително по-малкия размер на Fe^{3+} в сравнение с Ce^{4+} , при избраните отношения Ce/Fe и метод на синтез, железните йони заемат предимно междувъзлови позиции в кубичната решетка на CeO_2 , а не ги заместват, което би било предпоставка за поява на кислородни ваканции.

Влиянието на ThO_2 върху каталитичната активност на TiO_2 е изследвано в работа **22**. Изследваните с рентгеноструктурен анализ образци показват, че въпреки напредничивия метод на синтез не се получава включване на Th^{+4} в кристалната структура на TiO_2 . Този факт се доказва и със слабата промяна на фотокаталитичните свойства. Благотворен ефект върху фотокаталитичните свойства, обаче оказва комбинираното добавяне на CeO_2 и ThO_2 .

Изследванията на двуметални катализатори за електрокаталитично окисление на метанол (**36**) от системата Pt(Cu)/C са изключително атрактивни за приложение в областта на горивните клетки. Те показват подобрена каталитична активност за окисление на CO и метанол. С помощта на рентгеноструктурен анализ беше доказано частичното сплавяне на Pt и Cu, както и формирането на CuO и Cu_2O слоеве по повърхността на Cu която беше използвана като прекурсор.

Перспективни материали за електрокаталитично получаване на водород и кислород са кополитните материали на базата на никел. Изследвани бяха покрития от електроотложен Ni-W с включения от нестехиометричен TiO_x (**8**) върху въглеродни фибри. С помощта на рентгеноструктурен анализ беше установено, че сплавите Ni-W кристализират в стеноцентрирана кубична клетка с параметри $a=3.571 \text{ \AA}$ върху неоксидирани влакна и 3.568 \AA върху предварително оксидирани такива. Средният размер на кристалитите е от порядъка на 8 nm в първия случай и 13 nm във втория. От анализа се вижда, че покритията отложени върху предварително оксидирани въглеродни влакна имат по-добре развита повърхност. На базата на направения сравнителен анализ по различни методи беше установено, че композитните материали на базата на Ni-W/ TiO_x имат по-добра каталитична активност.

ZnO е един от перспективните материали които би могъл да намери промишлено приложение с неговите сравнително дорби фотокаталитични свойства. Но това също така е и причина, постоянно да се търси начини за подобряване на фотокаталитичната му активност. Обстойно изследване на влиянието на механохимичното активиране е тема на работа **34**. В нея е проследено влиянието на режимите на активиране върху средния размер

на кристалити и микронапреженията. При константно време на обработка се вижда, че размера на кристалитите намалява значително с увеличаване на оборотите. След проведения комбиниран анализ на микроструктурни и структурни характеристики беше доказано, че обработката на ZnO, предизвиква появата на клъстери от кислородни ваканции и натрупване на дефекти в активирания материал, но фотокаталитичната активност намалява при дълго активиране на максимална скорост.

2. Синтез и структурно охарактеризиране на нови съединения и материали.

В постоянното търсене на технологичен напредък основна роля играе материалознанието под формата на синтез и охарактеризиране на нови съединения. Дифракцията от поликристални прахови образци остава незаменим източник на данни в случаите в които материала не може да бъде синтезиран като монокристал, а също така при охарактеризиране на покрития, тънки филми и др. Изискванията към изследването им са свързани с прецизно набиране на данни от рентгенова дифракция и детайлно познаване на математичния апарат за индексирание, методиките за структурно разшифроване и пълно профилно напасване на експерименталната картина с теоретично избраният модел.

В областта на структурното охарактеризиране на нови съединения са публикувани данните за следните нови материали:

Структурен тип силенит

Индексирание и определяне на структурни параметри на $\text{V}_{13}\text{MgP}_2\text{O}_{60-\delta}$ (**23**). Предложен е структурен модел на изследваното съединение. Определена е пространствена група и атомните позиции. Съединението има силенитен тип структура и кристализира в пространствена група $I23$, номер 197 с параметър $a = 10.15704(12)$ Å. Отличителна черта на структурният модел е деформацията на координационните полиедри и анионната дефектност дължащи се на малкият йонен радиус на заместващият P атом и частично некомпенсираният му заряд.

Структурен тип DyMn_2O_5

Индексирание и рафиниране на параметри на $\text{V}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ в работа **24**. Съединението кристализира в орторомбична пространствена група $Pbam$ (No 55) с параметри на елементарната клетка $a=7.5353(21)$ Å, $b= 8.524(3)$ Å и $c=5.7616(2)$ Å.

Структурен тип перовскит

Магнитни и електрични характеристики на $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (**29**). Определяне на монофазност на продукта и потвърждаване на структурните му параметри. Ориентация на монокристала за последващото охарактеризиране.

Индексирание и рафиниране на параметри на ред от замествания $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ (R La, Nd, Gd, Y и Ho) (**17**). Индексиранието на получените образци показва, че двойните перовскити с тази формула кристализират в различни симетрии според вида на заместване R = La – кубична, R = Nd, Gd - орторомбична, и тетрагонална за R = Y.

Структурен тип шпинел

Работа **51** е самостоятелна публикация в която са обобщени експериментални рентгенографски и теоретични данни за катионното разпределение в $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$ ($0 < y \leq 1.0$). Близка до тази тематика е и работа **1** в която е осъществен синтеза на LiMn_2O_4 и определянето на неговите микроструктурни характеристики.

Структурен тип $V_2Vi_2CaO_7$

Индексиране и рафиниране на параметри на $BaViBO_4 CaVi_2V_2O_7$ (18). Образците са получени посредством поставяне на зародиш и продължителна твърдофазна рекристализация в платинов тигел при $680^\circ C$. Съединенията кристализират в пространствена група $Pna2_1$. Данните получени от прахова рентгенова дифракция са потвърдени с монокристална такава.

Органични съединения

Проверка за монофазност и предварително структурно охарактеризиране на 3-acetyl-6-methoxy-2H-1-benzopyran-2-one, $C_{12}H_{10}O_4$ (6).

Индексиране на неравновесни фази

Индексиране и рафиниране на параметри на неравновесни фази от системата Zn-Cr (10). Образците получени посредством електрохимично отлагане бяха изследвани с рентгеноструктурен анализ за определяне на фазов състав. Бързите скорости на отлагане и присъщите текстурни ефекти силно изменят типичната дифракционна картина. В отложените образци бяха индексирани δ -(Zn,Cr)- преситен разтвор на хром в матрица на цинк и Γ -(Zn,Cr) със структура на неподреден Cu_5Zn_8 γ -месинг. След отгряване като основна фаза в покритието кристализира ζ -CrZn₁₃.

Получаване на стабилизирани β – cristobalite (26). Въпреки че не става дума за структурно охарактеризиране на конкретно съединение стабилизиранието на β – cristobalite има структурен характер. Най-добри резултати бяха получени с двойно заместване с Ca и Al в съотношение 1:2. Разработен е и теоретичен модел на стабилизиранието според който алуминиевите атоми заемат позициите на силициевите в структурата на кристобалита, а калциевите заемат пространството в пръстените образувани от Si-O тетраедри. Тази замяна води до частична промяна на позициите на силициевите атоми като стабилизира високосиметричната кубична фаза. По този механизъм беше достигната близо 70% стабилизация. Освен това беше проведен специфичен експеримент за определяне на КТР на така получените материали с помощта на високотемпературна рентгенова дифракция. Това изследване беше осъществено посредством проследяване на промяната на решетъчните параметри в зависимост от температурата. Получените експериментални данни добре съвпадат с изчислените теоретични.

3. Количествен фазов анализ на многокомпонентни композити и керамики.

До преди 20-25 години най – използваният метод за количествен анализ беше сравнението по интензитета на избрани линии на дифрактограмите, което позволяваше определянето само на 2 или 3 компонента. Благодарение на развитите нови методики и широкото навлизане на компютрите днес може да се направи анализ на смеси и композити с присъстващи 15 и повече фази при което точността на анализа значително нараства. При изследването на многокомпонентните системи количественият фазовият анализ изисква

специална пробоподготовка и внимателен подбор на експерименталните условия. Всяка присъстваща фаза трябва да бъде ясно разграничима от останалите и да съответства на получения общ химичен състав.

Най-прогресивният метод за полуколичествен фазов анализ, използва пълно профилно съвпадение на експериментални данни и теоретичен модел. Приложимостта на метода е почти универсална затова е използвана за различни системи като: проследяване на етапите на синтез на силикатни керамики и стъклокерамики, проследяване на термично разлагане на неорганични съединения ($\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_{4.2}\text{H}_2\text{O}$), наблюдение на кристализационни процеси в силикатни и бор-силикатни стъкла (BiFeO_3 , BaTiO_3), начално формиране и деградация на антикорозионни покрития при корозионни тестове и др. Пример за такъв тип работи са **4, 13, 14, 20, 21, 25, 27, 28, 31, 39, 40, 43, 45, 50**.

Типичен пример за използването на метода е структурното охарактеризиране на $\gamma\text{-MnC}_2\text{O}_{4.2}\text{H}_2\text{O}$ и количествената оценка на продуктите от разлагането му Mn_3O_4 , Mn_5O_8 (**48**).

В работа **37** беше отработен специфичен метод на работа за определяне на точни количествени съотношенията между присъстващите фази и едновременно с това степен на кристалност. Усвоената методика включва вътрешен стандарт и позволява получаването на данни с грешка до 1%.

Рентгенографски изследвания на количествен фазов състав, степен на сплавяне и кристализация от преситени разтвори в сплави и сплавни покрития са обобщени в публикации **15, 19, 38** и **42**.

Нови методи за получаване на въглеродни фази и тяхното фазово и структурно охарактеризиране с рентгенова дифракция са публикувани в работи **12** и **35**.

4. Рентгенографски изследвания на тънки филми.

Изследването на тънки филми с рентгеноструктурен анализ изискват специфичен подход, свързан основно с начина на получаването им. В по-голямата част от случаите те са текстурирани и кристалографски разориентирани спрямо подложката което налага предварителното им извеждане в отразяващо положение. Познаването на механизма на отлагане и съпровождащите го ефекти предоставя достатъчно свобода за прилагането на методиката. Разработеният и усвоен от кандидата метод е достъпен за всеки модел дифрактометър и може да бъде лесно осъществим посредством обход на ϕ окръжността на гониометъра. Подобни изследвания широко се използва при охарактеризиране на текстурирани материали.

Ефективен материал за изработка на диодно напмпвани твърдотелни лазери е YVO_4 дотиран с Nd. Получаването му обаче под формата на тънък стехиометричен филм е сравнително трудна задача. Структурното изследване на такъв материал получен посредством лазерна аблация и дотиран с Er^{3+} , Yb^{3+} : включваше: ориентиране, фазов състав

и микроструктурни характеристики в работи **3, 7, 16**.

Голям интерес за електрониката представляват наноструктурирани материали върху различни подложки. Обикновено тънкият филм се състои от ориентирани метални частици с различна форма като нанонишки, наносфери, или други двумерни образувания. Ориентиране, фазов състав и микроструктурни характеристики на такъв тип образци са осъществени в работи **32, 41, 47**.

Рентгенографски данни за ориентиране и фазов състав на тънки филми съдържащи различни въглеродни фази са публикувани в **11, 46**.

Фазов анализ на повърхност на Ag_2Te and Ag_5Te_3 е публикуван в работа **30**.

Дата: 07.07.2015
София

Подпис:
/д-р Г. Авдеев/