



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-19-0526

Vzťahy medzi štruktúrou a nezvyčajnými fyzikálnymi vlastnosťami vo vysoko-nerovnovážnych oxidoch pripravených nekonvenčnou mechanochemickou syntézou

Zodpovedný riešiteľ **RNDr. Martin Fabián, PhD.**

Príjemca

Ústav geotechniky SAV, v. v. i.

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav geotechniky SAV, v.v.i. (hlavný riešiteľ)

Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre (spoluriešiteľ)

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Na riešení projektu spolupracovali:

1. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Czech Acad. Sci., Czech Republic
2. Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Bulgaria
3. Department of Physics, State University of Maringá, Brazil
4. CICECO - Aveiro Institute of Materials, Department of Materials and Ceramic Engineering, University of Aveiro, Portugal
5. KIT/BASF Joint Laboratory BELLA, Karlsruhe, Germany
6. Keyo Univerzity, Yokohama, Japan
7. TU Graz, Graz, Austria

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

0

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. SHOPSKA, Maya – TENCHEV, Krassimir – KADINOV, Georgi – KOLEV, Hristo – FABIÁN, Martin – ALEKSIEVA, Katarina. Heterogeneity of adsorption and reaction sites on the surface of (10%Co + 0.5%Pd)/TiO₂ catalysts during CO hydrogenation. In Reaction Kinetics, Mechanism and Catalysis, 2024, vol. 137, p. 2147-2171 (2023: 1.7 - IF)
2. ŽUKALOVÁ, Markéta - FABIÁN, Martin - PORODKO, Olena - VINARČÍKOVÁ, Monika - PITŇA LÁSKOVÁ, Barbora - KAVAN, Ladislav. High-entropy oxychloride increasing the stability of Li-sulfur batteries. In RSC Advances, 2023, vol. 13, art. no. 17008. (2022: 3.9 – IF)
3. FABIÁN, Martin - ARIAS-SERRANO, Blanca I. - BRIANČIN, Jaroslav - YAREMCHENKO, Aleksey A. Mechanochemical synthesis and electrical conductivity of undoped and calcium-substituted GdAlO₃ perovskites. In Journal of Alloys and Compounds, 2023, no. 965, p.171374. (2022: 6.2 – IF)
4. DUTKOVÁ, Erika - SAYAGUES, M.J. - FABIÁN, Martin - BALÁŽ, Matej - KOVÁČ, Jaroslav - KOVÁČ, Jaroslav Jr. - STAHOŘSKÝ, Martin - ACHIMOVIČOVÁ, Marcela -

- LUKÁČOVÁ BUJŇÁKOVÁ, Zdenka. Nanocrystalline Skinnerite (Cu_3SbS_3) Prepared by High-Energy Milling in a Laboratory and an Industrial Mill and Its Optical and Optoelectrical Properties. In *Molecules*, 2023, vol. 28, no. 1, p. 326. (2022: 4.6 – IF)
5. VALÍČEK, Ján – HARNIČÁROVÁ, Marta – KUŠNEROVÁ, Milena – PALKOVÁ, Zuzana – KOPAL, Ivan – BORZAN, Cristina – CZÁN, Andrej – MIKUŠ, Rastislav – KADNÁR, Milan-DUER, Stanislaw – ŠEPELÁK, Vladimír. Stress-strain parameter prediction method for AWW technology from surface topography. In *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2023, vol. 127, no. 5-6, p. 2617 (2022: 3.87 – IF)
6. ŠAFÁŘ, Marek – VALÍČEK, Ján – HARNIČÁROVÁ, Marta – ŠAJGALÍK, Michal – TOZAN, Hakan – KUŠNEROVÁ, Milena – DRBÚL, Mário – KADNÁR, Milan – CZÁN, Andrej. Proposal for the identification of residual stresses after turning and hardening of bearing steel. In *Frontiers in Materials*, 2023, vol. 102023, art.no. 1238816 (2022: 2.99 – IF)
7. TÓTHOVÁ, Erika - DUVEL, Andre - WITTE, Ralf - BRAND, Richard A - KRUK, R. - SENNA, M. - DA SILVA, Klebson Lucenildo - MENZEL, Dirk - GIRMAN, Vladimír - HEGEDUS, Michal - BALÁŽ, Matej - MAKRESKI, P. - KUBUKI, Shiro - KAŇUCHOVÁ, Mária - VALÍČEK, J. - HAHN, Horst - ŠEPELÁK, Vladimír. A Unique Mechanochemical Redox Reaction Yielding Nanostructured Double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ With an Extraordinarily High Degree of Anti-Site Disorder. In *Frontiers in Chemistry*, 2022, vol. 10, art. no. 846910. (2021: 5.545 - IF)
8. TÓTHOVÁ, Erika - TARASENKO, Róbert - TKÁČ, Vladimír - ORENDÁČ, Martin - BALÁŽ, Matej - SENNA, Mamoru - KUBUKI, Shiro - TAKAHASHI, Masashi - ŠVEC, Peter Jr. - ŠVEC, Peter - GIRMAN, Vladimír. Improved mechanically induced synthesis of nanocrystalline gadolinium oxymolybdate. In *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, vol. 315, art. no. 123500. (2021: 3.656 - IF)
9. HARNIČÁROVÁ, M. - VALÍČEK, J. - KUŠNEROVÁ, M. - KOPAL, Ivan - LUPTÁK, Miloslav - MIKUŠ, R. - PAVELEK, Zdeněk - FABIÁN, Martin - ŠEPELÁK, Vladimír. Structural and Mechanical Changes of AlMgSi0.5 Alloy during Extrusion by ECAP Method. In *Materials*, 2022, vol. 15, art. no. 2020. (2021: 3.748 - IF)
10. SKURIKHINA, Olha - GOMBOTZ, Maria - SENNA, M. - FABIÁN, Martin - BALÁŽ, Matej - DA SILVA, Klebson Lucenildo - ACHIMOVÍČOVÁ, Marcela - WILKENING, Martin - GADERMAIER, Bernhard. Ionic transport in $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. In *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2022, vol. 236, no. 6-8, p. 1077-1088. (2021: 4.315 - IF)
11. DA SILVA, Klebson Lucenildo - TRAUTWEIN SANTIAGO, Rafael - DA SILVA, Rodolfo Bazerra - FABIÁN, Martin - ČIŽMÁR, E. - HOLUB, Marija - SKURIKHINA, Olha - HARNIČÁROVÁ, M. - GIRMAN, Vladimír - MENZEL, Dirk - BECKER, Klaus Dieter - HAHN, Horst - ŠEPELÁK, Vladimír. Suppression of the Cycloidal Spin Arrangement in BiFeO_3 Caused by the Mechanically Induced Structural Distortion and Its Effect on Magnetism. In *Frontiers in Materials*, 2021, vol. 8, art.no. 717185. (2020: 3.515 - IF)
12. DARIN, Gaspar - IMAKUMA, Kengo - SANTIAGO, R.T. - DA SILVA, Klebson Lucenildo - COTICA, Luiz F. - FABIÁN, Martin - VALÍČEK, J. - HAHN, Horst - ŠEPELÁK, Vladimír. Disordered $\text{Gd}_6\text{UO}_{12-\delta}$ with the cation antisite defects prepared by a combined mechanochemical-thermal method. In *Journal of Nuclear Materials*, 2021, vol. 549, art. no. 152895. (2020: 2.936 - IF)
13. DUTKOVÁ, Erika - SAYAGUÉS, Mária Jesús - FABIÁN, Martin - KOVÁČ, Jaroslav - KOVÁČ, Jaroslav Jr. - BALÁŽ, Matej - STAHOŘSKÝ, Martin. Mechanochemical synthesis of ternary chalcogenide chalcostibite CuSbS_2 and its characterization. In *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*, 2021, vol. 32, no. 18, p. 22898-22909. (2020: 2.478 - IF)
14. DUTKOVÁ, Erika - SAYAGUÉS, Mária Jesús - FABIÁN, Martin - BALÁŽ, Matej - ACHIMOVÍČOVÁ, Marcela. Mechanochemically synthesized ternary chalcogenide Cu_3SbS_4 powders in a laboratory and an industrial mill. In *Materials Letters*, 2021, vol. 291, p. 129566. (2020: 3.423 - IF)
15. FABIÁN, Martin - MENZEL, Dirk - YERMAKOV, A.Ye. - KOLEV, Hristo - KAŇUCHOVÁ, Mária - SHI, Jianmin - KOVÁČ, Jaroslav Jr. - KOSTOVA, Nina G. - DA SILVA, Klebson Lucenildo - SENNA, M. - HARNIČÁROVÁ, M. - VALÍČEK, J. - HAHN, Horst - ŠEPELÁK, Vladimír. Nanostructure and magnetic anomaly of mechanosynthesized $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x \leq 0.3$) solid solutions. In *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2021, vol. 148, art. no. 109673. (2020: 3.995 - IF)
16. KOSTOVA, Nina G. - FABIÁN, Martin - BRIANČIN, Jaroslav - BALÁŽ, Matej - FICERIOVÁ, Jana - ELIYAS, Alexander. Improved visible-light activity for

oxidative discoloration of methyl orange by TiO₂/thiourea photocatalyst prepared via ball-milling/low thermal treatment. In Bulletin of Materials Science, 2021, vol. 44, art. no. 228. ((2020: 1.783 - IF))

17. PORODKO, Olena - FABIÁN, Martin - KOLEV, Hristo - LISNICHUK, Maksym - ZUKALOVÁ, Markéta - VINARČIKOVÁ, Monika - GIRMAN, Vladimír - DA SILVA, Klebson Lucenildo - ŠEPELÁK, Vladimír. A novel high entropy spinel-type aluminate MAI₂O₄ (M = Zn, Mg, Cu, Co) and its lithiated oxyfluoride and oxychloride derivatives prepared by one-step mechanosynthesis. In Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2022, vol. 236, no. 6-8, p. 713-726. (2020: 4.315 - IF)

18. ŠEPELÁK, Vladimír - DA SILVA, Klebson Lucenildo - TRAUTWEIN, Rafael Santiago - BECKER, Klaus Dieter - HAHN, Horst. Unusual cation coordination in nanostructured mullites. In Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2022, vol. 236, no. 6-8, p. 697-712. (2020: 4.315 - IF)

19. ŠEPELÁK, Vladimír - FABIÁN, Martin - Heitjans, Paul. Book: "SPINEL MATERIALS" , Chapter: "High-Resolution MAS NMR Studies of the Local Structure of Nanostructured Spinel Prepared by Mechanochemical Routes". ELSEVIER 2024 (ISBN: 9780443155871).

Uplatnenie výsledkov projektu

Výsledky projektu podávajú viacero podnetov pre výskum a vývoj nových materiálov s možným širokým uplatnením v technickej praxi.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Výsledky riešenia projektu sú v súlade s jeho stanovenými cieľmi. Preukázalo sa, že nekonvenčnou mechanochemickou syntézou alebo kombináciou mechanickej aktivácie a kalcinácie pri nízkych teplotách možno pripraviť viacero typov oxidov (čiastočne sulfidov). V tomto smere bolo pripravených viacero dopovaných (TiO₂) ako aj viacero typov komplexných oxidov. Preukázali sme vplyv mechanickej aktivácie na fázové premeny v oxidoch (Gd₂O₃). Bol dokázaný vplyv mechanochemickej syntézy na modifikáciu/deformáciu polyédrov v štruktúre feritu bizmutu a následný vplyv na jeho magnetické vlastnosti. Bola preskúmaná možnosť jednostupňovej syntézy dvojitych perovskitov. Bol skúmaný iónový transport v mechanochemicky pripravenom K₂Ti₆O₁₃, dosiahnuté výsledky v tejto oblasti pomohli stanoviť základné teórie pre vzťahy medzi iónovou vodivosťou a štruktúrou v danej triede materiálov. Taktiež boli podrobne študované korelácie medzi mechanickými vlastnosťami a štruktúrou materiálov. Okrem toho, po prvýkrát boli pripravené viaceré typy vysokoentropných oxidov so spinelovou štruktúrou a ich lítom substituovaných oxy-flúoro a oxy-chlóro derivátov. Boli popísané mechanizmy priebehu mechanochemických reakcií, bol objasnený vplyv výberu reaktantov na priebeh mechanochemických reakcií. Vo viacerých prípadoch bola objasnená korelácia medzi funkčnými a fyzikálnymi vlastnosťami pripravených a študovaných látok. Bol objasnený súvis medzi morfológiou/veľkosťou častíc a ich funkčným správaním. Kombináciou difrakčných, mikroskopických a spektroskopických metód sme poukázali na dôležitosť tvorby defektov a substitúcie prvkov pre viaceré funkčné aplikácie. Viaceré pripravené materiály boli študované ako potenciálne katalyzátory. Na základe podrobnejšej štúdie štruktúry pripravených materiálov bol objasnený vplyv štruktúry na magnetizmus vo vybraných látkach. Veľká pozornosť bola venovaná príprave možných komponentov pre Li iónové batérie (anódy) na báze vysokoentropných zlúčenín. Táto trieda zlúčenín predstavuje v súčasnosti veľmi významnú a intenzívne skúmanú skupinu materiálov. Bolo preukázané, že zabudovanie atómov lítia do štruktúry spinel-oxidov spolu s čiastočnou substitúciou aniónov má významný vplyv na štruktúru materiálov na atomárnej úrovni, veľkosť a morfológiu kryštálov ako aj na oxidačno-redukčné procesy prebiehajúce na povrchu nanokryštalických štruktúr. Preukázali sme, že nami navrhnuté a syntetizované materiály majú sľubné magnetické a elektrochemické vlastnosti a otvárajú možnosti pre ďalší, podrobnejší výskum v danej oblasti. Dosiahnuté výsledky boli publikované v 18 zahraničných karentovaných časopisoch, pričom tie boli doteraz citované 30 krát. Výsledky riešenia projektu boli taktiež prezentované na viacerých vedeckých podujatiach formou prednášok a vývesiek. Na riešení projektu sa podieľali aj dvaja PhD študenti (1. obhajoba úspešne prebehla, 2. obhajoba bude s najvyššou pravdepodobnosťou taktiež úspešná). Riešenie úloh projektu poskytlo viacero podnetov pre ďalšie projektové aktivity

zúčastnených strán. Všetky projektové ciele boli v plnom rozsahu úspešne splnené.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The results of the project solution are in accordance with its set goals. It has been shown that several types of oxides (partly sulfides) can be prepared by unconventional mechanochemical synthesis or a combination of mechanical activation and calcination at low temperatures. In this direction, several doped (TiO_2) as well as several types of complex oxides were prepared. We demonstrated the influence of mechanical activation on phase transformations in oxides (Gd_2O_3). The influence of mechanochemical synthesis on the modification/deformation of polyhedra in the structure of bismuth ferrite and the subsequent influence on its magnetic properties was proven. The possibility of a one-step synthesis of double perovskites was explored. Ion transport in mechanochemically prepared $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ was investigated, the results achieved in this area helped establish basic theories for the relationships between ion conductivity and structure in a given class of materials. Correlations between the mechanical properties and the structure of the materials were also studied in detail. In addition, several types of high-entropy oxides with a spinel structure and their lithium-substituted oxy-fluoro and oxy-chloro derivatives were prepared for the first time. The mechanisms of the course of mechanochemical reactions were described, the influence of the choice of reactants on the course of mechanochemical reactions was clarified. In several cases, the correlation between the functional and physical properties of the prepared and studied substances was clarified. The relationship between the morphology/size of the particles and their functional behavior was clarified. By combining diffraction, microscopic and spectroscopic methods, we pointed out the importance of defect formation and element substitution for several functional applications. Several prepared materials have been studied as potential catalysts. Based on a more detailed study of the structure of the prepared materials, the influence of the structure on magnetism in selected substances was clarified. Much attention was paid to the preparation of possible components for Li-ion batteries (anodes) based on high-entropy compounds. This class of compounds currently represents a very important and intensively researched group of materials. It has been demonstrated that the incorporation of lithium atoms into the structure of spinel oxides together with the partial substitution of anions has a significant effect on the structure of materials at the atomic level, the size and morphology of crystallites, as well as on the oxidation-reduction processes taking place on the surface of nanocrystalline structures. We have demonstrated that the materials designed and synthesized by us have promising magnetic and electrochemical properties and open up possibilities for further, more detailed research in the given area. The achieved results were published in 18 foreign peer-reviewed journals, while they have been cited 30 times so far. The results of the project were also presented at several scientific events in the form of lectures and posters. Two PhD students also participated in the implementation of the project (the 1st defense was successful, the 2nd defense will most likely be successful as well). Solving the tasks of the project provided several incentives for further project activities of the participating parties. All project objectives were successfully fulfilled.