

СТАНОВИЩЕ

от доц. д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ в област на висше образование - 4. Природни науки, математика и информатика професионално направление - 4.2. Химически науки (Неорганична химия)

Автор: Мартин Петров Цветков

Тема: „СМЕСЕНИ ОКСИДИ ОТ ТИПА MFe_2O_4 ($M=Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$) – СИНТЕЗ, ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ, КАТАЛИТИЧНИ СВОЙСТВА“

Научен ръководител: проф. д-р Мария Миланова, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултета по химия и фармация, Катедра Обща и неорганична химия

1. Общо представяне на процедурата и докторанта

Със заповед № Р38-454. от 30. 06. 2016 .г. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски“, съм определена за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „СМЕСЕНИ ОКСИДИ ОТ ТИПА MFe_2O_4 ($M=Zn(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$) – СИНТЕЗ, ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ, КАТАЛИТИЧНИ СВОЙСТВА“ за придобиване на образователната и научна степен ‘доктор’ в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки, (Неорганична химия). Автор на дисертационния труд е **Мартин Петров Цветков** – докторант в редовна форма на обучение към катедра „Обща и неорганична химия“.

Представеният от докторанта комплект материали на хартиен носител е в съответствие с ЗРАСРБ и препоръките за критериите при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за професионално направление „Химически науки“.

2.Кратки биографични данни за докторанта

Мартин Петров Цветков завършва висшето си образование през 2011 г. в СУ „Св. Климент Охридски“, специалност „Ядрена химия“, с образователната степен Магистър. След успешно положен кандидат докторантски изпит, Мартин Цветков е зачислена като редовен докторант по специалност Неорганична химия към катедра „Обща и неорганична химия“.

Личните умения на докторанта включват работа със съвременни компютърни програми и добро писмено и говоримо владение на английски език (C1/2). По време на докторантурата си, Мартин Цветков повишава квалификацията си посредством обучение в три международни школи в рамките на COST акции, а също така и посредством участието си в проект BG051PO001-3.3.06-0038 "Изграждане и развитие на научен потенциал в областта на материалознанието, вкл. създаване на нови материали" в рамките на ОП "Развитие на човешките ресурси".

3. Актуалност на тематиката

Дисертационният труд на **Мартин Цветков** е насочен към два от най-актуалните и сериозни проблеми на съвременното, а именно получаването на водород, като екологично чисто гориво, посредством разграждане на метанол до CO и H₂ и очистване на води от различни замърсители, посредством фотокатализ. Освен, че е в едно от най-модерните направления на катализа-екологичният катализ, докторантът се е насочил към търсенето на иновативни каталитични материали. Изследванията са фокусирани върху модифициране на ферити с различни йони, включително лантаноидни, като целта е създаване на материали с подобрени каталитични свойства. Феритите, съчетаващи фотокаталитични и магнитни свойства биха били перспективни материали за фотокаталитично очистване на води, поради факта, че лесно могат да се отстранят след края на процеса.

4. Познаване на проблема

Уводът дава кратка, но съдържателна картина за синтеза на феритите чрез различни методи с цел постигане на определена структура и състав и използването им като катализатори и фотокатализатори. Показана е актуалността на проведените изследвания и ясно са обосновани насоките на изследването. В литературния обзор е направен подробен анализ на състоянието на изследванията по отношение на структура и свойства на шпинелите, методите за синтез на смесени бинерни и тройни оксиди с шпинелна структура, каталитични и

фотокаталитични процеси с участието на ферити, модифициране на шпинели с лантаноидни йони. Оформянето на литературния обзор показва умението на докторанта да борави с научна литература и да прави критична преценка на съществуващите данни.

5. Методика на изследването

Въз основа на направения задълбочен анализ на литературата и предишния опит на катедрата, е формулирана целта на дисертацията: изследване на активността на бинерни и тройни смесено-метални оксиди с шпинелна структура, немодифицирани и модифицирани с лантаноидни йони при фотокаталитично разграждане на органично багрило и за превръщане на метанол. За реализиране на основната цел са дефинирани няколко конкретни задачи:

1. Получаване и охарактеризиране на оксиди с шпинелна структура по няколко метода;
2. Модифициране на ферити с лантаноидни йони;
3. Охарактеризиране на получените смесено-метални оксиди по отношение на фазов състав, структура, морфология;
4. Изследване на каталитичната и фотокаталитична активност в екологично важни моделни реакции.

За синтез на катализаторните образци, докторантът се е насочил към използване на няколко метода: метод на Печини, зол-гел метод и съчетаване на твърдофазов синтез и механоактивация. Получените нови материали са охарактеризирани със съвременни и модерни физикохимични методи (рентгенофазов анализ, ТЕМ, СЕМ, Мьосбауерова спектроскопия, Раманова спектроскопия, UV - Vis спектроскопия, Инфрачервена спектроскопия, определяне на специфичната повърхност), като по този начин е получена задълбочена информация за обемните и повърхностните свойства на оксидните материали. Каталитичните изпитания включват две тестови реакции. Подробно са докладвани параметрите на провеждане на каталитичните тестове. В експерименталната част подробно са описани както използваните методи и условията на синтез на изследваните катализатори, така и физико-химичните методи на охарактеризиране. Подбраните методи на синтез, охарактеризиране и каталитични изпитания позволяват постигането на поставените цели и получаването на оригинални научни резултати.

6. Характеристика и оценка на дисертационния труд и приносите

Резултатите са оформени в три логично свързани глави, следвайки поставените задачи. След синтеза, смесенометалните оксиди са детайлно охарактеризирани с редица съвременни физико-химични методи. Синтезираните материали са изследвани в реакцията на разграждане на метанол до водород и разграждане на малахитово зелено в разтвори под действието на ултравиолетова светлина. Феритите, проявили висока фотокаталитична активност (NiFe_2O_4 и $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), са модифицирани с лантаноидни йони (Eu^{3+} и Tb^{3+}) и е изследвана фотокаталитичната им активност спрямо същото багрило при облъчване с ултравиолетова и видима светлина. Направен е опит за оценка на възможността за вграждането на лантаноидните йони Eu^{3+} и Tb^{3+} в шпинелната структура на ферити и влиянието върху свойствата им.

Дисертационният труд има приноси от теоретичен и научно-практичен характер. Като основни приноси могат да се посочат следните:

Модифицирането на NiFe_2O_4 и $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ферити с йони на Eu^{3+} и Tb^{3+} повишава активност в реакцията на фотокаталитично разграждане на малахитово зелено под действие на видима светлина. Не е потвърдено вграждането на лантаноидни йони в шпинелната структура. Предположено е, че лантаноидните йони може би образуват отделни фази на повърхността, които са неразличими чрез рентгенофазов анализ, поради малкото им съдържание и ниска степен на кристалност. В случая, когато тербий е използван като модификатор, се допуска, че вероятно повърхностни процеси са решаващи за фотокаталитичната активност на модифицираните ферити т.е. процеси, при които тербий може да затруднява рекомбинацията на електрони/дупки и да участва чрез променливото си окислително състояние $\text{Tb(III)} - \text{Tb(IV)}$.

За първи път е показана фотокаталитичната активност и е определена скоростната константа на еднофазна шпинелна структура със състав $\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в реакцията на разграждане на малахитово зелено под действие на УВ светлина.

Освен чисто научен принос, представените в дисертацията изследвания имат и научно-приложен характер - насочени са към един реален проблем- очистване на отпадни води от органични замърсявания.

7. Преценка на публикациите и личния принос на докторанта

Общият брой публикации с участие на докторанта е 11. Материали, включващи изследвания, представени в дисертацията, са публикувани в 2 статии, като едната е в списание с импакт фактор (Chemical Physics, IF=1.758). Общият брой цитати върху всички публикации е 14. По темата на дисертацията са представени 3 устни доклада и 7 постерни на национални и международни научни мероприятия. В представените статии и доклади докторантът е първи автор, което явно показва, че неговият принос в разработването на научните изследвания е значителен.

8. Автореферат

Представеният автореферат отразява обективно структурата и съдържанието на дисертационния труд.

9. Препоръки за бъдещо използване на дисертационните приноси и резултати

Очевидно, феритите модифицирани с Eu^{3+} и Tb^{3+} , притежават обещаващи фотокаталитични свойства за разграждане на малахитово зелено под действие на видима светлина. Бих си позволила до препоръчам в бъдеще да продължи изследването на този вид системи с цел оптимизиране на състава и получаване на информация относно вграждането на лантаноидни йони в шпинелна структура

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд съдържа оригинални научни и научно-приложни резултати и отговаря на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и препоръките за критериите при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности за професионално направление „Химически науки” в СУ „Св. Климент Охридски“. Това ми дава основание да оценя **ПОЛОЖИТЕЛНО** и високо дисертационния труд.

Позволявам си да предложа на почитаемото Научно жури също да гласува положително и да присъди на **Мартин Петров Цветков** образователната и научна степен **“доктор”** по научната специалност „Неорганична химия“.

10. 08. 2016. г.

Изготвил становището: доц. д-р С. Тодорова

.....