

Рецензия

върху Дисертационен труд на тема: “Изследване на влиянието на лантаноидните йони върху някои физични свойства на волфрамати от типа MW_2O_8 ($M=Zr, Hf$)” за присъждане на образователната и научна степен "доктор", професионално направление 4.2 Химически науки (Неорганична химия).

Докторант: Мартин Кръстев Недялков, Факултет по химия и фармация, СУ

Научни ръководители: проф. д-р Мария Миланова и доц. д-р Мартин Цветков

Рецензент: доц. д-р Йоана Захариева, Факултет по химия и фармация, СУ

Представеният Дисертационен труд е изработен в рамките на редовна докторантура в периода 2018-2021 г. в катедра “Неорганична химия” към Факултета по химия и фармация на СУ "Св. Климент Охридски". Докторантът Мартин Недялков е завършил бакалавърска степен в спец. ”Химия“ с направление „Неорганична химия“ и „Учител по химия и опазване на околната среда“ през 2016 г. и магистратура "Инженерна химия и съвременни материали" през 2018 г. След полагане на изпит по специалността е водил упражнения по Обща и неорганична химия на студенти от Факултета по химия и фармация. Ръководителите на докторанта са дългогодишни изследователи и специалисти в областта на неорганичния синтез и химията на редкоземните елементи.

Дисертационният труд е написан върху 75 страници, като е илюстриран с 41 фигури и 4 таблици. Литературната справка съдържа 78 източника, обхващащи годините 1959-2019, което показва задълбоченост в теоретичната подготовка на докторанта. Резултатите от извършените изследвания са представени в **две публикации** в списания с импакт фактор

и са докладвани като постерни съобщения или устни доклади на **четири конференции**, две от които международни. Забелязан е един цитат на публикацията, свързана с модифициране на метода, използван за получаване на еднофазни волфраматите. Тези наукометрични показатели напълно покриват критериите при придобиване на образователната и научна степен „доктор“ в СУ, направление 4.2 Химически науки.

В увода на дисертационния труд накратко е представена значимостта на материали, чийто коефициент на температурно разширение може да бъде контролиран и тяхното приложение в практиката.

Литературният обзор обхваща 28 страници. В него подробно са разгледани въпросите, касаещи структурата на волфраматите, полиморфните модификации на циркониевия и хафниевия волфрамат, условията, при които се извършват фазовите преходи в различните форми, методите за синтез и предимствата на избрания в изследването такъв – хидротермалният метод. Цитирани са стойностите на коефициента на температурно разширение за съответните стойности на температурата и налягането при фазовите преходи между полиморфните форми на избраните волфраматите. Посочени са начините, чрез които могат да бъдат получени композити с контролиран коефициент на температурно разширение, както и използваният в изследването метод – а именно модифициране на вече съществуващи материали с лантаноидни йони.

Разгледано е влиянието на използваните до този момент заместители върху кристалната структура на циркониевия и хафниевия волфрамат и е дадена обосновка за избора на използваните в изследването лантаноидни йони.

Литературният обзор е задълбочен и направените изводи са логични. Може да се направи заключението, че докторантът е изпълнил образователната част от своята докторантура.

Изводите от литературната справка водят до ясно формулираната във втори раздел **цел** на Дисертационния труд, а именно „Да се установят измененията в структурата и някои физични свойства на циркониевия и хафниевия волфрамат, в резултат на модифицирането им с лантаноидни йони“.

Задачите, които трябва да бъдат решени за достигането на тази цел, са поставени конкретно и точно:

1. Синтез на прахови образци от ZrW_2O_8 и HfW_2O_8 , чисти и модифицирани с лантаноидни йони ($Ln = Eu, Tb, Tm, Lu$) чрез хидротермален метод.
2. Охарактеризиране на получените проби чрез набор от физикохимични методи, сред които високотемпературна прахова рентгенова дифракция, Раманова спектроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, сканираща електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия, УВ/Вис абсорбционна спектроскопия.
3. Определяне на коефициентите на термично разширение и температурата на фазовия преход чрез високотемпературна прахова рентгенова дифракция.

Изводите, направени въз основа на литературния обзор, показват значимостта и актуалността на настоящето изследване.

В **Екперименталната част** са описани използваните реактиви и синтетична процедура и използваните методи за охарактеризиране на пробите.

Методът за синтез е описан подробно и са отбелязани променените условия при получаване на образците, свързани с повишаване на температурата, довела до съкращаване на времето на процедурата с 40% и получаване на еднофазен продукт.

Методите за охарактеризиране на пробите са описани кратко, като е акцентирано върху приложението на метода на Ритвелд за изчисляване на коефициента на температурно разширение за всяка една от пробите. Сложността на метода и неговото използване от докторанта показва задълбоченост на познанията в областта на рентгеновата дифрактометрия.

В главата „**Резултати и обсъждане**“ чрез логично интерпретиране на данните от изследванията е доказано получаването на фазовоеднородни образци. Показано е влиянието на Eu^{3+} върху температурата, при която се извършва фазовият преход между двете полиморфни форми на циркониевия волфрамат и е предложена хипотеза, защо не се наблюдава такова влияние при модифициране с Tb^{3+} .

Подбраните концентрации на използвания лантаноиден йон са в съответствие с данни от литературния обзор, показващ получаване на твърди разтвори при вариране на концентрацията на лантаноидният йон до молна част 5%. Чрез изчисляване на енергията на забранената зона за пробите на базата на циркониев волфрамат е установено, че промяната на концентрацията на Eu^{3+} в малък интервал не влияе върху нейната стойност, но увеличаване на количеството му води до нейното разширяване.

Получаването на модифициран с лантаноидни йодни хафниев волфрамат със същите съдържания на лантаноиден йон е затруднено, поради ограничената разтворимост на лантаноидния йон и следователно невъзможността да се

получат твърди разтвори със сходен на модифицирания циркониев волфрамат състав. Чрез рентгенова прахова дифракция е доказана фазовата еднородност на пробите. Внимателният анализ на Рамановите спектри логично доказва присъствието на лантаноидния йон в кристалната структура на хафниеви волфрамат.

Чрез изчисляване на забранената зона на пробите е показано, че модифицирането на хафниев волфрамат с Ln^{3+} ($Ln=Eu, Tm, Lu$) почти не влияе върху нейната стойност.

Само по себе си, това изследване на модифицирани образци от хафниев волфрамат е изключително полезно от гледна точка на получаване на знания върху тяхната кристална структура, липсващи до този момент в литературата.

Анализът на тази глава показва, че докторанта в значителна степен е усвоил уменията да извежда логични заключения от данните, получени при използване на различни методи за анализ.

В глава „**Изводи и заключения**“ са изредени накратко проведените изследвания и е отбелязан начинът, по който се променя коефициентът на температурно разширение при различните полиморфни форми на циркониеви и хафниеви волфрамат, когато са модифицирани с Ln^{3+} ($Ln=Eu, Tb, Tm, Lu$).

Представеният **автореферат** напълно отговаря на изискванията и представя ясно и точно съдържанието на дисертационния труд.

Дисертацията е оформена грижливо. Използваният научен език е достатъчно точен и ясен. Оценявам високо постигнатите резултати. Зададените въпроси и забележки не засягат същността на изследването.

Към докторанта имам следните **въпроси и забележки**:

1. Изложението би се обогатило, ако се сравнят основните характеристики на пробите, получени по цитирания в литературата метод и модифицираният от докторанта метод на синтез.

2. Струва ми се, че би било добре да има отделна глава „Приноси“, в която по-конкретно да се представят новостите в работата и да се очертае значимостта на получените резултати както по отношение на кристалните структури на синтезираните образци, така и по отношение на следващи изследвания за получаване на композити с контролиран коефициент на термично разширение.

3. Правени ли са опити да се потвърди присъствието на лантаноидния йон чрез флуоресцентна спектроскопия - действително съдържанията на тулия и лютеция са ниски, но за тербия и европия са достатъчни и ако не се регистрират - каква е възможната причина?

4. Бихте ли могли да посочите пример за система (композит), при която използването на модифицираните волфрамати би подобрило качествата ѝ в сравнение с използването на немодифицирани такива.

Заклучение

Работено е прецизно в съвременна и перспективна научна област. Получени са нови и интересни опитни резултати. Като цяло може да се заключи, че докторантът се е оформил като изграден специалист в областта на неорганичната химия.

Въз основа на казаното дотук считам, че Мартин Кръстев Недялков се е справил успешно с поставената му задача. Представеният труд отговаря напълно на всички законови изисквания по отношение на образователната и научно-изследователска част.

Препоръчвам на уважаемите членове на научното жури на Мартин Кръстев Недялков да се присъди образователната и научна степен „доктор“ в направление 4.2. Химически науки.

София

02.05.2023 г.

Изготвил рецензията:

/доц. д-р Йоана Захариева/