

## СТАНОВИЩЕ

на проф. дхн **Димитър Стефанов Тодоровски**, пенсионер, бивш професор във Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ (определен за член на Научно жури със заповед на Г-н Ректора №РД-38-88/16.2.2023 г.)

Относно: **дисертация**, представена от **маг.-хим. Мартин Кръстев Недялков** „Изследване на влиянието на лантаноидни йони върху някои физични свойства на волфраматите от типа  $MW_2O_8$  ( $M = Zr, Hf$ )“ за получаване на **образователната и научна степен „Доктор“** по Професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

### 1. Кратко представяне на кандидата и на представените материали

*Образование.* Г-н Мартин Недялков е получил бакалавърска степен по „Химия и Учител по химия и опазване на околната среда“ (2016 г.) и магистърска степен по „Инженерна химия и съвременни материали“ (2018 г.) във Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“. През периода юли 2018 – януари 2022 г. е бил докторант в Катедра Неорганична химия на Софийския университет с научни ръководители проф. д-р Мария Миланова и доц. д-р Мартин Цветков.

*Трудов стаж.* От 2018 г. г-н Недялков работи като демонстратор в интерактивен научен център.

*Публикационна активност.* Г-н Недялков е съавтор на три статии (две от които са включени в дисертацията) и на 4 доклада на научни форуми. Забелязани са три цитата на неговите публикации, един от които на работа, включена в дисертацията.

*Проектна дейност.* Г-н Недялков е бил член на колективите, работили по два проекта, финансирани от ФНИ и на три вътрешни проекта на Софийския университет. Три от проектите са директно или косвено свързани с дисертацията му, а другите два са в областта на фотокатализа.

*Представени документи.* Представените документи отговарят на изискванията на чл. 67(5) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Климент Охридски“.

**Дисертацията** съдържа 75 страници, 42 фигури и 4 таблици.

**Авторефератът** съдържа 37 страници, 21 фигури и 4 таблици и достатъчно пълно и коректно представя основните експериментални резултати и научни хипотези от дисертационната работа. Малка част от §III.5.2 е пропусната във варианта на английски език.

### 2. Оценка на дисертационната работа

**Целта на дисертационната работа** е формулирана в заглавието ѝ - да се установи влиянието на модифицирането с лантаноиди върху структурата и някои физични свойства на определен тип циркониев и хафниеви волфраматите.

$MW_2O_8$  и техни твърди разтвори от типа  $M_{1-x}Ln_xW_2O_{8-x/2}$  (където  $M = Zr, Hf$ ;  $Ln =$ лантаноид) са получени по хидротермален метод, изследвани са високотемпературните им рентгенови дифрактограми, морфологията, Рамановите, ИЧ- и УВ/Вис спектри и са дискутирани получените резултати.

#### 2.1. Някои съществени характеристики на дисертационната работа

- Избран е интересен обект на изследване -  $ZrW_2O_8$  и  $HfW_2O_8$  с техните отрицателни коефициенти на термично разширение биха могли да играят ролята на

компенсатори на термичното разширение и могат да се разглеждат като приложими при създаването на композити с контролирано термично разширение. Нещо повече, както е показано в дисертацията, въвеждането на Ln в структурата на изследваните волфрамати позволява регулиране на термичното им разширение. Може да се предположи, че при прилагане на предложения подход би могло да бъде получен набор от материали с контролиран коефициент на термично разширение.

- Направен е подходящ подбор на модифициращите Ln-йони с оглед на съотношението на техните йонни радиуси с тези на матричните елементи Zr и Hf.

- Приложен е значителен набор от адекватни физични методи за изследване, вкл. *in situ* високотемпературна рентгенова дифракция (комбинирана с прилагане на метода на Rietveld за изчисление на параметрите на елементарната клетка).

- Както от литературния обзор (построен върху 78 източника, 51 от които публикувани след 2000 г.), така и от дискуссионните части на статиите и на дисертационната работа, се вижда добро познаване на литературата по тематиката. Считаю, че в иначе обширния обзор биха могли да се отразят малко по-подробно резултатите от изследванията на модифицирани с Ln волфрамати.

- Проведените изследвания и получените резултати са представени ясно и компетентно.

- Експерименталните резултати са обсъдени внимателно и критично, като се разглежда взаимно свързаното влияние на редица фактори.

## 2.2. Основни резултати и научни приноси

**Получените резултати** показват значимостта и конкретното *влияние на:*

(i) температурата (25-250 °C), (ii) природата на матричния метал (M=Zr, Hf), (iii) природата на Ln-йони, включени в решетката (Eu, Tb, Tm, Lu), (iv) количеството на тези Ln (молна част 0,01-0,15 в различните експерименти в зависимост от природата на M и Ln)

*върху:* (i) морфологията, (ii) кристалната структура (параметри на елементарната клетка, температура на фазовия преход, степен на порядък на WO<sub>4</sub>-тетраедрите), (iii) някои спектрални свойства, (iv) коефициента на термично разширение, (v) енергията на забранената зона

*на:* чисти MW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и техните твърди разтвори от типа M<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>W<sub>2</sub>O<sub>8-x/2</sub>,

*получени чрез:* високотемпературна рентгенова дифракция, ИЧ, Раманов и УВ/Вис спектрален анализи, СЕМ, ТЕМ.

**Основните постижения/новости са в областта на:**

1. **Синтеза.** Предложени са някои промени на условията на провеждане на използвания литературен хидротермален метод, целящи неговото усъвършенстване. Промените могат да бъдат определени като развитие на know how-to на прилагания метод. Предложеният вариант е използван (и цитиран в международно списание) от други български автори.

2. **Кристалната структура.**

(i) На основата на литературни данни е решена кристалната структура на модификацията β-HfW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и е станало възможно разшифроването на структурите на HfW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, дотиран с Eu/Tm/Lu.

(ii) Чрез проследяване на промените на интензитета на рефлексите (110) и (310) във високотемпературните дифрактограми е определена температурата на фазов преход на твърдия разтвор HfW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – Eu/Lu.

(iii) Показано е, че параметърът на елементарната клетка на чистите и дотираните с Ln волфрамати намалява с повишаване на температурата, което се свързва с техния отрицателен коефициент на термично разширение.

- (iv) ТЕМ показва висок порядък на кристалност и добре дефинирани междуплоскостни разстояния при Hf/Ln-волфраматите. По-големият йонен радиус на  $\text{Eu}^{3+}$  (в сравнение с този на  $\text{Lu}^{3+}$ ) причинява нарастване на междуплоскостното разстояние.
- (v) Установена е горната гранична стойност (молна част 0,07) на съдържание на Ln в  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ , при което се получава фазово-хомогенен твърд разтвор.
- (vi) Направено е обосновано предположение, че рекристализация на продукта, протичаща по време на измерването, води до преподреждане на тетраедъра  $\text{WO}_4$  и би могла да е причина за установените по-високи (в сравнение с литературни данни) температури на фазов преход при чистия и дотирания с  $\text{Eu ZrW}_2\text{O}_8$ .
3. *Коефициента на термично разширение.* Установено е различие в поведението на съединенията на Zr и Hf: докато коефициентите на термично разширение на техните нискотемпературни форми са много близки, тези на  $\beta$ -формите се различават значително. Разгледана е възможната роля на редица фактори (отношението на атомните маси на Zr и Hf; дължината на връзките M-O; свободния обем на кристалната решетка) за обяснение на наблюдавания ефект.
4. *Влиянието на природата и количеството на внесените Ln (Eu, Tb, Tm, Lu), върху структурата и някои свойства на Zr/Hf-волфрамати.*
- (i) Установени са разлики във влиянието на Ln върху параметъра на кристалната решетка в зависимост от природата на основния метал - присъствието на Eu/Tb намалява параметъра на съединението на Zr, но се наблюдава слабо нарастване при дотирания  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ .
- (ii) За първи път е проведено модифициране на  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  с Tb и е изследван полученият твърд разтвор. Присъствието на  $\text{Eu}^{3+}$  води до нарастване на температурата на фазовия преход, но внесенят  $\text{Tb}^{3+}$  няма такъв ефект. Предложена е интересна хипотеза (нуждаеща се от по-нататъшна проверка) за обяснение на липсата на ефект на Tb – частично окисление на  $\text{Tb}^{3+}$  до  $\text{Tb}^{4+}$  по време на синтеза и, съответно, в по-голяма степен заместване на  $\text{Zr}^{4+}$  с по-близкия по йонен радиус  $\text{Tb}^{4+}$ .
- (iii) Установено е намаление на абсолютната стойност на отрицателния коефициент на термично разширение за  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазите на  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Показано е, че поведението на дотирания  $\text{HfW}_2\text{O}_8$  е по-сложно. Споменатият по-горе ефект се наблюдава при  $\beta$ -модификацията и при дотиранията с Eu  $\alpha$ -форма, но не и когато последната е дотирана с Tm или Lu. При интерпретацията, този факт, както и други особености на ефекта на Lu, са свързани и с различната разтворимост на различните Ln в кристалната решетка поради разлика в йонните радиуси.
- (iv) При твърдия разтвор  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ -Eu е наблюдавано монотонно разширяване на забранената зона с нарастване на съдържанието на  $\text{Eu}^{3+}$  (молна част 0,01-0,05), вероятно поради намаление на средния размер на кристалитите, дължащо се на присъствието на Eu. Същият ефект е наблюдаван при  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ , съдържащ 0,01 молни части  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ . Нарастването на тяхното съдържание до 0,05, обаче, води до по-ниска енергия на забранената зона (за Tm и Lu - дори до стойност, по-ниска от тази на чистия волфрамат).
- (v) Показано е, че присъствието на Ln не променя съществено ИЧ-спектър на  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ .  
Отместването на някои ивици в Рамановите спектри на Hf/Ln-волфрамати и промените в интензитета на други (в сравнение със спектъра на чистото

съединение) са обяснени с частично заместване на  $\text{Hf}^{4+}$  с  $\text{Ln}^{3+}$  в октаедъра  $\text{HfO}_6$ , което последователно предизвиква промяна на дължината на връзките  $\text{Hf-O-W}$ , промени в тетраедъра  $\text{WO}_4$  и, съответно, на валентните трептения на връзките  $\text{W-O-W}$ . При това ефектът зависи от йонния радиус на  $\text{Ln}$ .

(vi) Микроскопското изследване показва, че присъствието на  $\text{Ln}^{3+}$  не влияе на морфологията на  $\text{HfW}_2\text{O}_8$ .

По мое мнение **основните научни приноси** в дисертацията са:

1. Показана е възможността за контрол/регулиране на отрицателния термичен коефициент на разширение на волфраматите на  $\text{Zr}$  и  $\text{Hf}$  чрез модифицирането им с  $\text{Ln}$ .

2. Представените резултати и хипотези обогатяват познанията относно влиянието на модифицирането с лантаноиди върху кристалната структура, температурата на фазовите преходи, коефициента на термично разширение и ширината на забранената зона на волфраматите от типа  $(\text{Zr/Hf})_{1-x}\text{Ln}_x\text{W}_2\text{O}_{8-x/2}$ , показвайки определящата роля на съотношението на йонните радиуси и атомните маси на  $\text{Zr/Hf}$  и лантаноидите.

### 3. Публикации. Лични впечатления

Основните резултати от дисертационната работа са представени в две статии, публикувани в *Vulg. Chem. Commun.* (SJР за 2018 0,137; Q4 според кварталната система за оценка на научните списания) и *Crystals* (IF за 2022 2,670; Q2) и са докладвани на 4 научни форума, вкл. два постера на международен и национален (с международно участие) форуми и два устни доклада на конференции предимно за млади учени.

Нямам лични впечатления за работата на докторанта. Г-н Недялков е първи автор във всички доклади на конференции и втори автор в статиите. Негови съавтори, освен научните му ръководители, са студентка в една от работите и специалист по Раманова спектроскопия в другата.

### Заклучение

Г-н Недялков отговаря на националните изисквания и на препоръките на Факултета по химия и фармация за получаване на образователната и научна степен „доктор”. Съдейки по представената дисертационна работа, по време на докторантурата той е навлязъл в химията на волфраматите, химията на твърдото тяло (по-специално в кристалохимията), в някои физични методи за анализ, т.е. образователните цели на докторантурата са изпълнени. Проведеното изследване има фундаментален характер и обогатява знанията по химия на волфраматите и техните твърди разтвори с лантаноиди и показва възможността за контролиране на отрицателния коефициент на термично разширение на волфраматите на циркония и хафния посредством модифицирането им с лантаноиди.

Имайки пред вид горното, препоръчвам на Научното жури да присъди на маг.-хим. **Мартин Кръстев Недялков образователната и научна степен „Доктор”** по Професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

27.4.2023 г.

Д. Тодоровски