

АВТОРСКА СПРАВКА ЗА ПРИНОСИТЕ НА НАУЧНИТЕ ТРУДОВЕ

на гл. ас. д-р Мартин Петров Цветков, представени за участие в конкурс за „доцент“ по направление 4.2 Химически науки (Неорганична химия)

Общият брой научни публикации, на които съм автор или съавтор, са 23. Цитатите на тези публикации (по Web of Science към 07.2020 г.) са 95 без самоцитатите на всички автори и съответно h-индекс 4.

За участие в конкурса представям **19 публикации**, които не са използвани при придобиване на ОНС „Доктор“. От тях №№1, 11, 15, 18, 19 от списъка с „Публикации представени за конкурса“ са включени в група показатели В „Показатели 3 или 4 – „...публикуван монографичен труд или равностойни публикации в специализирани научни издания в областта на конкурса...“ (общ брой точки 105), а останалите в група показатели Г „Показател 7. Научни публикации“ (общ брой точки 235), с което общият брой точки по двата показателя е 340. Общият брой цитирания на тези публикации е 80 според SCOPUS и Web of Science (с изключени самоцитати за всички автори).

Основните ми научни приноси са в областта на неорганичното материалознание, хетерогенния катализ и кристалофизиката. Изследванията могат да бъдат обединени в следните две направления:

- (1) Синтез, охарактеризиране и (фото)каталитични свойства на оксиди на преходните метали;
- (2) Структурно охарактеризиране на модифицирани с лантаноидни йони материали.

(1) Синтез, охарактеризиране и (фото)каталитични свойства на оксиди на преходните метали

Към това направление се отнасят по-голяма част от научните ми публикации, а именно публикации №№ 1-11, 14, 15, 17-19. Те от своя страна могат, според вида на каталитичната реакция, да се разделят на публикации, разглеждащи фотокаталитичните свойства на преходнометални оксиди и на други каталитични процеси.

Изследвания върху влиянието на гама-облъчването върху търговски продукт TiO₂ Degussa P25 с дози от 8 до 60 kGy (III). Структурното охарактеризиране на материалите след облъчване показва, че тези дози водят до изменения в структурните параметри на материала (параметри на елементарната клетка). Оказва се, че термично по-стабилната полиморфна модификация (рутил) е по-чувствителна към гама облъчването. Чрез изследванията с EPR и XPS спектроскопия в пробите, облъчени с дози над 28kGy, е установено формирането на Ti³⁺, което същевременно води и до образуването на кислородни ваканции в кристалната структура. Фотокаталитичните експерименти показват, че активността и сорбционните способности на материалите нямат монотонна зависимост спрямо приложената доза. Наблюдава се максимум на фотокаталитичната активност при облъчване с 28 kGy като скоростната константа за разграждане на малахитово зелено се повишава с 1,7 и 2,7 пъти при облъчване съответно с UV и слънчева светлина. Основните ми приноси в тази работа са в структурното

охарактеризиране (рентгенова дифракция) и в провеждането на фотокаталитичните експерименти при облъчване със слънчева светлина.

Изследвания върху ефектите на гама-облъчването върху синтезиран от нас TiO_2 чрез процес на киселинно катализирана хидролиза от титанов бутоксид (II2). Установено е, че гама-облъчването води до деформация на елементарната клетка, вероятно дължаща се на радиационно генерирани дефекти в кристалната структура. За разлика от търговския продукт Degussa P25, синтезият от нас TiO_2 притежава по-ниска фотокаталитична и сорбционна активност след облъчване с гама лъчи. Приносите ми в тази работа са в синтезирането на катализаторите, тяхното структурно и фазово охарактеризиране с помощта на рентгенова дифракция и извършване на фотокаталитичните експерименти.

Изследвания върху нанокмозити от $SeO_2-Co_3O_4$ с различно съдържание на Co_3O_4 (5, 10 и 15 масови %) с отложени златни наночастици (3 масови %) (II3). При опити за пълно окисление на бензен е наблюдавана изключително висока активност на катализатора, съдържащ 10% Co_3O_4 , като активността на този катализатор е по-висока от често използвания композит Au/SeO_2 . Най-добрият катализатор от серията (10% $Co_3O_4/SeO_2/Au$) окислява 90% от бензена при сравнително ниска температура (150°C), което го прави подходящ за пречистване на въздух от летливи органични съединения (VOC). Моите приноси към тази публикация са във фазовото охарактеризиране чрез рентгенова дифракция на получените катализатори, както и прилагане на метод на Ритвелд за извличане на структурна и микроструктурна информация от тях.

Серия от катализатори на основата на магнетит отложен върху активен въглен и тяхната каталитична активност във фото-Фентон процес за разграждане на метиленово синьо във водни разтвори (II4). Магнетитните частици са отложени върху два различни вида активен въглен: единият приготвен от колегите в Институт по катализ, БАН, чрез утилизирането на костилки от праскови, а другият е търговски продукт на PISA Companу (Франция). Каталитичните тестове за разграждане на метиленово синьо във фото-Фентон реакция при облъчване с UV светлина са обещаващи. Наблюдавана е висока сорбционна способност на материалите, варираща от 67 до 77% и много добра каталитична способност, при която в рамките на 30 min се достига пълно обезцветяване на замърсения разтвор (скоростна константа за най-добрия катализатор $74.8 \times 10^{-3} \text{ min}$). Моите приноси са в извършване на каталитичните и сорбционните експерименти, както и изчисляване на скоростните константи на реакциите.

Серия от цинк-заместен магнетит ($Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x=0.25, 0.5, 1$)) за разграждане на малахитово зелено във водни разтвори под UV- светлина (II5). Изследванията са в две направления: влияние на съдържанието на Zn, както и влияние на механохимичната обработка върху каталитичните свойства. Установена е изключително висока фотокаталитична активност за $ZnFe_2O_4$, получен чрез съутаяване, като скоростната му константа е по-висока от референтния материал Degussa P25, изследван при същите условия. Установена е зависимост на фотокаталитичната активност от съдържанието на цинк в магнетитната матрица като с неговото увеличаване се нараства скоростната константа на процеса. Приносите ми са в извършване на фотокаталитичните експерименти и изчисляване на скоростните им константи.

Серия от смесени ферити на кобалт и мед, синтезирани чрез съутаяване, последвано от механохимична активация и/или микровълнова обработка (II6). Получените образци са охарактеризирани чрез редица физикохимични методи. Рентгенофазовият анализ показва, че само в процес на съутаяване не могат да се получат еднофазни образци, а се получава смес от нестехиометрични ферити и FeOОН, които след това преминават в еднофазни стехиометрични шпинели след механохимична обработка и микровълново облъчване. Образците са тествани за фотокаталитично разграждане на RB5 под UV светлина, като пробата със състав $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ след микровълнова обработка има най-добра фотокаталитична активност (98% разграждане след 120 min). Приносите ми в тази работа са свързани с фазовото охарактеризиране на праховите образци чрез рентгенова дифракция.

Серия от наноразмерни медни ферити с обща формула $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (II7). Получените материали са тествани за фотокаталитично разграждане на моделни водни разтвори на малахитово зелено под UV светлина. Всички получени проби притежават добра фотокаталитична и сорбционна активност при тези условия, като пробата с най-висока активност е получена чрез метод на съутаяване и има стехиометричен състав $\text{Cu}_{0.25}\text{Fe}_{2.75}\text{O}_4$. Тя показва скоростна константа по-висока от тази на референтния материал Degussa P25, изследван при същите условия. Направена е и връзка между метода на синтез и сорбционната способност. Установена е зависимост, която показва, че с увеличаване на времето на механоактивация се увеличава и адсорбираното количество малахитово зелено. Моите приноси са в извършване на фотокаталитичните и сорбционните експерименти, както и в изчисляване на скоростната константа на протичащите процеси.

Серия от никел-заместен магнетит ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.25, 0.5, 1$)) за разграждане на малахитово зелено под UV светлина (II8). Получени са образци чрез метод на съутаяването, последван от термична обработка или механоактивиране. Всички получени образци притежават фотокаталитична активност при изследваните условия като само един от тях (NiFe_2O_4 получен чрез съутаяване) има скоростна константа по-висока от тази на референтния материал Degussa P25. Пробите са с висока сорбционна активност между 69 и 79%, което ги прави подходящи за премахване на органични замърсители във води. Приносите ми в тази работа са в провеждане на фотокаталитичните и сорбционните експерименти.

*Желязо-съдържащи катализатори, получени от бактерии *Leptothrix* в среда от Лиске, сравнени с абиотичен материал получен чрез метод на съутаяване (II9).* Чрез фазов анализ е установено, че в биогенните материали основните фази са гьотит и лепидокрит, а в абиогенните фазата е само гьотит. Катализаторите са тествани за фотокаталитично разграждане на малахитово зелено и реактивно черно 5 при облъчване с UV светлина. Установено е, че биогенният материал е фотокаталитично по-активен от абиогенния за разграждане на багрилото реактивно черно 5. Приносите ми в тази публикация са в извършването на експериментите по рентгенова дифракция, фазовото и структурното охарактеризиране на получените проби.

Смесени феритни системи с обща формула $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$) получени чрез високотемпературна обработка последвана от механохимична обработка при две различни времена на смилане (4 и 8 часа) (II10). Получените проби са тествани

за фотокаталитично разграждане на малахитово зелено под UV светлина. Резултатите показват, че получените проби могат успешно да се използват при тази каталитична реакция и имат скоростни константи близки до тези на референтния материал. Установено е наличието на синергичен ефект между хематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и шпинелните ферити. Навярно това се дължи на по-ефективно разделяне на фотогенерираните двойки електрон-дупка. Приносите ми в тази публикация са свързани със синтез на образците, извършване на фазовото им охарактеризиране чрез рентгенова дифракция, както и извличане на структурните и микроструктурните характеристики чрез прилагане метод на Ритвелд, комбиниран с графика на Уилямсън-Хол, включително фотокаталитичните тестове и изчисленията на скоростните константи на процеса.

3D мезопорест композит от $\text{NiO}/\text{C}_3\text{N}_4$ синтезиран по нов метод (III). Композитът е тестван за фотокаталитично разграждане на малахитово зелено при облъчване с видима светлина, както и за определяне на сорбционните му способности. Изследваният образец показва по-добра фотокаталитична и сорбционна активност от индивидуалните части. Проведени са експерименти за определяне на активните компоненти по време на фотокаталитичната реакция, при което е установено, че основна роля имат супероксидните радикали и дупките. Моят принос е в извършване на част от анализите (UV-VIS и фотолуминисцентна спектроскопия) и фотокаталитичните и сорбционните експерименти.

Модифициран с Hf(IV) CoFe_2O_4 за премахване на летливи органични замърсители във въздух (като моделен замърсител е използван етил ацетат). (III4). Установено е частично заместване на Fe^{3+} с Hf^{4+} в шпинелната структура чрез извършване на рентгеноструктурен анализ. Наблюдавано е и намаляване на размера на кристалитите с увеличаване съдържанието на хафний в пробите. Установена е зависимост от съдържанието на хафний върху каталитичните им свойства като най-активна е пробата с най-високо съдържание на модифициращия йон. Фазовото охарактеризиране на пробите след катализ (чрез рентгенова дифракция и Мьосбауер спектроскопия) показва стабилност на шпинелната структура. Моите приноси в работата са участие в синтетичната процедура, извършване на фазовото охарактеризиране на пробите, прилагане на метод на Ритвелд за извличане на микроструктурните характеристики на пробите преди и след катализ.

Композити от ферити от типа MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}$) със сребърни наночастици (III5). Върху синтезираните ферити са отложени сребърни частици (три различни масови концентрации), стабилизирани с рафиноза. Получените 9 катализатора са охарактеризирани чрез редица физикохимични методи и тествани за фотокаталитично разграждане на малахитово зелено при облъчване с UV и полихроматична видима светлина. Установено е, че образците от магнезиев ферит, освен основната фаза, съдържат и допълнителна фаза от хематит. Фотокаталитичните изследвания показват, че добавянето на AgNP води до сериозно повишаване на фотокаталитичните свойства на MgFe_2O_4 , но не се наблюдава положителен ефект върху цинковия аналог. CoFe_2O_4 не се повлиява от добавката и неговата фотокаталитична активност остава ниска през цялото време. Предложен е и механизъм за наблюдавания фотокаталитичен процес. Приносите ми са в синтеза на феритните матрици и в извършването на по-голяма част от анализите и тяхната обработка, както и в извършване на фотокаталитичните експерименти.

Ферити, модифицирани с лантаноидни йони (III7), NiFe₂O₄ и Ni_{10.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, получени чрез зол- метод и модифицирани с 1 и 5% Eu и Tb, изследвани за фотокаталитично разлагане на малахитово зелено при облъчване с видима светлина. Прояват добра фотокаталитична активност като най-активни са смесените никел-цинк ферити съдържащи 5% Ln (III) като този, съдържащ Tb, е по-активен от европиевия аналог. Направено е предположение, че вероятно това се дължи на променливата степен на окисление на Tb (+3/+4), което води до ефективно разделяне на фотогенерираните дупки и електрони. Моето участие в публикацията е в синтеза на всички образци, извършване на по-голяма част от анализите и извършване на всички фотокаталитични експерименти.

Композити от CuO/C₃N₄, изследвани за фотокаталитично действие в натурална морска вода (района на гр. Каварна) за разграждане на малахитово зелено (III8). Успешно са получени композитите и са охарактеризирани чрез редица физикохимични методи. Фотокаталитичните тестове показват, че композитът има значително по-висока активност за разграждане на багрилото в морска вода, в сравнение с индивидуалните CuO и C₃N₄. Чрез допълнителни експерименти е доказано, че основна роля в каталитичната реакция имат генерираните на повърхността на катализатора супероксидни и хидроксилни радикали. Основната ми роля е в извършване на част от анализите на композитите и на фотокаталитичните експерименти.

3D йерархични катализатори от CuO, получени чрез прилагане на динамичен Лайденфрост процес (III9). Извършеното охарактеризиране показва получаването на микроцветя от CuO със среден размер от около 1,5 микрона. Полученият материал е тестван във Фентон процес за разграждане на моделен замърсител кофеин при неутрално рН като е установено пълно разграждане на кофеина след 170 min. Моят принос в това изследване е извършване на каталитичните експерименти за разграждане на кофеин.

(2) Структурно охарактеризиране на модифицирани с лантаноидни йони материали

Изследванията са включени в публикациите №№ 12, 13 и 16 като основното направление към което спадат е кристалофизика. Две от тези публикации (№№13 и 16) са резултат на сътрудничеството с колеги от Обединения институт за ядрени изследвания в Дубна, Русия, съответно от Лабораторията по неутронна физика и Лабораторията по ядрени проблеми.

Изследвания върху влиянието на добавката от Eu(III) върху коефициента на термично разширение и оптичната забранена зона на ZrW₂O₈ (III2). Финансирани са от Фонд „Научни изследвания“ по договор, на който бях ръководител (2017-2019). Използван е хидротермален метод за синтез на образци на циркониев волфрамат, съдържащи 1, 2 и 5 мол.% Eu(III). Чрез високотемпературна рентгенова дифракция при записване на дифрактограми в интервала от 25 до 250°C е установена температурата на фазовия преход и определен коефициентът на термично разширение. Чрез прилагане на метода на Ритвелд са извлечени микроструктурните характеристики на всички образци, установен е параметърът на безпорядък и е изчислен коефициентът на термично разширение. Резултатите показват, че добавянето на Eu измества температурата на фазовия преход към по- висока, а ефектът на добавката върху коефициента на термично

разширение е немонотонен, но всички при всички концентрации е по-висок от този на немодифицираната проба. Чрез UV-VIS спектроскопия е установен и ефект върху оптичната забранена зона на волфраматите като добавянето на европий води до нейното разширение и не се влияе съществено от концентрацията на европий. Моите приноси са участие в синтеза, пълното структурно и микроструктурно охарактеризиране на пробите чрез прилагане метод на Ритвелд.

CoFe₂O₄, модифициран с лантаноидни йони (Ce, Nd, Dy), структурно охарактеризиран чрез рентгенова и неутронна дифракция, чрез Мъосбауер и Раман спектроскопия (III3). Установено е, че добавянето на лантаноидни йони води до намаляване на размера на кристалитите на феритната матрица, повишаване на микронапреженията в елементарната клетка (тоест генериране на дефекти или деформации в нея). Не е наблюдавана промяна в параметъра на елементарната клетка, нито чрез неутронна, нито чрез рентгенова дифракция, което доведе до заключението, че Ln(III) не успяват да заместят Fe³⁺ в шпинелната структура (поне при използване на зол-гел метод на синтез). Моят принос към тази работа е участие в синтеза на образците, извършване на експериментите по неутронна дифракция, както и извличане на структурните и микроструктурните характеристики на получените проби чрез метод на Ритвелд приложен и за двата дифракционни метода.

Изследвания върху MFe₂O₄ (M= Ni, Zn, Co) чрез метод на нарушените ъгли γγ корелации (TDPAC) (III6). Методът се основава във вграждането на подходящо радиоактивно ядро в много малки концентрации и проследяване на ефектите на кристалното електрично и магнитно поле върху спина на ядрото. Самият метод е изключително рядко използван, като в повечето случаи се използва радиоактивно ядро на ¹¹¹In. В това изследване ние предварително получихме радиоактивни ядра на ¹⁷²Lu и ¹⁷²Hf и бяха вградени в шпинелната матрица по време на синтетичната процедура. Изследванията бяха насочени към установяване на възможността на заместване на Fe³⁺ от лантаноидни йони. Беше установено, че вероятността хафний да замени желязо в шпинелната структура е по-голям, отколкото това да направи лутеций, поради близостта на йонния радиус на Hf(IV) с този на Fe(III). Моят принос в това изследване е извършване на всички синтетични процедури (включително процедурите по вграждане на радиоактивния изотоп в шпинелните матрици), извличане на микроструктурна информация от рентгеновите дифрактограми чрез метод на Ритвелд, извършване и обработване на ТЕМ анализите, както и участие в измерванията по метод на TDPAC.