

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор” в Научна област: 4. Природни науки, математика и информатика, Професионално направление 4.2 Химически науки (Неорганична химия)

Автор: Мартин Кръстев Недялков, Катедра „Неорганична химия”, Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски”

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

Тема: “Изследване на влиянието на лантаноидните йони върху някои физични свойства на волфраматите от типа  $MW_2O_8$  ( $M=Zr, Hf$ )”

Рецензент: доц. дн инж. Мария Атанасова Петрова, ХТМУ–София, член на научното жури, назначено със заповед № РД-38-88/16.02.2023 г. на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски“

Мартин Кръстев Недялков е завършил Бакалавърска и Магистърска степен през 2016 и 2018 г., съответно специалност *Химия с направление Неорганична химия и учител по химия и ООС* и специалност *Инженерна химия и съвременни материали*, във Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Кл. Охридски“. На 10.07. 2018 г. е зачислен като редовен докторант към катедра Неорганична химия на същия факултет, с научен ръководител проф. д-р Мария Миланова, а на 10.01.2022 г. е отчислен с право на защита. Представената работа е разгледана и обсъдена на заседание на катедрен съвет състояло се на 30.01.2023 г. и е насочена за защита, като решението е взето единодушно (15 гласа за, от присъстващите 10 са хабилитирани лица). Представил е всички необходими документи по процедурата за присъждане на ОНС доктор.

Представената ми за рецензия дисертация отразява работата на докторанта в Лабораторията по химия на редкоземните елементи към ФХФ при СУ „Св. Климент Охридски“. Изследванията върху модифицирането на материали с лантаноидни йони с цел подобряване на техните свойства е една от научните тематик, по които се работи в тази лаборатория. Проведените в последните години научни изследвания от колектива върху модифицирането на титанов диоксид, цинк-никелови шпинели, както и на смесено-метални оксиди с перовскитна структура, са показали безспорно влиянието на лантаноидните йони върху свойствата на тези материали. Работата върху модифицирането на циркониев и хафниеви волфрамат с някои лантаноидни йони може да се разглежда като продължение на тези тематични изследвания. Част от изследванията включени в дисертацията са проведени в рамките на Договор № ДМ19/5 от 20.12.2017 г., финансиран от Фонд „Научни изследвания“.

Дисертационният труд съдържа 75 страници, 4 таблици, 41 фигури, цитирани са 78 литературни източника. Изложението е точно и ясно, с логическа последователност и сравнително коректен научен стил. Работата е добре структурирана и съдържа увод, литературен обзор, цели и задачи, експериментална част, резултати и обсъждане, направени са изводи и заключения като са подчертани и приносите на кандидата. Тук бих искала да отбележа сравнително малкия обем на дисертацията като цяло, особено раздел *Резултати и обсъждане* отнесен към *Литературен обзор*, и приемам това за неоправдано. Чисто технически са направени доста, недопустими грешки за подобен тип монографичен труд. Целите и задачите обаче са конкретно поставени и изпълнени. Целите са с подчертано фундаментално-научен характер и, както показват получените резултати, напълно реалистично постижими. Експерименталната част е добре обяснена и систематично следва поставените задачи. Получените експериментални резултати са в пълно съответствие с поставените задачи, което демонстрира добър творчески подход при подбора както на изследователската методология за синтетичната процедура, така и на използваните аналитични инструментални техники за постигане на целите на дисертационния труд: научни и образователни. Проведеното изследване е актуално в научно и научно-приложно отношение: иновативни материали с много специфични свойства.

*Литературният обзор* обхваща 63 литературни източника предимно статии, сред тях няма български автори. Прави впечатление изключително голям набор от помощни фигури включени тук, 19 на брой. От този представен ни преглед става ясно, че докторантът умее да работи с литературата и да прави съответно изводи и обобщения, свързани с научната си работата. Прилаганите в литературата методи са открили предимствата именно на хидротермалния метод, сред твърдофазен и механохимичен синтез, както и зол-гел, за синтез и модифициране на изследваните циркониев и хафниеви волфрамати, и възможностите за контрол на дозиране на модифициращия йон, тривалентен или четиривалентен, характерни за мокрите методи, както и калцинирането на пробите при значително по-ниска температура в сравнение с твърдофазния синтез. Въведени са всички необходими понятия, не е пропуснат и коефициента на термично разширение, положителен или отрицателен коефициент на термично разширение и характерният такъв за циркониевият и хафниевият волфрамат.

В раздела *Резултати и обсъждане* докторантът излага практически проведените изследвания, както върху синтеза чрез хидротермален метод (процедурата е показана на схема 1), така и върху свойствата на целевите съединения разделени в две групи: Твърди разтвори на основа на  $ZrW_2O_8$ , модифициран с  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  и Твърди разтвори  $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $Ln = Eu, Tm, Lu$ ). Наборът от експериментални данни и намерените взаимовръзки между тях са получени като са използвани в максимална степен възможностите на комбиниран

инструментален протокол. Охарактеризирането на получените проби е осъществено чрез набор от методи, сред които Високотемпературна прахова рентгенова дифракция (XRD), Раманова спектроскопия, Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), Сканираща електронна микроскопия (SEM)), Инфрачервена спектроскопия (FT-IR), УВ/Вис абсорбционна спектроскопия. Това придава висока стойност на резултатите и дава възможност за теоретични обобщения на тяхна основа. Приложен е методът на Ритвелд за изчисляване на коефициента на термично разширение, с получените данни и чрез прилагане на метода към всяка дифрактограма при различни температури.

Най-съществените нови моменти и изводи към дисертацията могат да бъдат групирани в две основни направления:

### I. Твърди разтвори на основа на $ZrW_2O_8$ , модифициран с $Eu^{3+}$ и $Tb^{3+}$

1. Получени са кристални проби от фазово еднородни твърди разтвори  $Zr_{1-x}Ln_xW_2O_{8-x/2}$ ,  $Ln = Eu^{3+}$  ( $x=0,01, 0,02, 0,05$ ) и  $Tb^{3+}$  ( $x=0,01, 0,03$ ). 2. Потвърден е фазовият преход  $\alpha-ZrW_2O_8 \rightarrow \beta-ZrW_2O_8$  чрез проследяване на промяната на рефлексите (110) и (310) в рентгенограмата с повишаване на температурата от  $25^\circ C$  до  $250^\circ C$ , тъй като те са най-интензивни и са характерни за нискотемпературната фаза,  $\alpha-ZrW_2O_8$ . 3. Установено е различно влияние на 4f-йоните  $Eu^{3+}$  и  $Tb^{3+}$  върху температурата на фазовия преход на твърдите разтвори, съответно повишаване с участие на  $Eu^{3+}$  и без изменение при пробите с  $Tb^{3+}$ . Предполага се, че това се дължи на частично превръщане на  $Tb^{3+}$  до  $Tb^{4+}$  по време на синтеза, последвано от частично заместване на  $Zr^{4+}$  с близкия по размер  $Tb^{4+}$ , температурата на фазовия преход не се променя. 4. Получени са стойности за температурата на фазовия преход за  $ZrW_2O_8$  и за  $Zr_{1-x}Eu_xW_2O_{8-x/2}$ ,  $Ln = Eu^{3+}$  ( $x=0,01, 0,02, 0,05$ ), които са по-високи в сравнение с литературните данни, заради вторична прекристализация, водеща до пренареждане на  $WO_4$  тетраедри. 5. Присъствието на  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  в кристалната структура на  $ZrW_2O_8$  води до намаляване на параметъра на елементарната клетка, на абсолютната стойност на КТР за ниско- и високотемпературната модификация. 6. Установено е разширяване на забранената зона до 4.45 eV с увеличаване на съдържанието на модифициращия  $Eu^{3+}$  (1, 2, 5 mol %), като стойностите са получени на основа на UV/Vis спектри.

### II. Твърди разтвори $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$ ( $Ln = Eu, Tm, Lu$ )

1. Доказана е структурата на полиморфната модификация  $\beta-HfW_2O_8$ , позволяваща да се реши и структурата на високотемпературните модификации на получените твърди разтвори  $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $Ln = Eu, Tm, Lu$ ). 2. Потвърден е фазовия преход  $\alpha-HfW_2O_8 \rightarrow \beta-HfW_2O_8$  чрез проследяване на промяната на най-чувствителните рефлексите (110) и (310) в рентгенограмите

с повишаване на температурата. 3. Установените разлики в абсолютните стойности на КТР за  $ZrW_2O_8$  и  $HfW_2O_8$ , по-големи при високотемпературните модификации, могат да се дължат на разлики в атомните маси, свободния обем, дължината на връзката. 4. На основа на високотемпературните рентгенограми на твърдите разтвори  $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_{8-x/2}$  ( $x = 0,01$ ;  $Ln = Eu, Lu$ ) е установена температурата на фазовия преход. 5. Установена е разлика при влиянието на лантаноидните йони върху (i) стойностите на енергията на забранената зона за  $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $Ln = Eu, Tm, Lu$ ); (ii) коефициентите на термично разширение, при които  $Hf_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $Lu^{3+}$  е с най-малкия йонен радиус от изследваните лантаноиди, с атомна маса най-близка до хафний) показва най-близки стойности до  $\beta$ - $HfW_2O_8$ .

Заклученията са формулирани ясно и отразяват правилно основните постижения на докторанта в областта. Най-общо може да се каже, че изследваните свойства на получените твърди разтвори на основа на циркониев и хафниев волфрамат  $M_{1-x}Ln_xW_2O_8$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $Ln = Eu, Tb, Tm, Lu$ ) се определят в голяма степен от подредеността на  $WO_4$  – тетраедрите, върху която влияние оказва както вторичната прекристализация, така и температурата и частичното заместване на  $Zr^{4+}/Hf^{4+}$  с  $Ln^{3+}$  в  $MO_6$  – октаедъра. По-големите по размер  $Ln^{3+}$  йони причиняват по-значимо изкривяване/неподреденост на  $WO_4$  при ниско съдържание на модифициращия йон,  $x = 0,01$ , докато по-малките по размер йони, близки до размера на  $Zr^{4+}/Hf^{4+}$ , поради по-добрата си разтворимост в кристалната структура, оказват по-силно влияние при по-високото съдържание на модифициращия йон  $x = 0,05$ .

Получените резултати обогатяват и допълват съществуващите научни познания в областта. Постигнати са убедителни резултати чрез изследванията, проведени в рамките на дисертационния труд, които разширяват познанията за свойствата на твърди разтвори, синтезирани на основа на циркониевия и на хафниевия волфрамат. Хвърлят нова светлина върху процесите, които протичат и измененията на основни характеристики и свойства на тези съединения, а именно на параметъра на елементарната клетка, температурата на фазовия преход, коефициента на термично разширение, в резултат на модифициране с различни йони. Независимо от ограничената разтворимост на лантаноидните йони в твърдите разтвори, изследванията потвърждават възможността за контролиране на някои специфични свойства именно чрез модифициране с тяхно участие, и дават основа за по-нататъшни изследвания и предизвикателства в дадената област, както и за дизайн на нови композитни материали със зададени свойства, като по този начин се улесни потенциалното им приложение.

Авторефератът е направен съгласно изискванията и отразява напълно основните положения, научните изводи и заключения, и е в пълно съответствие с дисертационния труд в синтезиран вид.

Дисертационният труд се основава на две научни статии, които са публикувани през 2018 и 2022 г. в специализирани международни издания (Bulg. Chem. Commun. (Q4), и Crystals (Q2)). И в двете публикации Мартин Недялков е втори автор и това ми дава основание да смятам, че приносите в дисертационния труд са в значителна степен негово лично дело. При минимален брой изискуеми 30 точки за сумата от показатели 5-10 (група Г) за изпълнение на минималните национални изисквания, дисертантът събира 32 точки. По тези статии са забелязани 3 цитирания посочени от докторанта, което са 6 допълнителни точки в показател от група Д. Резултатите са представяни и на 4 международни и български научни форуми: 2 устни доклада са представени лично от дисертанта и 2 постера. Публикациите и участията в посочените форуми са популяризирали работата в достатъчна степен сред научната общност.

Извън дисертацията, докторанта е съавтор и на още една статия публикувана през 2020 г. в специализирано международно издание с висок импакт фактор (Catalysis Today). Впечатляващо е участието му в пет научни проекти, два от които финансирани от ФНИ. Наукометричните данни и монографичния характер на изготвеният дисертационен труд безспорно представят Мартин Недялков като перспективен млад изследовател. Всички изследванията са проведени на високо научно равнище и са съчетани с най-съвременни методи за анализ. Безспорен е личният принос на докторанта към получените резултати, които са обсъдени аналитично и достатъчно критично в публикуваните материали.

Въз основа на всичко гореизложено считам, че предложеният дисертационен труд напълно удовлетворява всички изискванията на ЗРАСРБ и на Препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Кл. Охридски“ за професионално направление 4.2. „Химически науки“.

Убедено и с удоволствие, препоръчвам на Почитаемото Научното жури да присъди на докторант Мартин Кръстев Недялков образователната и научна степен “**доктор**” в професионално направление 4.2 Химически науки (Неорганична химия).

Рецензент:

28 април 2023 г., София

(доц. дн инж. Мария Атанасова)