

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд представен за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР” в професионално направление 4.2. „Химически науки“, специалност: Химия на твърдото тяло

**Автор на дисертацията:** Цветомила Иванова Лазарова – Кюлева

**Тема на дисертационния труд :** *Синтез и характеризирание на наноразмерни оксидни материали и композити с приложение в електрониката и катализа*

**Научна организация:** Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките

**Научен ръководител:** проф. Даниела Ковачева

**Рецензент:** от доц. д-р Татяна Иванова Куцарова, Институт по електроника, Българска академия на науките

### 1. Кратко представяне на докторанта

Докторант Цветомила Иванова Лазарова – Кюлева е завършила бакалавърската програма на Химикотехнологичния и металургичен университет – гр. София през 2006г. със специалност „Екология и опазване на околната среда“, а през 2008г. в същият университет получава магистърска степен по специалност „Химично инженерство“. След завършване на висшето си образование постъпва на работа в Институт по обща и неорганична химия при Българска академия на науките, на длъжност химик в лаборатория “Кристалохимия на композитните материали”. От 01.01.2014г. е зачислена като задочен докторант към ИОНХ-БАН в професионално направление 4.2. „Химически науки“, специалност: Химия на твърдото тяло с научен ръководител проф. Даниела Ковачева. Отчислена е с право на защита на 01.01.2018г.

### 2. Актуалност на проблематиката в научно и научно-приложно отношение.

Развитието на нанотехнологиите през последните две десетилетия даде възможност да бъдат развити много методи за получаването на наноразмерни ферити с нови свойства, което предоставя възможността за използването им в биомедицината, терапевтичната диагностика, сензориката, наноелектрониката, спинтрониката, за катализатори, микровълнови антирефлекторни покрития, пречистване на води и др. Физикохимичните свойства на наноразмерните ферити зависят от структурата и морфологията на получените прахове, които в много голяма степен зависят от метода на получаване, изходните реагенти и условията на синтез. Представеният дисертационен труд е свързан с определяне на влиянието на вида използвано гориво в метода на синтез на ферити чрез горене от разтвор върху структурните и морфологични характеристики и магнитни и каталитични свойства. Темата е особена актуална, тъй като методът за синтез чрез изгаряне от разтвор е бърз, не изисква скъпоструващо оборудване и специални условия и позволява получаването на наноразмерни ферити с контролирани свойства, което е от значения за бъдещото му промишлено приложение за синтез нананоферити. За актуалността на темата говори и факта, че част от изследванията са свързани с изпълнението на проект финасиран от "Фонд научни изследвания".

### 3. Общ преглед на дисертационния труд

Дисертационният труд представлява експериментално научно изследване на синтез на шпинелни ферити с контролиране на техните свойства -физикохимични, магнитни и каталитични, чрез условията на синтез чрез изгаряне от разтвор. Дисертационният труд е в

обем от 117 страници включващи 15 таблици и 36 фигури. Той се състои от увод, литературен обзор, експериментална част, резултати и дискусия, изводи и приноси. При написването на дисертационния труд са използвани 161 независими литературни източника показващи задълбочено литературно проучване направено от докторанта. Представени са и списъци на публикациите на автора на базата, на които е написан дисертационния труд, техните цитати и представянето на резултатите на национални и международни форуми.

В увода е представена актуалността на разработената тема, а именно значението на нанотехнологиите за развитието на съвременните направления като наномедицина, бионанотехнологиите, нанотехнологиите, хранителната индустрия. Показани са мотивите на дисертанта да посвети дисертационния си труд на разработване на методика за синтез на наноразмерни шпинелни ферити с различни микроструктурни характеристики, които показват широк диапазон от магнитни и каталитични свойства контролирани чрез синтезните параметри.

В литературния обзор накратко са дадени основните характеристики на наноразмерните материали, техните свойства и приложение. Представена е кристалната структура на различните видове ферити, като е обърнато особено внимание на позициите заемащи катионите и кислородните аниони в тези с кубичната шпинелна структура предмет на дисертационния труд. Специално внимание е обърнато на използването на феритните материали за катализатори. Подробно са описани основните методи за синтез на наноферити. Направен е обоснован избор за използването на метода на синтез чрез изгаряне от разтвор, върху който докторанта е разработила дисертационния си труд за получаването на шпинелни ферити и изследване на техните свойства. Задълбочено и аналитично са представени предимствата и недостатъците на този метод. Базирайки се на опита си върху синтеза на магнитни оксиди бих искала да подчертая, че избрания метод за синтеза на наноферити чрез изгаряне от разтвор дава възможност за получаване на големи количества хомогенни по размер и форма наноразмерни ферити без да се изисква скъпоструващо оборудване и специална среда, което е предпоставка получените резултати в дисертационния труд да намерят приложение при комерсиалното производство на наноферити. На базата на литературното проучване докторанта е обосновала ясно избора на двата вида горива - чисти въглеhidрати и такива съдържащи азот, използвани при синтеза на трита вида ферити. В края на литературния обзор са направени 5 извода, които са използвани за формулирането на целта на дисертационния труд: *Получаване на наноразмерни шпинелни ферити по метода на горене от разтвор чрез вариране на видовете гориво при синтеза и извеждане на зависимости между параметрите на синтеза, структурните и морфологични характеристики на получените материали и техните каталитични и магнитни свойства*. Поставените за изпълнение задачи отговарят на целта на дисертационния труд, а те са:

1. *Да се синтезира никелов ферит по метода на горене от разтвор с използване на четири вида горива – две от тях съдържащи азот (урея и глицин), а две – чисти въглеhidрати (захароза, глицерин).*
2. *Да се изследва влиянието на вида на използваното гориво при синтеза върху структурата, морфологията и магнитните свойства на получения никелов ферит.*
3. *Да се синтезира манганов ферит по метода на горене от разтвор с използване на смеси от два вида горива – две от тях съдържащи азот (урея и глицин), а две – чисти въглеhidрати (захароза, глицерин).*
4. *Да се изследва влиянието на степента на смесване на горивата при синтеза върху структурата, морфологията, магнитните и каталитични свойства на получения манганов ферит. Каталитичните реакции, избрани за тестовете, са*

*окисляване на въглеродороди (метан, етан, пропан и бутан) като моделни вещества за газове, излъчвани в околната среда.*

*5. Да се синтезира кобалтов ферит по метода на горене от разтвор и да се получат тънки слоеве от композитен материал съставен от кобалтов ферит в неорганична и органична матрица.*

*6. Да се характеризират композитните слоеве по отношение на структура, морфология и дисперсност на феритната фаза.*

В експерименталната част подробно са описани условията на синтез на  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , изходните вещества носители на металните катиони и използваните горива. В тази част е описано и получаването на включен в матрица от силициев оксид  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , както и нанокompозитен тънък слой от  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  и карбоксиметил целулоза. От представянето на методите за анализ на свойствата на синтезираните ферити става явно задълбоченото познаване от докторанта на различните методи за характеризиране на магнитни наноматериали. Специално внимание е обърнато на Мьосбауеровата спектроскопия като основен метод за определяне на разпределението на  $\text{Fe}^{3+}$  катионите в октаедричните и тетраедрични позиции в кристалната структура на феритите. Бих искала да подчертая, че докторантът е правилно избрала методите за изследване на получените наноразмерни ферити, което позволява да се получат точни и достоверни резултати.

В частта "Резултати и дискусия" в три отделни подчасти са представени получените резултати от характеризирането на синтезираните ферити, като получените данни са правилно анализирани. В обсъждането на резултатите и за трите вида ферити, вкл. и включването в композити на  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , докторанта успешно свързва вида гориво (горивна смес) с получените продукти, техните структурни и микроструктурни характеристики и оказващото им влияние върху магнитните им свойства. Синтезът на наноразмерен  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и характеризирането му е използвано като модел за определяне на влиянието на четири горива, две от които съдържат азот (урея, глицин) и два вида въглехидрати (захароза, глицерин), за определяне на вида на използваното гориво върху фазовия състав, структура, микроструктура и магнитни свойства. Показано е, че при нискотемпературно отгряване при  $400^\circ\text{C}$ , са получени монофазни образци от никелов ферит. Според мен извън направените изводи в края на дисертационния труд с научна стойност е и показаното от докторанта, че за разлика от използването на чистите въглеродороди като гориво, използването на азотсъдържащите горива - урея и глицин, води до получаване на инверсен никелов шпинел. Развитието на изследванията върху влиянието на вида на гориво върху характеристиките на синтезираните ферити е продължено в следващата част - III.2, където са представени резултатите от използването на смес от горива съдържащи чист въглехидрат и азот (захароза - урея или глицин-глицерин) при синтеза на манганов ферит. Подходящо са избрани пет съотношения между двата вида горива позволяващи системно изследване и коректност на направените изводи. В допълнение на това е проследено и влиянието на температурата и атмосферата (въздух или аргон) при термична обработка върху фазовия състав на синтезирания манганов ферит. При изследванията е установено, че монофазен  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  се получава само при използването на следните гори ва и техни смеси: захароза, глицерин, захароза-урея и глицин-глицерин (в целия изследван интервал). Не се наблюдава получаването на монофазен продукт при използване на азотсъдържащи горива (урея, глицин). Установено е, че с нарастване на температурата на термично нагряване се наблюдава разлагане на шпинелната фаза на индивидуални оксиди - хематит и биксбийт. Докторантът е избрал последващите изследвания на свойствата на монофазните образци да са върху тези получени при използването на гориво глицерин и смеси глицин-глицерин. Установено е, че получения  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  при по-голямо съдържание на глицерин в горивната смес води до получаването на наночастици със суперпарамагнитно поведение. Освен структурните, микроструктурните и магнитните характеристики на синтезираните образци е изследвана каталитичната активност при горене на метан, етан, пропан и бутан.

Установено е, че поради различните физикохимични свойства на  $MnFe_2O_4$  получен чрез използване на гориво със съдържание на глицин 75%, пробата има по-лоши окислителни свойства. Показано е, че е намерена зависимост между вида гориво и структурните, микроструктурните, магнитни и каталитични свойства на наноразмерния  $MnFe_2O_4$ . В своята работа докторантът се е спряла и на получаването на феритни композити съдържащи наноразмерен  $CoFe_2O_4$  диспергиран в аморфна матрица от силициев диоксид или карбоксиметил целулоза. Използвайки силната страна на Мьосбауеровата спектроскопия е получена информация за катионното разпределение на кобалтовите и железни катиони в октаедричните и тетраедричните празнини, като коректно е изведена формулата на частично инверсен шпинел. Включването на  $CoFe_2O_4$  в композитни материали показва, че докторантката се интересува не само от изследване на свойствата на чистите ферити, но и от включването им в други структури, което би могло да бъде част от бъдещата ѝ работа.

В края на дисертационния труд са дадени 7 извода, които са базирани на получените от дисертанта резултати, като ги отразяват коректно.

1. *Физикохимичните характеристики на  $NiFe_2O_4$ , синтезиран чрез метод на изгаряне на разтвор с използване на четири различни вида горива (две от тях съдържащи азот, а другите две – чисти въгледехидрати) показват, че при идентични външни условия (съотношение окислител към гориво, температура и време на термично третиране) вида на горивото, използвано по време на синтеза силно влияе върху структурата и морфологията на получения шпинелен оксид, а чрез тях и на неговите магнитни свойства.*

2. *Използването на азотсъдържащи горива води до получаване на материали с по-голям размер на частиците, по-висока способност за агрегирането им и по-висока степен на катионно подреждане, отколкото при материалите, получени с въгледехидратни горива.*

3. *Установено е, че монофазни наноразмерни манганови шпинели се получават или с чисти въгледехидрати като гориво или с горивни смеси с високо съдържание на въгледехидрати (>50%). Шпинелната фаза се разлага до индивидуални оксиди при температури над  $600^\circ C$ , както във въздушна, така и в инертна атмосфера.*

4. *Влиянието на съотношението глицин-глицерин в горивната смес е монотонно, но не е линейно, като се наблюдава рязка промяна във всички характеристики на синтезираните наноразмерни  $MnFe_2O_4$ , когато съдържанието на глицин надвиши 50%.*

5. *Всички физикохимични характеристики и съответно магнитни и каталитични свойства на  $MnFe_2O_4$ , приготвен със 75% глицин в горивото се различават значително от тези на другите изследвани материали, като това се дължи на особеностите на хода на реакцията на синтез. Повишеното количество глицин в горивната смес води до бърза реакция и отделяне на голямо количество топлина за кратко време, високи локални температури и оттам до синтез на материал с различни свойства.*

6. *Каталитичните свойства на  $MnFe_2O_4$  корелират добре с морфологичните характеристики на шпинела. Материалите, получени с горива съдържащи до 50% глицин, показват близки стойности на всички характеристики - малък размер на частиците, високи специфични повърхности и обем на порите и ниски температури на редукция. Магнитните свойства също следват размерите на частиците. Тези материали показват по-добри окислителни свойства, отколкото полученият с гориво, съдържащо 75% глицин.*

7. *Получени са композитни материали, съдържащи наночастици от  $CoFe_2O_4$  в аморфни матрици от силициев диоксид и полимер карбоксиметил целулоза. Композитът, получен в концентриран разтвор на силициев диоксид, показва хомогенно разпределение на слабо агрегирани  $CoFe_2O_4$  наночастици в силициевата матрица. Композитът  $CoFe_2O_4$  в полимерната матрица показва частично инверсна структура на шпинела, в който разпределението на катионите се представя с формулата  $(Co_{0.56}Fe_{0.44})[Co_{0.44}Fe_{1.56}]O_4$ .*

Проведеният синтез на наноразмерни ферити чрез използването на различни горива и условия на термично отгряване, характеризирането на получените материали, и интерпретацията на получените резултати водят до успешното решаване на поставените задачи.

#### **4. Основни приноси**

Формулирани са два основни приноса отразяващи постигането на целта на дисертацията.

*1. Настоящият дисертационен труд допринася за изясняване ролята на типа на горивото в синтеза на шпинелни ферити по метода на изгаряне от разтвор, който е лесен, бърз и екологично съобразен.*

*2. Структурните и морфологичните характеристики, както и зависещите от тях свойства на наноразмерни шпинели могат да бъдат фино регулирани чрез подходящ избор на гориво или чрез вариране на съотношенията на горивата в горивната смес.*

От по-горе посоченото бих определила, че научните и научно-приложни приноси на докторант Цветомила Лазарова – Кюлева са в областта на нанотехнологиите. Характерът на научните приноси е основно в обогатяване на съществуващите знания, а на приложните в изясняване ролята на типа на горивото в синтеза на шпинелни ферити по метода на изгаряне от разтвор.

Доказателство за научната стойност на получените резултати и приносите на докторанта в дисертационния труд са 23 независими цитата на публикацията Ts. Lazarova, M. Georgieva, D. Tzankov, D. Voykova, L. Aleksandrov, Z. Cherkezova-Zheleva, D. Kovacheva „Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, Journal of Alloys and Compounds 700 (2017) 272-283.

#### **5. Публикации и наукометрични данни.**

Изследванията представени в дисертационния труд са отразени в 5 публикации, от които 4 в списания с импакт фактор включени в базата данни на ISI Web of Knowledge: Appl. Surf. Sci. (1), J. Alloys Comp. (1), Bulg. Chem. Comm. (2), и 1 статия в Nanoscience& Nanotechnology. Резултатите по дисертацията са представени на 13 международни и национални конференции като са представени 7 устни и 6 постерни доклада. По показатели наукометричните данни надхвърлят изискванията за получаване на образователна и научна степен „доктор” съгласно Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН.

#### **6. Автореферат**

Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и отразява пълно и точно съдържанието на дисертационния труд, основните резултати и приноси.

#### **7. Забележки и въпроси**

Имам следния въпрос към докторанта:

1. Достатъчно ли е термичното третиране при 400°C за пълното изгаряне на останалите органични компоненти след синтеза?

При написването на дисертационния труд са допуснати някои технически грешки, които по никакъв начин не намаляват научната му стойност, но в бъдеще трябва да се избягват.

## Заклучение

Приносителите на дисертационния труд на докторант Цветомила Лазарова - Кюлева са с висока научна и научно-приложна стойност в областта нанотехнологиите. Представеният дисертационен труд и изпълнената образователна програма показват, че докторантът е изграден млад учен в тази област. Личните ми впечатления от работата ѝ при изпълнението на 2 съвместни проекта показват, че тя притежава задълбочени теоретични и практически знания и експериментални умения в областта на синтеза и анализа на магнитните наноматериали. Дисертационният труд и наукометричните данни напълно отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Р България, на Правилника за неговото приложение, на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в БАН и на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности на Института по обща и неорганична химия, Българска академия на науките за присъждане на образователната и научна степен „доктор“.

Убедено предлагам на Научното жури да присъди образователна и научна степен „ДОКТОР“ на Цветомила Иванова Лазарова – Кюлева

17.01.2020г.

Рецензент:

/доц. д-р Т. Куцарова/