

## РЕЦЕНЗИЯ

на представените документи по конкурс за заемане на академичната длъжност **ДОЦЕНТ** по професионално направление 4.2 Химически науки (Химия на твърдото тяло) за нуждите на лаборатория "Кристалохимия на композитни материали", обявен в ДВ бр. 36 от 03.05.2019г.

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

В конкурсът участва един кандидат - ас. д-р Петър Цветанов Цветков.

Ас. д-р Петър Цветков е завършил Геолого-географския факултет на СУ „Св. Климент Охридски”, специалност „Минералогия и кристалография” през 2002 г. В периода 2002-2006г. работи в Лаборатория по рентгеноструктурен анализ, към Геолого-географския факултет на СУ „Св. Климент Охридски”. От 2006 до 2010г. работи като химик в лаборатория "Химия на твърдото тяло" в Института по обща и неорганична химия, Българска академия на науките, а от 2010г. до сега като асистент в лаборатория "Кристалохимия на композитни материали" към същия институт. През 2015 г. придобива ОНС "доктор" като защитава дисертационен труд на тема "Синтез и изследване на оксиди с перовскитов тип структура и кристалографски равнини на срязване". Член е на Управителен съвет на „Българско кристалографско дружество”. За цялата си научна кариера ас. д-р П. Цветков има 45 публикации, от които 38 са в списания с импакт фактор. По данни на Scopus са забелязани 249 цитата на 32 публикации. Индексът на Хирш е 9 (по Scopus, август 2019). Ас. д-р П. Цветков участва в конкурса с **23** публикации по темата на конкурса, от които **20** са в списания, включени в базата данни на Scopus. Забелязаните цитати върху публикациите, участващи в конкурса са **153**. Кандидата участва в конкурса с **5** публикации по показател В (4), от които 3 с Q1, 1 с Q2 и 1 с Q4, като общия брой точки по този показател е 107. На базата на тези публикации е представена авторската справка на оригиналните научни приноси на ас. д-р П. Цветков при участието му в обявения конкурс. По показател Г (7) са представени **14** публикации, от които 3 с Q1, 3 с Q2, 2 с Q3 и 6 с Q4. Общият брой точки по този показател е 237. Представени са 46 цитата на 1 публикация (показател Д(11)) - 92 точки. По допълнителната група показатели Ж съгласно изискванията на ИОНХ-БАН към научната

дейност за кандидатите за заемане на академичната длъжност "доцент", са представени данни за критерий 21 - индекс на Хирш, който в момента на подаване на документите е 8. Броят точки за всяка отделна група показатели надхвърля националните минимални изисквания съгласно ЗРАС, Правилника за прилагането му, минималните изисквания на Българската академия на науките и ИОНХ-БАН за заемане на академичната длъжност "доцент". В допълнение на представената справка за покриване на националните минимални изисквания съгласно ЗРАС, Правилника за прилагането му, минималните изисквания на Българската академия на науките и ИОНХ-БАН за заемане на академичната длъжност "доцент" са представени всички публикации отразяващи научните приноси на кандидата, списък с изнесените доклади на конференции и участие в национални и международни проекти. Кандидатът е представил 7 устни доклада и 30 постерни доклада на национални и международни форуми. Участник е в 1 научен проект финансиран от външни за България източници и 15 научни проекта финансиран от български източници, от които 3 са по двустранни споразумения с други държави.

Ас. д-р П. Цветков е представил авторска справка съдържаща оригиналните научни приноси, с които участва в конкурса. Основните научни приноси на кандидата са свързани с определяне на фазовия състав и кристална структура, включително кристалографски параметри в сложни смесени оксиди и твърдотелни разтвори и са публикувани в 5 списания с импакт-фактор ( $3-Q1$ ,  $1-Q2$  и  $1-Q4$ ). В една от тях ас. д-р П. Цветков е първи автор и автор за кореспонденция, което допълнително доказва неговия основен принос. Изследвани са следните системи: алуминиево-индиеви волфраматни, германати с оливинов и неоливинов тип структура, стъклокерамики съдържащи германатна фаза. Известно е, че получаването на монокристали от смесени оксиди, каквито са волфраматите и германатите, е трудно поради високите им температури на топене, преминаването през различни фазови преходи, като някои са съпътствани и с инконгруентно топене. В представената авторска справка и публикациите към нея е дадена информация за важноста от получаване и изследване на монокристали от алуминиево-индиеви волфраматни и германати във връзка с тяхното приложение като източници на лазерно лъчение и затова аз няма да се спирам подробно тук. В своите изследвания кандидатът използва рентгеновата дифракция за определяне на фазовия състав, кристална структура, кристало-структурните параметри и позициите заемани от катионите (вкл. и заместващите такива). Прави впечатление, че са направени голям брой различни рентгенографски изследвания, вкл. и такива при висока температура и са

обработени значителен по обем данни. Това представя ас. д-р П. Цветков като изграден специалист в изследване на фазовия състав и кристална структура на веществата със сложно подреждане на различните катиони в кристалната решетка чрез рентгенова дифракция. Данните за фазовия състав, наблюдаваните структурни фазови преходи и определените параметри на кристална решетка имат решаваща роля при определяне на оптималните условия за израстване на различни видове монокристали. Те са и от голямо значение при тълкуването на данните за останалите свойства и наблюдаваните ефекти в изучаваните материали. Несъмнено тематиката е актуална, което е видно и от вида на научните списания, в които са публикувани статиите и забелязаните цитирания. В настоящата рецензия ще си позволя да подчертая по-важните приноси на ас. д-р П. Цветков, които са:

1. Детайлно са определени условията на твърдофазен синтез и синтез от високотемпературна течна фаза за израстване на монокристали от  $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$ .
2. Определена е температурата на фазов преход моноклинна пространствена група в орторомбична пространствена група за  $Al_2(WO_4)_3$  ( $-15^\circ C$ ) и  $In_2(WO_4)_3$  ( $254^\circ C$ ).
3. Определени са кристалографските параметри и влиянието върху кристалната структура на заместването на алуминиевите катиони с индиеви в монокристали от  $Al_{2-x}In_x(WO_4)_3$ .
4. При германатите с оливинов тип кристална структура е установено конгруентно топене със значителна загуба на  $GeO_2$  в  $Mg_2GeO_4$ ,  $Ca_2GeO_4$  и  $Li_2ZnGeO_4$  и неконгруентно топене с фазов преход при  $Li_2MgGeO_4$  и  $Li_4GeO_4$ .
5. За първи път е показано, че  $LiAlGeO_4$ ,  $Zn_2GeO_4$ ,  $Ca_5Ge_3O_{11}$ , и  $5LiAlGeO_4 \cdot 4Zn_2GeO_4$  се топят конгруентно без да се наблюдават фазови преходи и е показано, че могат да се получават монокристали от собствена стопилка.
6. Изследвани са системите  $Na_2O \cdot B_2O_3$ ,  $Na_2O_{1.5} \cdot B_2O_3$ ,  $Na_2O_2 \cdot B_2O_3$ ,  $Li_2O \cdot B_2O_3$ ,  $Na_2O_{1.5} \cdot MoO_3$ ,  $Na_2O_2 \cdot MoO_3$  и  $Li_2O \cdot MoO_3$  във връзка с ролята им като течни фази при израстване на монокристали от германати като са определени условия за израстване на монокристал от  $Ca_2GeO_4$  при температура  $1150^\circ C$  - много по-ниска от досега използваната.
7. Наблюдавани са рентгенови линии на две недефинирани (до момента на публикуването) нови фази в системите  $Na_2O \cdot B_2O_3 - CaO - GeO_2$  и  $Na_2O \cdot MoO_3 - CaO - GeO_2$ .
8. Определени са условията за получаване на стъклокерамика от наноразмерен  $Ca_2GeO_4$ .

Представена е и много подробна справка по критерий Г за приносния характер на ас. д-р П. Цветков в публикациите извън оригиналните приноси. От нея и самите

публикации се вижда, че приносният характер на кандидата е върху рентгенографски изследвания на катализаторни системи за хидриране на мазнини и други каталитични реакции; структурно характеризирани на перовскити; рентгенографско характеризирани на въглеродни материали. Ясно и точно е показан приносният характер на ас. д-р П. Цветков във всяка публикация, което улеснява разграничаването на приносите му от тези на останалите съавтори. Тук ще посоча най-важните резултати от неговата дейност в представените публикации. От получените данни от рентгенографски изследвания на катализаторни системи базирани на слоисти двойни хидроксида с хидроталкитова структура при изследване на Mg-Al-O системата е установено, че прекурсорът преминава през постепенно отделяне на вода и хидроксилни групи и през периклазоподобна кристална структура в температурния интервал 400 – 700°C до формиране на шпинелни оксиди при по-висока температура; интензитета на нискъгловата част в рентгенограмите отразява степента на дефектност на получените смесени Mg-Al оксиди. Пресметнати са параметрите на кристалната клетка и размера на кристалитите на смесени Co-Al слоисти двойни хидроксида за състави  $Co^{2+}/Al^{3+} = 0.5, 1.5$  и  $3.0$  като прекурсори за каталитично окисление на CO. Установено е, че  $Co^{2+}$  катиони заемат октаедричните позиции в кристалната структура и водят до нарастване на параметрите  $a$  и  $c$ . Установено е, че по време на каталитичното окисление прекурсора губи слоистата си структура като се образува смесен шпинелен оксид. Изследвана е стабилността на слоисти двойни хидроксида (LDH) с формула  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A-x.nH_2O$ , където  $M^{2+} = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ;  $M^{3+} = Al^{3+}$ ;  $A^- = Cl^-, CO_3^{2-}$ , спрямо водни разтвори на хлориди на Ca, Mg, Ni и Zn като чрез прахова рентгенова дифракция е потвърден реда на селективност при йонен обмен спрямо двувалентните катиони  $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+}$ . Изследвани са фазовия състав и структура на катализатори за хидрогениране на CO и/или CO<sub>2</sub> до метан получени от Ni-Al смесени двойни хидроксида с хидроталкитов тип структура в различни етапи от получаването им и след каталитичната реакция. Установено е формиране на Ni-Al смесени двойни хидроксида с хидроталкитов тип структура и различна степен на кристалност в зависимост от отношението Ni/Al, като единствено образецът с отношение Ni/Al = 3.0 е монофазен. Установено е, че след редукция с водород в катализаторите се формират наноразмерни частици от метален никел.

Изследвани са промените които настъпват след работа при Mg-Ni/диатомит катализатори модифицирани със Ag, като са установени слабо кристализирани фази от Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в нередуцираните, и метални Ag и Ni в редуцираните прекурсори. Установено е, че дисперсността на активната никелова фаза в

модифицираните образци нараства едновременно с нарастване на съдържанието на сребро и, че то води до частично аморфизация на структурата. В праховата дифрактограма при изследване на влиянието на Mg като дотиращ елемент в Ni/SiO<sub>2</sub> прекурсори (Mg/Ni=0.1) за каталитично хидриране на слънчогледово масло е наблюдавана силно изразена дясна асиметрия на профила на линиите на определени рефлексии, което доказва слоистостта на материалите и показва турбостратен безпорядък в структурата, който е по-слабо изразен при дотираните с магнезий прекурсори. С прахова рентгенова дифракция са проследени промените във фазовия състав и размера на кристалитите на (K)(Ni)Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор и носител от γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> след нагряване и каталитичен тест в присъствие на сярата, както и за молибденови и (K<sub>2</sub>O)(NiO)WO<sub>3</sub> катализатори при конверсия на CO с водна пара. Не е установено присъствие на WO<sub>3</sub>, независимо от високото съдържание на волфрам.

Ас. д-р П. Цветков участва активно и в структурното характеризирание на хромати и манганати с перовскитна структура и желязосъдържащи перовскити, което е продължение на изследванията в дисертационния му труд. Получени са нови данни за кристалната структура и параметрите на кристалната решетка на хромати от вида GdCo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.33, 0.5, 0.67, 1) и PrCo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.33, 0.5, 0.67 и 1) като е определено, че те кристализират в пространствена група *Pnma*, Z = 4. От определената кристална структура и пресметнати параметри на елементарната кристална клетка, разстояния и ъгли за GdCo<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> е установено, че с нарастване съдържанието на Cr<sup>3+</sup>, VO<sub>6</sub> октаедрите стават по-правилни като едновременно с това се увеличават ъглите на наклон между тях, както и степента на деформация на полиедъра. От пресметнатата сума от валентностите на връзките и глобален индекс на нестабилност е установено наличие на напрежение в структурата. В случая на PrCoO<sub>3</sub> и PrCo<sub>0.67</sub>Cr<sub>0.33</sub>O<sub>3</sub> е установено, че освен наблюдаваната дисторсия на структурата в резултат на наклон на октаедрите допълнителна деформация се получава и в дължините на връзките, което увеличава стреса в структурата и води до по-голям глобален индекс на нестабилност. При PrCo<sub>0.33</sub>Cr<sub>0.57</sub>O<sub>3</sub> и PrCrO<sub>3</sub> наблюдаваната деформация на структурата е в резултат от наклон на октаедрите. Установено е, че PrCo<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> е с най-стабилна структура от кристалохимична гледна точка. При изследване на LaCu<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> и LaCu<sub>0.45</sub>Pd<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> е установено, че включването на паладий в кристалната структура води до получаване на материал с по-висока термична стабилност и с подобрени каталитични свойства. Определени са структурата и параметрите на кристалната решетка на желязосъдържащи перовскити получени по метода на зол-гел изгаряне от разтвор със състав Y<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Co<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub>, YCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,

0.33, 0.5, 0.67 и 1), типа  $\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pb}_{1.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$  и  $\text{Pb}_{1.33}\text{Ba}_{0.33}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Изчислени са деформацията на кристалната клетка, орторомбичното изкривяване, деформацията на дължината на връзки и ъгли, наклон на октаедрите, сума от валентните връзки и глобален индекс на нестабилност в зависимост от степента на заместване и използваното гориво при получаването им. От получените данни е направен извода, че  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  е с по-стабилна структура в сравнение с  $\text{YCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ . Установено е, че основната причина за изкривяването на идеалната перовскитова структура в групата вещества  $\text{YCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.33, 0.5, 0.67$  и  $1$ ) е наклона на октаедрите. Прави впечатление, че с увеличаването на съдържанието на  $\text{Fe}^{3+}$  деформацията на октаедрите, както и ъглите на накланяне, нараства, но съгласно изчислените индекси на глобалната нестабилност стабилността на структурата се увеличава.

Отделно от изследванията на фазовия състав и кристалната структура на сложни оксиди, ас. д-р П. Цветков има и принос в определяне на степента на графитизация и размера на кристалитите на синтетични нанопорести въглини и на структурните трансформации на синтезирани въглеродни пени при термична обработка до  $1000$  и  $2000^\circ\text{C}$ . Като е определено, че с нарастване на температурата степента на графитизация се повиша и нараства подредеността на структурата.

#### ***Заключение:***

Направеният анализ на представените документи, с които д-р П. Цветков участва в конкурса за заемане на академичната длъжност "доцент" показва, че са изпълнени всички изисквания - национални минимални изисквания съгласно ЗРАСРБ, Правилника за прилагането му, минимални изисквания съгласно Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Българска академия на науките и минимални изисквания съгласно Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по обща и неорганична химия, Българската академия на науките. Авторската справка на оригиналните научни приноси на кандидата и справката за приносния му характер в публикациите извън нея са направени коректно и обосновано и съответстват на изложеното в съответните публикации. Посоченото дотук, представя д-р П. Цветков като изграден специалист в областта на фазовото и кристалоструктурно характеризиране на материали със сложен състав и структура чрез методите на рентгеновата дифракция. Това ми дава основание с дълбока убеденост да препоръчам на научното жури да изготви положителен доклад-предложение до НС на Института по обща и неорганична химия,

Българската академия на науките, д-р Петър Цветанов Цветков да бъде избран за ДОЦЕНТ по професионално направление: 4.2 Химически науки (Химия на твърдото тяло) за нуждите на лаборатория "Кристалохимия на композитни материали".

29.08.2019г.

Рецензент:

/доц. д-р Татяна Куцарова/