

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Даниела Георгиева Ковачева -  
Институт по обща и неорганична химия БАН

По конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” по професионално направление „Химически науки” шифър 4.2, за нуждите на Лаборатория „Високотемпературни оксидни системи” към ИОНХ-БАН, обявен в ДВ, бр. 36 от 03.05.2019 г.

За участие в обявения конкурс е подал документи единствен кандидат: доцент д-р Рени Стоилова Йорданова, ИОНХ-БАН

**Кратки биографични данни за кандидата:** Доцент д-р Рени Стоилова Йорданова е придобила магистърска степен в ХТМУ-София през 1984г. по специалност „Технология на силикатите” Докторската си дисертация на тема „Стъклообразуване в системата  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $Bi_2O_3$ - $Fe_2O_3$ ” защитава в Института по обща и неорганична химия - БАН, през 2000 г. През 2004 г. е избрана за доцент в ИОНХ. Ръководител е на Лаборатория „Високотемпературни оксидни системи” към ИОНХ-БАН.

### **Общо описание на представените материали:**

Общият брой работи на кандидата е 110, от тях в списания с импакт фактор – 90 и 20 в списания без импакт фактор и материали от конференции. Цитатите върху тези трудове са 1056. Индексът на Хирш за работите на доц. д-р Йорданова е 16. Тя е съ-ръководител на двама докторанти, консултант на трима докторанти и има участие в 9 национални проекта на 3 от които е ръководител. Общата сума на привлечените средства по проектите 260 хил. лв. Доц. д-р Рени Йорданова е съавтор и на един патент 48279/1994г. Работи на доц. Йорданова са докладвани на 55 международни и 10 национални научни форуми.

Доцент д-р Йорданова участва в конкурса с 37 публикации, от тях 15 представени в качество на хабилитационен труд (332 точки съгласно критериите на МОН и правилниците на БАН и ИОНХ) и 22 – извън него (449 точки). От тези статии 22 са в списания попадащи в първия квартил за съответната област Q1. Забелязаните цитати върху статиите представени за участие в конкурса са 331бр.

*С тези показатели представените от доцент д-р Йорданова материали многократно надвишават националните минимални изисквания (съгласно чл. 29б от ЗРАСРБ), тези на БАН (чл. 2 от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в БАН) и на допълнителните изисквания на ИОНХ (чл. 3, ал. 13, чл. 28, ал. (б) а, от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ).*

### **Обща характеристика на научната дейност на кандидата:**

Научните изследвания на д-р Йорданова могат да се разделят в две основни направления:

1. Изследвания на процесите на стъклообразуване в системи съдържащи  $MoO_3$  и  $WO_3$  и разработване на структурни модели, описващи мрежата на получените нетрадиционни стъкла. – по това направление са работите посочени като хабилитационен труд. Специфичните физични, термични и оптични свойства на молибдатните и волфраматните стъкла ги прави изключително привлекателни за практическо приложение като матрици за внедряване на активни йони с характеристична емисия във видимата област. Изследванията са посветени на синтеза и структурното охарактеризиране на молибдатни и волфраматни стъкла, получаване на нови знания за аморфните мрежи (близък и среден порядък), данни за термичната стабилност, информация за връзката между състав, структура, тенденция към

аморфизирани и оптични свойства. Основните резултати са свързани с разработване на подходящ възпроизводим синтез на стъкловидни материали по метода на преохладената стопилка и използване на стъклата като изходна матрица за синтез на стъклокристални материали. Натрупването на нови експериментални факти и обобщения могат да се използват като база за прогнозиране на нови състави технологични стъкла и стъклокристални материали.

2. Разработване на нетрадиционни методи за синтез на стъклообразни, стъклокристални и поликристални материали притежаващи оптични, каталитични и фотокаталитични свойства. (работи за конкурса извън хабилизационния труд).

- Метод на преохладената стопилка за синтез на селенитни стъкла които представляват интерес поради ниската им температура на топене, висок показател на пречупване на светлината и висока пропускливост в близката инфрачервена област на спектъра.

- Зол-гел синтез на аморфни и поликристални образци съдържащи  $\text{SeO}_2$  и  $\text{TeO}_2$ . Посредством прилагането на този метод аморфни материали, съдържащи посочените по-горе оксиди е получават при много по-ниски температури, от температурите необходими за топене на стъкларските шихти, като се избягва сублимацията характерна за стопилките, съдържащи  $\text{SeO}_2$  при температури над  $315^\circ\text{C}$  и разлагането на  $\text{TeO}_2$  при температури над  $1000^\circ\text{C}$ .

- Механохимично активиран синтез - Изучени са възможностите на механохимичното активиране за синтез на молибдатни ( $\text{NiMoO}_4$ ) и волфраматни оксидни фази с обща формула  $\text{AWO}_4$  ( $\text{A}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}$ ). Установени са оптимални експериментални параметри на механохимичното активиране за успешен синтез на фазите от посочените системи включващи скорост и време на активиране, съотношение между теглото на смесите тела и теглото на реагентите както и атмосфера на активиране.

### **Основни научни и/или научно-приложни приноси**

Научните приноси на д-р Йорданова могат да се отнесат към новост за науката (откриване на нови факти и връзки между явления) и обогатяване на съществуващите знания и могат да се обобщят в следните основни направления:

- ***Във връзка с изследванията на процесите на стъклообразуване в системи съдържащи  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  и разработване на структурни модели, описващи мрежата на получените нетрадиционни стъкла.*** В работите на доц. Йорданова са определени областите на стъклообразуване в 12 молибдатни системи. Получени са монолитни прозрачни и различно оцветени молибдатни стъкла с участието на оксиди на преходни метали, оксиди на тежки метали и оксиди на редкоземни елементи (1,2,7). При състави, съдържащи под 20 мол.%  $\text{La}_2\text{O}_3$  е установена област на течно - фазово разслояване (3-6). Определени са температурите на застъкляване и на кристализация, както и термичната стабилност на получените стъкла. Определени са областите на стъклообразуване в системите  $\text{WO}_3\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  (8) и  $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  (9,10). Получени са безцветни, прозрачни във видимата област бор-волфраматни стъкла, съдържащи 20÷30 мол.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ширината на забранената зона за различните състави е в интервала 3.49–3.61 eV, като намалява с увеличаване съдържанието на  $\text{WO}_3$ . В системата  $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  са синтезирани монолитни прозрачни стъкла с високо съдържание на  $\text{WO}_3$  (65-75 мол.%) (12). Успешно са синтезирани многокомпонентни прозрачни, светло жълти стъкла от системата  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ , в които съдържанието на  $\text{WO}_3$  е в концентрационния интервал 5–40 мол% (14, 15). Следва да се отбележи, че този тип изследвания са изключително трудоемки и изискват много време и усилия от страна на изследователя. Структурното охарактеризиране на стъклата е проведено чрез инфрачервена (IR), Раманова, дифузно отразителна, УВ-видима (UV-Vis), Рентгенова

фотоелектронна (XPS) и Рентгенова абсорбционна (XAFS) спектроскопии. На базата на емпиричния подход за сравняване спектрите на стъклата с тези на съответни кристални фази са разработени структурни модели, описващи мрежата на получените стъкла. Определени са основните единици, изграждащи аморфните мрежи (близък и среден порядък) и тяхното изменение в зависимост състава. Показано е, че мрежата на стъкла с високо съдържание на  $\text{MoO}_3$  е изградена основно от  $\text{MoO}_6$  октаедри свързани с мостови връзки  $\text{Mo-O-Mo}$  и смесени връзки от вида  $\text{Mo-O-Me}$ . Доказано е, че добавянето на втори компонент към  $\text{MoO}_3$  причинява разкъсване на връзките между свързаните с ръб  $\text{MoO}_6$  групи като се формира мрежа от свързани с върхове октаедри. С вариране на състава на стъклата се наблюдава динамична промяна във вида и съотношението на основните структурни единици. В зависимост от вида на втория компонент, структурните трансформации се осъществяват в различни концентрационни области и съответно, различни скорости на охлаждане са необходими за застъкляване на съставите. Едновременно с разкъсване на  $\text{Mo}_2\text{O}_2$  връзките се наблюдава промяна и в близкия порядък на аморфната мрежа (трансформация на  $\text{MoO}_6$  в  $\text{MoO}_4$  единици). Изяснено е влиянието на  $\text{CuO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}$  върху вида на молибдатната мрежа. Според предложението от доц. Йорданова модел с внасянето на втори компонент към  $\text{MoO}_3$  се възпрепятства свързването на  $\text{MoO}_6$  чрез общи ръбове като застъкляването на съставите богати на  $\text{MoO}_3$  е резултат от невъзможността да се формират комплекси, отговарящи на стабилния орторомбичен  $\text{MoO}_3$ . Този процес определя съществуването на горна граница на стъклообразуване, при състави съдържащи 80-90 мол.%  $\text{MoO}_3$ . Същевременно част от  $\text{MoO}_6$  октаедрите се трансформират постепенно в  $\text{MoO}_4$  тетраедри, които участват само в смесени връзки което е от изключително значение за стъклообразуването в молибдатните системи. Доказано е формирането на нов тип боромолибдатни и бороволфраматни аморфни мрежи (3-6, 9, 10). Установена е решаващата роля на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за формиране на многокомпонентни стъкла в системата  $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (12). Развита е хипотезата, че при преохлаждане на стопилките, тримерната  $\text{ReO}_2$ -тип структура, характерна за моноклинен  $\text{WO}_3$ , се разгражда и трансформира в структура, формирана от  $\text{WO}_6$  кълъстери с различна степен на полимеризация. Анализът на спектралните резултати за  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  стъкла показва, че в отсъствие на  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  се вгражда в аморфната мрежа в ниски концентрации чрез формиране на  $\text{Bi-O-W}$  връзки. Натрупването на голям брой от тези мостови връзки води до стимулиране на кристализационните процеси. Обратно, формирането на  $\text{La-O-B}$  и  $\text{La-O-W}$  благоприятства реализирането на мрежи с по-високо съдържание на  $\text{WO}_3$ . Доказано е, че структурата на стъклата с високо съдържание на  $\text{WO}_3$  е хетерогенна, с локални колебания в състава и в плътността. При стъкла с високо съдържание на  $\text{WO}_3$ , се формират две аморфни мрежи: едната боробисмутатна изградена от  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$ ,  $\text{BiO}_6$ , а другата волфраматна изградена основно от  $\text{WO}_6$ , като тези мрежи са свързани помежду си чрез  $\text{La}$  (14).

Изследвано беше влиянието на  $\text{WO}_3$  върху физичните свойства (плътност, моларен обем, кислороден моларен обем) и термичните параметри на многокомпонентни  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  стъкла и са направени заключения относно структурните особености на стъклата въз основа на установените физични и термични характеристики (15). Установените високи плътности и пропускливост във видимата област на получените стъкла ги прави подходящи за оптични приложения, както и подходящи матрици за внедряване на активни йони с характеристична емисия във видимата област.

Получените експериментални данни са позволили да се направят някои изводи относно валидността на съществуващите теоретични модели описващи структурата на неорганичните стъкла. Доказано е, че за изясняване на стъклообразуващата

способност в нетрадиционните стъкла, не могат да бъдат приложени едновременно всички критерии на Zachariasen. Стъклообразуването в молибдатните и волфраматни системи може да се обясни единствено с възможността да се формират едновременно няколко типа полиедри, които са свързани с относително по-слаби смесени връзки, чрез които се запазва значителен безпорядък в преохладените стопилки и те остават в аморфно състояние. Според Zachariasen не е възможно застъкляване при наличие на мрежа от октаедри. Реализираната волфраматна аморфна мрежа, изградена основно от октаедрични  $WO_6$  групи опровергава тази хипотеза, като определящ фактор за застъкляване се налага формирането на мостови връзки W-O-W и W-O-Me, а не наличието на полиедри с малко координационно число.

*Всички получени стъкловидни материали са използвани като изходни матрици за синтез на стъклокристални образци.* Разработени са подходящи термични режими за принудителна кристализация на стъкла и за първи път са получени прозрачни стъклокристални образци съдържащи наноразмерни кристали от  $ZnMoO_4$  (5),  $LaWBO_6$  (10) и  $LaBO_3$  (13). Луминесцентните спектри на избрани състави стъкла, дотирани с активния  $Eu^{3+}$  йон, както и на получените стъклокристални образци съдържащи  $Eu^{3+}:ZnMoO_4$ ,  $Eu^{3+}:LaWBO_6$  и  $Eu^{3+}:LaBO_3$  показват, че при всички образци се наблюдава интензивна червена емисия дължаща се на  $4f$  преходите  $5D_0 \rightarrow 7F_2$ , характерни за  $Eu^{3+}$  йоните. Стъклокристалните образци показаха по интензивна луминесценция в сравнение със стъкловидните. Причина за този резултат е по-ниската симетрия в локалното обкръжение на активния йон, когато той е вграден в кристалната фаза в сравнение с локалната му симетрия в аморфната матрица. Така получените стъклокристални образци са потенциални кандидати за оптични приложения.

**2. Научни изследвания на кандидата по разработване на нетрадиционни методи за синтез на стъклообразни, стъклокристални и поликристални материали притежаващи оптични, каталитични и фотокаталитични свойства.**

- *Метод на преохладената стопилка за синтез на селенитни стъкла* - Определени са областите на стъклообразуване в системите:  $SeO_2-Ag_2O-MoO_3$ ,  $SeO_2-CuO-MoO_3$ ,  $SeO_2-Ag_2O-B_2O_3$  и  $SeO_2-CuO-B_2O_3$  (1, 2, 5-7, 21). По метод на преохладената стопилка са синтезирани многокомпонентни селенитни (8, 12) и телуритни (14) стъкла с участието на други условни мрежообразуватели:  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$  и  $Nb_2O_5$ . Стъклата са различно оцветени: и прозрачни във видимата част на спектъра, като за стъкла съдържащи  $MoO_3$  и  $V_2O_5$  се наблюдава отместване на пропускливостта към по-високите дължините. Телуритните стъкла са оцветени в тъмночервено, характеризират се с остър абсорбционен ръб над 500 nm и са пропускливи до 2,4  $\mu m$  в близката инфрачервена област. Получените резултати дават основание да се предположи, че тези стъкла могат да намерят приложение като оптични филтри.

- *Зол-гел синтез на аморфни и поликристални образци съдържащи  $SeO_2$  и  $TeO_2$ .* Проследени бяха процесите на гелообразуване и фазообразуване в трикомпонентните системи:  $TiO_2-TeO_2-ZnO$  (15)  $TiO_2-TeO_2-B_2O_3$  (16),  $TiO_2-TeO_2-SeO_2$  (19) и е установена ролята на всеки оксид при омрежване на съставите. Най-широка област на гелообразуване е получена с участието на  $ZnO$ , докато  $B_2O_3$  и  $SeO_2$  се вграждат в аморфните мрежи в по-ниски концентрации. Термичните изследвания показват, че органично-неорганична хибридна мрежа в температурния интервал 300-500°C се трансформира в композитни материали съдържащи неорганична аморфна част и различни кристални фази в зависимост от изследваната система. Близкият порядък на неорганичните аморфни мрежи се определя от  $TiO_6$ ,  $TeO_4$ ,  $ZnO_4$ ,  $BO_3$ ,  $BO_4$ ,  $SeO_3$ . Нанокompозитните образци, съдържащи аморфна част и кристалните  $TiO_2$ ,  $Se$  и  $Te$ , получени в системата  $TiO_2-TeO_2-SeO_2$  (20) показват добра антибактериална активност спрямо бактерията *E. coli* в резултат на синергичния ефект на кристалните фази.

Наличието на аморфна фаза допринася за подобряване свойствата на изследваните композитни образци.

- *Механохимично активиран синтез* - Изучени са възможностите на механохимичното активиране за синтез на молибдатни ( $\text{NiMoO}_4$ ) и волфраматни оксидни фази с обща формула  $\text{AWO}_4$  ( $A=\text{Ni, Zn, Mg, Cu}$ ) притежаващи волфрамитен тип структура (3,4,11,13,17,22). Установени са оптималните параметри за синтез на фазите: скорост и време на активиране, съотношение между теглото на смлаещите тела и теглото на реагентите, атмосфера на активиране. Монофазни наноразмерни кристални фази:  $\text{NiMoO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$  и  $\text{ZnWO}_4$ , са получени чрез директен механохимичен синтез. Механохимичното активиране води до значително понижаване на температурата и времето за твърдофазен синтез на  $\text{MgWO}_4$  (17) и  $\text{CuWO}_4$  (22). Установено е, че аморфизирането на изходните реагенти в резултат на механохимичното активиране способства за формиране на наноразмерни кристали от  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (13). Синтезираният  $\text{ZnWO}_4$  показва добри фотокаталитични свойства спрямо разлагане на органичното багрило Малахитово зелено.  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  и  $\text{CuWO}_4$  се характеризират с добра каталитична активност в реакции за окисление на  $\text{CO}$  и окисление на летливи органични съединения. Чрез механохимично активиране и прилагане метода на преохладената стопилка са синтезирани кристалните фази:  $\text{ZrW}_2\text{MoO}_8$ ,  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$  и  $\text{LaBWO}_6$  (9,10,18). Проследени са фазовите трансформации, протичащи при двата подхода на синтез и е направено сравнение с класическия твърдофазен синтез.

Доцент д-р Йорданова работи много добре в колектив и допринася съществено за успешното развитие на редица мултидисциплинарни проекти. За признанието и като специалист говори фактът, че тя е търсен участник при изпълнение на проекти. Била е ръководител на 3 и участник в още 6 и национални проекта.

Познавам лично кандидатката и съм с отлични впечатления. Доцент Йорданова е учен с висок авторитет и отговорност, прекрасен експериментатор със задълбочени знания в областта на синтеза и характеризирането на стъклообразни, стъклокристални и поликристални материали с интересни за практиката оптични, каталитични и фотокаталитични свойства.

### **Заклучение**

**Всичко посочено дотук, представя доц. д-р Рени Стоилова Йорданова като безспорен експерт с утвърден авторитет и принос в областта на синтеза на високотехнологични стъклообразни, стъклокристални и поликристални материали притежаващи интересни оптични, каталитични и фотокаталитични свойства. Това ми дава основание убедено да препоръчам д-р Рени Стоилова Йорданова да бъде избрана на академичната длъжност професор по професионално направление 4.2. „Химически науки“.**

София 14.08.2019г.

Подпис:

(проф. д-р Даниела Ковачева)