

РЕЦЕНЗИЯ

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

По конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”
по професионално направление „Химически науки” шифър 4.2, за нуждите на
Лаборатория „Високотемпературни оксидни системи” към ИОНХ-БАН
обявен в ДВ 47 от 04.06.2021 г.

За участие в обявения конкурс са постъпили документи на един кандидат, а именно
гл. ас. д-р Маргарита Кирилова Миланова, ИОНХ-БАН

Кратки биографични данни за кандидата:

Гл.ас. д-р **Маргарита Кирилова Миланова** е придобила магистърска степен в СУ „Св. Климент Охридски“, Химически факултет, гр.София с професионална квалификация Химик, учител по химия с втора специалност физика през 1997 г. Докторската си дисертация на тема ”Синтез и характеризиране на аморфни и поликристални материали на молибдатна основа”, с научни ръководители проф. дхн Я. Димитриев и чл-кор. проф. дхн. Д. Клисурски е защитила през 2005 г. в ИОНХ-БАН. Специализирала е 18 месеца в Химически факултет на Университета Билкент в Анкара, Турция, 6 месеца в Университета на префектура Осака, гр. Осака, Япония и е била стипендиант по програмата Еразъм-мобилност, в рамките на която е посетила Университети в Атина, Авейро и Будапеща. На 01.07.2010 г е избрана за главен асистент в ИОНХ-БАН, Лаборатория „Високотемпературни оксидни системи”, на която длъжност е и в момента.

Обща характеристика на представените материали:

Общият брой публикации на кандидата е 42, от които 38 са публикувани след придобиване на ОНС „доктор“. 30 от общия брой работи на кандидата са публикувани в реферирани и индексирани списания, включени в бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus). Общият брой на забелязаните цитати (без автоцитати на всички автори) е 151, като 146 са от бази данни Web of Science и/или Scopus и 5 цитата са от други източници (Google Scholar). Публикациите, с които гл. ас. д-р Мария Миланова участва в конкурса са 19, от които 8 са представени в качество на

хабилитационен труд (3-Q1, 1-Q2, 4-Q3, 155 точки) и 11 – извън него (5-Q1, 2-Q2, 3-Q3, 1-Q4, 222 точки). В четири от работите д-р Миланова е първи автор, в две - втори, което показва нейното водещо участие. Цитиранията на работите, включени в конкурса, по Web of Science и/или Scopus са 99. Индексът по Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикации, включени в бази данни: Web of Science, Scopus и Google Scholar (без автоцитати на всички автори) е 7, по публикациите, с които участва в конкурса, е 5. Участията на кандидата в международни, чуждестранни и национални конференции са 41, от които след придобиване на ОНС „доктор“ - 28, от тях международни форуми са 21, а национални форуми – 7. Кандидатът е участвал в колективите на 7 национални проекта, от които 2 текущи. Кандидатът се явява за участие в конкурса с общо 859 точки при изискуем минимум от 500 т., съгласно минималните национални и допълнителни изисквания (на БАН и ИОНХ) за участие в конкурса.

С тези показатели представените от гл. ас. д-р Мария Кирилова Миланова 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 и научно-приложната дейност на кандидата:

Научните изследвания на д-р Миланова са посветени на изследвания върху синтеза и структурното охарактеризиране на нетрадиционни молибдатни и волфраматни стъкла в дву- и многокомпонентни системи, с участие на оксиди на тежки метали, преходни метали и оксиди на редкоземни елементи, без участие на класически стъклообразувател. Молибдатните и волфраматните стъкла притежават специфични физични, термични и оптични свойства като суперйонна и електронна проводимост, висока плътност, висока пропускливост във видимата и близката инфрачервена област, висок показател на лъчепречупване и висока термична стабилност, което ги прави изключително привлекателни за практическо приложение като аморфни полупроводници, суперйонни проводници, твърди електролити, температурни и механични сензори, активни среди на различни оптични елементи, оптични влакна, микровълнови диелектрици и др. 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.

Основни научни и/или научно-приложни приноси на работите представени в хабилитационната справка (списък 10-2)

- По отношение на синтеза на нови материали

Определени са областите на стъклообразуване в три молибдатни системи, с участие на преходен метален оксид и оксиди на тежки метали - двукомпонентната $\text{MoO}_3\text{-CuO}$ и трикомпонентните $\text{MoO}_3\text{-CuO-Vi}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-CuO-PbO}$ системи (Работи 1, 2, 4). В първите две системи са определени по една област на стъклообразуване, разположена при състави с високо съдържание на MoO_3 , докато в третата са установени две отделни области на стъклообразуване - около състави с високо съдържание на MoO_3 , където MoO_3 е стъклообразувател, и в областта от състави, богати на PbO , където MoO_3 действа като модификатор. От преохладени стопилки в системите $\text{MoO}_3\text{-CuO-PbO}$ и $\text{MoO}_3\text{-CuO-Vi}_2\text{O}_3$ са получени монофазни кристални продукти PbMoO_4 , $\gamma\text{-Vi}_2\text{MoO}_6$, $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$. Прилагайки различни скорости на охлаждане на стопилката (102-105 K/s), бяха синтезирани дву- и трикомпонентни стъкла от системата $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ с високо съдържание на MoO_3 (80-90 mol%) (3).

Определена е областта на стъклообразуване в системата $\text{ZnO-Vi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ (5). Стъкла са получени в ограничен концентрационен интервал при състави с високо съдържание на WO_3 . Изследванията на системи, с участие на ZnO , са провокирани от факта, че цинкът може да участва в аморфната мрежа като стъклообразувател, формирайки ZnO_4 тетраедри, или като модификатор, чрез ZnO_6 октаедри. Стъкла с участие на ZnO имат луминесцентни свойства и изучаването им представлява интерес заради потенциалното им приложение като оптични материали с повишена термична стабилност.

Получена е серия от четирикомпонентни стъкла в системата $\text{ZnO-Vi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-MoO}_3$ с вариране на съотношението $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ (5) с цел да се установи конкуриращата роля между WO_3 и MoO_3 като мрежообразуватели. Доказано е, че MoO_3 е по-добър стъклообразувател от WO_3 . Установено е, че термичната стабилност на

четирикомпонентните стъкла намалява с увеличаването на съдържанието на MoO_3 . Получени са данни за температурата на застъкляване и температурата на кристализация в тези системи.

Влиянието на оксиди на рядкоземни елементи $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ върху стъклообразуването във волфраматни системи е изучено посредством синтез на монолитни прозрачни стъкла в системите $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7, 8). Установена е решаващата роля на Al_2O_3 за застъкляване на съставите. Показано е, че стъклата от двете системи са с висока термична стабилност. Доказано е, че от преохладена стопилка с евтектичен състав $80\text{WO}_3\cdot 20\text{Nd}_2\text{O}_3$ е получен монофазен кристален $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$, който е потенциален аноден материал за литиево-йонни батерии (7).

- По отношение на структурно охарактеризиране на синтезираните стъкла

Структурата на получените нетрадиционни молибдатни и волфраматни стъкла е изследвана посредством подходяща комбинация от спектроскопски методи, включващи инфрачервена (ИЧ), Раманова, дифузно отразителна и УВ-видима (УВ-Вис), рентгенова фотоелектронна (РФС) и рентгенова абсорбционна (XAFS) спектроскопии (1-4, 8). Получените спектрални данни са интерпретирани чрез сравнителен анализ със спектрални данни за кристални референтни фази с известна структура, които присъстват в изследваните системи според съществуващите субсолидусни фазови диаграми. На базата на този сравнителен анализ е установен близкият и среден порядък (основни структурни единици и видове връзки между тях) на реализираните аморфни мрежи и са разработени модели, описващи структурата на получените стъкла (1, 2, 4, 5, 7). Чрез инфрачервена спектроскопия е доказано, че добавянето на втори компонент към MoO_3 , е свързано с разкъсване на връзките между свързаните чрез общ ръб MoO_6 октаедри ($\text{Mo}_2\text{-O}_2$ връзки), присъстващи в структурата на орторомбичен o-MoO_3 . Вторият компонент фаворизира мрежа, изградена основно от свързани с връх MoO_6 октаедри (Mo-O-Mo връзки). Свързването на MoO_6 полиедрите само чрез един общ кислороден атом позволява формирането на една по-гъвкава неравновесна мрежа, която се запазва при преохлаждане на стопилките. Едновременно с разкъсването на $\text{Mo}_2\text{-O}_2$ връзките започва и формиране на MoO_4 тетраедри в резултат на трансформация на част от MoO_6 в MoO_4 , която продължава с по-нататъшното изменение в състава. MoO_4 тетраедрите имат изолиран характер и участват само в смесени Mo-O-Me връзки; $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Ln}$. Натрупването на голямо количество изолирани MoO_4 групи при състави с най-ниско количество MoO_3 води до влошаване на стъклообразуващата

способност на съставите. Преходът $\text{MoO}_6\text{-MoO}_4$ се осъществява в различен концентрационен интервал в зависимост от вида на другите участващи компоненти, което обяснява и различните концентрационни интервали на определените области на стъклообразуване. Направените от ИЧ-данните структурни заключения за координационното състояние на молибденовите атоми и формирането на различни химични връзки в молибдатната аморфна мрежа са потвърдени и с данни от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (1, 2, 4, 6). Чрез фотоелектронните спектри е доказано присъствие на Mo^{6+} йони в октаедрична (MoO_6) и в тетраедрична (MoO_4) кислородна координация в стъклата от системите $\text{MoO}_3\text{-CuO}$, $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-CuO-PbO}$ (1, 2, 4, 6). Определено е и количественото съотношение $\text{MoO}_6/\text{MoO}_4$ в различни състави стъкла, чрез което беше потвърдено, протичането на $\text{MoO}_6\text{-MoO}_4$ трансформация след добавяне на втори компонент към MoO_3 . (1, 4, 6). Отново чрез данни от фотоелектронната спектроскопия са идентифицирани различни химични връзки в молибдатната мрежа: мостови Mo-O-Mo , смесени Mo-O-Cu/Pb/Bi и Cu-O-Pb/Bi и връзки Cu-O-Cu , Pb-O-Pb и Bi-O-Bi . Установена е промяна в количественото съотношение между тези връзки с промяна на състава (1, 4, 6). Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия е доказано едновременно присъствие на Cu^{2+} и Cu^+ йони в стъкла от системите $\text{MoO}_3\text{-CuO}$, $\text{MoO}_3\text{-CuO-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3\text{-CuO-PbO}$ (1, 2, 4, 6). Редукция на част от Pb^{2+} до Pb^0 е установена само при състави с високо съдържание на PbO в системата $\text{MoO}_3\text{-CuO-PbO}$ (4).

Подобен тип изследвания за волфраматните системи са доказали, че застъкляването е свързано с разграждането на тримерната ReO_3 -тип структура, характерна за моноклинен WO_3 , и нейното трансформиране в слоеста структура, изградена от върхово свързани WO_6 октаедри (5), или в структура, формирана от WO_6 кълъстери с различна степен на полимеризация (7, 8).

Направените обобщения за формирането на аморфната мрежа в изследваните молибдатни и волфраматни системи показват, че решаващ фактор за реализиране на аморфна мрежа при нетрадиционните молибдатни и волфраматни стъкла е съществуването на мостови връзки Mo-O-Mo , W-O-W , между октаедричните групи, както и смесени връзки Mo-O-Me и W-O-Bi(Zn) . Формирането на ръбово свързани W(Mo)O_6 полиедри затруднява стъклообразуването. За молибдатните стъкла едновременното съществуване на октаедрични и тетраедрични единици, в подходящо съотношение, е необходимо условие за застъкляване на съставите.

Експерименталните данни и направените обобщения могат да бъдат използвани като основа за прогнозиране на нови технологични стъкла.

Основни научни и/или научно-приложни приноси на работите извън хабилитационната справка (списък 10-3)

- Структурно охарактеризиране на стъкла в многокомпонентни системи с участие на WO_3 и класически стъклообразувател като B_2O_3 . (публикации 5, 6, 8, 10, 11)

Други волфраматни системи, чието стъклообразуване е изучено от кандидата, са комплексни системи с участие на класическия стъклообразувател B_2O_3 . На базата на ИЧ и XPS данни са установени някои важни структурни особености като формирането на две несъвместими мрежи боро-бисмутатна и волфраматна, както и ролята на добавките от редкоземни оксиди и неодимов оксид за формирането и трансформацията на аморфните полиедрични мрежи. Заключениета за структурните особености на стъклата са потвърдени и от нелинейното изменение на плътността, моларния обем и кислородния моларен обем на стъклата с промяна на състава (8). Чрез сравнителен анализ на физичните параметри (плътност, моларен обем, кислороден моларен обем) на недотирани и дотирани с Eu^{3+} стъкла е установено, че добавянето на Eu_2O_3 повишава компактността на аморфната структура. Стъклата, съдържащи Eu_2O_3 имат повишена термична стабилност, в сравнение с чистото стъкло. Анализът на луминесцентните спектри показва, че $WO_3-La_2O_3-B_2O_3-Nb_2O_5$ стъклата, дотирани с активния Eu^{3+} йон, се характеризират с интензивна емисия при 617 nm и са подходящи обекти за разработване на оптични материали с характеристична червена емисия във видимата област (11).

- Синтез на кристални ванадатни и молибдатни фази, с каталитични, фотокаталитични и електрични свойства (публикации 1, 2, 3, 4, 7, 9).

Чрез механохимично активиран твърдофазен синтез са получени $FeVO_4$ - стабилен и селективен катализатор, с електрохромни свойства и фотокаталитична активност при разграждане на органични замърсители и $LiVMoO_6$ - фотокаталитизатор и електроден материал в литиево-йонни батерии (1, 7). Кристалното съединение $LiVMoO_6$ е получено и по метод на преохладената стопилка, чрез „мек“ механохимичен синтез и чрез контролирана кристализация на стъкло (2, 4, 9). Чрез сканираща електронна

микроскопия, е установено, че синтезираният по този начин LiVMoO_6 се състои от агрегати, формирани от плочковидни и сферични частици със среден размер около 46 nm. Електрохимичният тест показва, че LiVMoO_6 остава стабилен при циклиране и е обещаващ кандидат за приложение като електродно-активна фаза в твърдотелни литиево-йонни батерии (4).

Чрез контролирана кристализация на стъкла със същия химичен състав за кратък период от време са получени кристалните фази $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, които са важни като катализатори в промишления органичен синтез (3).

Лични впечатления и други бележки и/или препоръки

Познавам лично д-р Миланова и съм с отлични впечатления от нейните акуратност и коректност при провеждане на експериментите, както и от задълбочените познания, които тя демонстрира при интерпретацията на резултатите.

Заключение

Всичко посочено дотук, представя д-р Миланова като изграден специалист със знания и умения в областта на синтеза и характеризиране на стъкловидни, стъклокристални и наноразмерни поликристални материали с интересни за практиката оптични, електрични и фотокаталитични свойства. **Това ми дава основание с голяма убеденост да препоръчам на уважаемото жури да избере гл. ас. д-р Мария Кирилова Миланова за „доцент” по професионално направление „Химически науки” шифър 4.2.**

София 24.09.2021г.

Подпис:

(проф. д-р Даниела Ковачева)