

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за доцент
по специалност 4.2 Химически науки (химия на твърдото тяло)
обявен от Института по обща и неорганична химия - БАН
в ДВ брой 46 от 26.05.2023 г.

с кандидат: гл. ас. д-р Александър Светославов Цанев

Рецензент: проф.дхн Мартин Славчев Божинов - ХТМУ

1 Общи положения и кратки биографични данни за кандидата
Гл. ас. д-р Александър Цанев е представил всички необходими документи за участие в конкурса за доцент, обявен от ИОНХ-БАН. Представената справка показва, че неговите резултати надвишават минималните национални изисквания.

1.1 Биографични данни

Александър Цанев е роден на 18.09.1977 г. в гр. Пловдив. През 2001 г. се дипломира като магистър по Неорганична и аналитична химия в Химическия факултет на Софийския университет. От 2004 г. до настоящия момент работи в ИОНХ-БАН като химик, асистент и гл. асистент. Защитава дисертация за научната и образователна степен **доктор** на тема *Получаване и характеризирание на смесени оксидни филми на Zr с редкоземни елементи Ce и Y за каталитично приложение* през 2017 г.

1.2 Участие в научни проекти

Гл.ас. Цанев е участвал в проекта „Национален център за съвременни материали” (UNION) на НФНИ (2009-2013). Освен това, е участник в редица други проекти, финансирани от НФНИ: НФНИ-T01/6 Иновационен подход за получаване на структурирани катализатори за обезвреждане на емисии от метан, КП-06-H27/2 Изследване влиянието на открития космос, върху физико-химичните свойства на стъкло-въглеродни покрития, след продължителен престой на Международната Космическа Станция, както и в Разпределена инфраструктура от центрове за производство и изследване на нови материали и техните приложения, както и за консервация, достъп и е-съхранение на артефакти (ИНФРАМАТ).

2 Описание на представените материали

Научната продукция на д-р А. Цанев обхваща 29 научни труда, от които 21 са публикувани в международни списания. Освен това той е изнесъл над 10 доклада на международни и национални научни форуми. Преди участието си в настоящия конкурс, Александър Цанев е защитил дисертация за получаване на образователната и научна степен доктор (2017). В този смисъл ще бъде рецензирана само тази част от научните трудове, които се отнасят до конкурса за доцент (2 публикации, на които се основава дисертационният труд, се изключват). Като цяло публикациите на д-р А. Цанев са в реномирани специализирани международни списания, като Applied Surface Science, Mater. Sci. Eng. B, J. Electrochem. Soc., Materials Chemistry and Physics (2), J. Mater.Sci.Mater Electron., Solid State Sciences, Catalysts, Materials и др. Има редица публикации в български научни списания, като Compt. Rend. Bulg. Acad. Sci., Bulgarian Chemical Communications, както и в сборници от международни

конференции (J. Physics: Conf.Ser.). Като правило гл.ас. Цанев работи с широк колектив от български и чуждестранни изследователи. Предвид сложността на изследваните системи и широкия спектър от използвани методи често в публикациите участват сравнително голям брой автори. Общият преглед на трудовете недвусмислено показва, че в преобладаващата част от представената научна продукция гл.ас.. Цанев има значимо участие.

3 Обща характеристика на научно-изследователската дейност на кандидата
Научните и научно-приложни изследвания на д-р А. Цанев са в динамично развиваща се интердисциплинарна област – синтез и характеризирание на тънки оксидни филми с приложения като катализатори, електрокатализатори, сензори, функционални и защитни покрития. В следващите раздели накратко ще бъдат разгледани основните получени резултати, генерираните идеи и интерпретации.

3.1 Изследване на корозионната устойчивост на оксидни системи

Чрез XPS е изучен химичният състав на церий-съдържащи конверсионни слоеве върху алуминиева сплав. Получените конверсионни слоеве се състоят от Al_2O_3 , смес от Ce^{3+} и Ce^{4+} (в съотношение 2:3) и Cu^+ , Cu^{2+} . Показано е, че наличието на Cu^{2+} води до увеличена концентрация на Ce^{4+} , който е има висока корозионна устойчивост. Ефектите върху химичния състав и състоянието на елементите от предварителното третиране с NaOH и HNO_3 и последващото третиране на алуминиева сплав с цериеви и фосфатни конверсионни слоеве са също изучени. Изследвани са и анодирани Al сплави, електрохимично модифицирани с Cu , Ni и Cu/Ni – йони. Слоевете алуминиев оксид- Cu съдържат основно $\text{Cu}(0)$, Cu^+ , Cu^{2+} йони. В случай на алуминиев оксид- Ni –слоеве, включеният метал е в трите степени на окисление – $\text{Ni}(0)$, Ni^{2+} , Ni^{3+} , включително Ni_3S_2 . В резултат на XPS – изследването на анодиран цинк, е доказано наличието на $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на повърхността, който подобрява защитна способност срещу корозия на Zn -базирани функционални слоеве и оптично активни сензорни елементи. Анодирането на Zn в боратни електролити води до формиране на цинкови борати на повърхността. XPS изследванията са показали, че при анодиране на цинк в алкални електролити, формиращият се повърхностен слой се състои главно от цинков оксид. Това обуславя тяхната добра корозионна устойчивост при ползването има като анодни материали за батерии. Изследвана е ролята и на термичното третиране на комбинирани цинк/цериеви грундове, формиращи върху нисковъглеродна стомана, за оксидни защитни покрития

3.2 Каталитични материали

Електрохимично са получени и изследвани чрез XPS стъкло-въглеродни електроди, модифицирани с нано размерни покрития от ZrO_2 и $\text{ZrO}_2 + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, приложими като катоди за отделяне на активен хлор. Показано е, че слоевете увеличават скоростта на отделяне на водород и потискат процесите на редукция на хлора. Установено е, че модифицирането на повърхността на стъкло-въглерод с наноразмерни оксиди на Zr и $\text{Zr} + \text{Ce} + \text{Y}$ – оксиди, може да бъде добра алтернатива на съединенията на базата на Cr^{6+} . Изследвани са чрез XPS $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ слоеве, получени чрез плазмено анодиране, и е показано, че частиците бисмутов оксид, включени в TiO_2 , са определящи за фото-каталитичната активност на покритията. Изследвана е чрез XPS ролята на химичния състав върху фото-каталитичното

окисление на метил оранж в присъствието на преходни метали (Mn, Ni, Co), отложени чрез плазмено електролитно окисление отново върху титанови подложки. Демонстрирано е, че фото-каталитичната активност на слоевете зависи до голяма степен от концентрацията на преходни метали в основния електролит, както и от вида на метала.

3.3 Химично синтезирани фази

Чрез XPS са изследвани процесите на получаване на нано кристален борен нитрид чрез йонно разпръскване и последващо термично третиране. Показано е, че в резултат на превръщането на бор-съдържащи тънки органични филми и последващо термично третиране при 450–850°C в азотна атмосфера, се получава нано кристална фаза от борен нитрид. Показано е, че с увеличаването на температурата на последващо третиране, се увеличава и количеството на получената фаза от борен нитрид.

4 Основни научни и научно-приложни приноси

Анализът на научната продукция на Александър Цанев дава възможност да бъде направено обобщение на основните научни и научно-приложни приноси, както следва:

4.1 Обогаляване на съществуващи знания и теории

4.1.1 Изследванията на предварителното третиране на алуминиеви сплави в алкални и кисели среди са показали, че процедурите за предварителна обработка на Al-подложки обуславят образуването на повърхностни оксидни слоеве, различни по своята дебелина и състав в зависимост от обработката. Установено е, че тези разлики са предпоставка и за различна скорост на образуване и хомогенност на допълнително формираните цериеви слоеве, което оказва съществена роля върху корозионната резистентност на алуминиевите проби.

4.1.2 Резултатите от изследването на влиянието на процесите на анодиране и обработка на повърхността на алуминиевата сплав с цериев хлорид показват реакция на окисление на молекула алуминиевия оксид от водата до две молекули $\text{AlO}(\text{OH})$, при която полученият оксид-хидроксид запълва порите на получените конверсионни слоеве. Установено е, че при отлагането на цериев хлорид, на повърхността е формиран $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Показано е, че продуктите на протеклите реакции се утаяват съвместно в опорите на анодните филми и ги блокират.

- 4.1.3 Установен е ефектът на цериевите йони върху корозионната защита на анодирани алуминиевите сплави, покрити с конверсионни слоеве от цериеви оксиди/хидроксиди. При това е показано, че при конверсията цериевият слой практически не влияе от корозионното въздействие на агресивната среда. Показано е също така, че промените, настъпили в резултат на корозионните процеси върху алуминия се изразяват в увеличаване на концентрацията на образуваните корозионни продукти от $AlOOH$ и $Al(OH)_3$. Поради ниската разтворимост на тези продукти, корозионната устойчивост на системата се повишава.
- 4.1.4 Установено е, че конверсионните слоеве, получени при последователно третиране на алуминиевите сплави в разтвори на $NaOH$, HNO_3 и покрити с CeO_x и $CuCl_2$ са със значително по-голяма дебелина, отколкото тези, третирани само с натриева основа. Това е свързано с появата на по-голям брой активни катодни участъци (интерметалиди Al_3Fe) след допълнителна обработка с HNO_3 . Установена е и дебелината на тези конверсионни покрития. В резултат на анализите е установен и механизма на отлагане на тези слоеве. Тези изследвания позволяват оптимизирането на процесите на обработка на алуминиевите сплави, с цел получаването на максимално защитавачи повърхността цериеви конверсионни покрития.
- 4.1.5 Установена е ролята на инкорпорирането на сребърни йони върху повърхностните свойства на алуминиевите сплави, както и връзката на тези свойства с корозионната устойчивост на тези сплави. Установено е, че оксидите, в които не са инкорпорирани със сребърни йони, алуминият се състои изцяло от Al_2O_3 , докато в тези, съдържащи сребърни йони, алуминият е под формата на Al_2O_3 , придружен от $Al(OH)_3$ и $AlO(OH)$. Установено е и, че среброто се инкорпорира в порите на алуминиевите сплави е под формата на Ag^+ , което предполага наличието на процес на окисление преди неговото навлизане. В резултат на това е установен и механизма на инкорпорирането му – окисляването на Ag вероятно протича с миграцията на O^{2-} йони навътре от електролита през повърхността на дъната и стените на порите на алуминиевата сплав.

4.2 Научно-приложни приноси

- 4.2.1 Установено е, че при отлагане на фосфатни покрития от разтвори на Na_3PO_4 или $NH_4H_2PO_4$ върху конверсионни слоеве, повърхността на тези слоеве е изцяло покрита с малко разтворими и неразтворими PO_3^- и P_2O_5/P_4O_{10} . Въз основа на данните от XPS е установено съществено влияние на фосфатните последващи обработки върху химичния състав и валентното състояние на елементите на повърхността на изследваните системи.
- 4.2.2 В резултат на фосфатната обработка, концентрациите на Al_2O_3 и $Ce_2O_3 + CeO_2$ в цериевите конверсионни покрития са съществено редуцирани за сметка на образуването на $AlPO_4$ и $AlOOH$, $CePO_4$, както и съединения от типа – PO_3^- , P_2O_5/P_4O_{10} . Това води до намаляване на скоростта на дифузия на хлоридни йони в тези слоеве и потиска питингообразуването.

5 Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература.

Научната дейност на д-р Цанев и научните колективи, в които той участва, е добре известна на изследователите в областта на простите и смесени оксиди с каталитични свойства, повърхностната обработка на металите с цел защита от корозия и получаване на многофункционални оксидни тънки слоеве и нанокмозити. В представените материали са забелязани 64 цитата (съгласно базата данни Scopus), почти изцяло от чужди автори, на работите, включени в конкурса. Някои от работите са цитирани многократно, като Materials Chemistry and Physics (2019) – 8 пъти, International Journal of Electrochemical Science (2018) – 7 пъти, Journal of Physics: Conference Series (2016) -6 пъти, и др.. Представеният в Scopus индекс на Хирш е 6, след отсяване на автоцитатите на всички съавтори 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Проблематиката, в която са постигнати основните научни и научно-приложни резултати на гл.ас. Цанев е водеща и перспективна за науката и технологиите. Синтезът и характеризирането на тънки метални и оксидни филми с оптимални свойства за редица важни приложения откриват широки възможности (някои от които уникални) за фундаментални и научно-приложни изследвания, като в последните няколко десетилетия тази научна област се обособи като бързоразвиващ се дял на неорганичното материалознание.
- Научното развитие на гл.ас. Цанев е хармонично. Той последователно минава през научните степени и звания, което му е позволило да се оформи като ефективен и значим учен.
- Гл.ас. Цанев и научните колективи, в които участва, са направила задълбочен анализ на редица проблеми в изследваната област и са се насочили систематично към решаването им. В процеса на научноизследователската си работа колективите генерират нови задачи и идеи със значимото участие на д-р Цанев.
- Научните приноси на Александър Цанев са съществени и са получили много добра международна оценка. Тези резултати са постигнати чрез значителни по обем комплексни изследвания, проведени на много високо ниво върху сложни системи и явления. Наукометричните му показатели са много добри, което е критерий за нивото на проведените изследвания и получените резултати, и напълно отговарят на високите изисквания на Правилника за условията и реда за заемане на академични длъжности в Института по обща и неорганична химия към БАН.

Ето защо си позволявам убедено да препоръчам на Почитаемото научно жури да присъди научното звание **ДОЦЕНТ** по специалност 4.2 Химически науки (Химия на твърдото тяло) на гл.ас. д-р **Александър Светославов Цанев**.

София, 17.09.2023 г.

Рецензент:
(проф. дхн М. Божинов)