

РЕЦЕНЗИЯ

Per. № 3110/21.08.2025 г.

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен „доктор“ в професионално направление 4.2 „Химически науки“ (Неорганична химия)

Автор: ас. Георги Василев Русев, Факултет по природни науки, Държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“, гр. Бургас

Тема: „Синтез, структура и свойства на оксотелурати(IV, VI) на елементи от IVB група“

Рецензент: проф. д-р Виолета Георгиева Колева, Институт по обща и неорганична химия - БАН

Съгласно заповеди на Ректора на Държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“ гр. Бургас, № УД – 235/30.06.2025 г. и № УД – 258/08.07.2025 г. съм назначена за член на научното жури и рецензент по процедура за защита на дисертация за присъждане на образователната и научна степен доктор“ по докторска програма „Неорганична химия“ в професионално направление 4.2. Химически науки. Представеният от Георги Русев комплект от материали включва следните документи: дисертационен труд, автореферат на български и английски език, автобиография, копия на статиите по дисертацията и справка за изпълнение на минималните национални изисквания за ОНС „доктор“.

1. Информация за дисертанта

Инженер Георги Русев е завършил висшето си образование в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ гр. Бургас, с бакалавърска степен по „Органични химични технологии“ и две магистърски степени по „Компютърни системи и технологии“ и по „Информатика и информационни технологии в химията и химичното образование“. През февруари 2021 г. е зачислен като редовен докторант в същия университет с ръководител на докторантурата доц. д-р Светлана Желева. Понастоящем е асистент в катедра „Химия“ на същия университет.

2. Актуалност на проблематиката

Темата на дисертацията адресира актуален проблем от неорганичното материалознание, свързан с изучаване на нови материали с потенциално приложение в различни области. Дисертационният труд е посветен на изучаване на оксотелурати(IV,VI), които представляват интерес както от фундаментална гледна точка за изясняване на разнообразието от кристални структури, така и от гледна точка на практическо им приложение основно в оптоелектрониката, фотониката, лазерните технологии, енергетиката, фармацията и др. Това е свързано с редица важни техни характеристики като нелинейни оптични свойства, термоелектрични, пиезоелектрични, полупроводникови свойства, висока йонна и електронна проводимост, биологична и каталитична активност и много други. Конкретните обекти на изследването са оксотелуратни соли на Ti, Zr и Hf, които са слабо изучени, а техните специфични свойства ги правят ценни за различни технологични приложения.

3. Характеристика на дисертационния труд

Представеният ми за рецензия дисертационен труд на Георги Русев е по тема, която напълно отговаря на научната специалност „Неорганична химия”. Накратко, той е насочен към комплексно изучаване на група от нови оксотелурати на Ti, Zr и Hf чрез използване на набор от методи на анализ за определяне на техните физико-химични характеристики и някои свойства.

Дисертацията е написана според изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Университет „Проф. д-р Асен Златаров”. Тя съдържа всички необходими раздели: Въведение, Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Изводи, Научни приноси, Декларация за оригиналност и Литература. Дисертационният труд е разписан на 159 страници, включва 75 фигури, 19 таблици и са цитирани 257 литературни източника. Пропорциите между основните компоненти на дисертацията най-общо съответстват на наложените се в практиката, а именно: литературен обзор от 45 стр. (около 28 %), експериментална част от 9 стр. (6 %) и резултати и обсъждане от 74 стр. (47 %). Считам, че това съотношение между тези основни раздели е оптимално.

Обзорно-аналитичната част включва четири основни точки с 31 фигури и е основана върху 158 литературни източника, които са адекватни на темата и в голямата си част са коректно цитирани.

Първата и втората точка дават информация общо за оксотелуратите, която е в две насоки: (1) Детайлно описание на кристални структури; (2) Синтез, охарактеризиране и свойства. Очертана е разликата в кристалохимичните особености на оксотелуратите в зависимост от степента на окисление на Te. Демонстрирано е огромното разнообразие от кристални структури, особено за оксотелурати(IV), породено от променливото координационно число на Te(IV) в оксотелуратния анион (от 3 до 5) и наличието на стереохимично активна несподелена електронна двойка на Te(IV). Обобщена е огромна информация за химичния състав на оксотелурати(IV,VI) на s-, p-, d- и f-елементите, заедно с методите на получаване като хидротермален синтез, утаяване, твърдофазен синтез и метод на Чохралски за монокристални образци. Предоставени са данни за техни вибрационни характеристики, термична стабилност и фазови трансформации.

Третата точка е посветена на оксотелурати на Ti, Zr и Hf като разглеждането е много изчерпателно и отново е направено по степени на окисление на Te. При Te(IV) и за трите елемента са познати трителурати(IV), MTe_3O_8 където $M = Ti, Zr, Hf$, чиито кристални структури са определени. Трителуратите на Ti и Zr са изоструктурни и формират непрекъснат ред твърди разтвори в целия диапазон от състави.

От двойните оксотелурати са разгледани телуро-волфраматите на K, Rb, Cs, литиево метални телурити $Li_3MTe_4O_{11}$ (където $M = Al, Ga$ и Fe), ванадиево-оксотелурати(IV) на Sr и Cd, както и такива на лантаноидни и актиноидни елементи. Сравнително малко на брой са литературните данни, често противоречиви, за оксотелурати на Te(VI). Те са със сложен химичен състав, не винаги добре дефинирани, в повечето случаи съдържащи вода и в аморфно състояние, което допълнително затруднява коректното им идентифициране.

Разгледани са двойни оксотелурати с разнообразни структури като: $\text{Na}_2\text{M}_2\text{TeO}_6$ (където $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}$) със структура тип брусит, такива с перовскитен тип структура като $\text{Pb}_2\text{CaTeO}_6$, както и със слоеста структура - $\text{A}_2\text{Ni}_2\text{TeO}_6$ ($\text{A} = \text{H}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$). Дадени са примери за редица съединения със смесена степен на окисление на Te. Ще спомена само някои от тях като: $\text{Cs}_2\text{Te}_2\text{O}_5$, $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$, ACuTe_2O_7 ($\text{A} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$), $\text{Th}_2\text{Te}_3\text{O}_{11}$ и др. Освен детайлното описание на кристалните структури са коментирани методите на синтез, техни вибрационни характеристики и физични свойства. Според мен, обаче, мястото на двойните оксотелурати е в първа точка, а не в трета, която по заглавие е фокусирана към оксотелурати на Ti, Zr и Hf.

Въз основа на литературния обзор са направени 3 извода, а не 5 както са разписани в труда, тъй като по същество последните 2 извода повтарят вече казаното в първия извод. Според мен тук е мястото на Целта и на задачите за решаване, които следват от литературния обзор, но в дисертацията те са формулирани в края на раздела „Въведение“. Целта на дисертацията е да се синтезират и охарактеризират титаниеви, циркониеви и хафниеви оксотелурати(IV,VI), да бъде определена тяхната кристална структура и да се изучи кинетиката на разлагане и каталитичната им активност. Съответно са разписани задачи за изпълнение, които да адекватни на поставената цел.

Експерименталната част подробно описва хидротермалния метод на синтез на оксотелуратите, използваните реагенти и експерименталните условия. Приложени са голям набор от експериментални и теоретични методи за анализ, което според мен надхвърля изискванията за този тип дисертационен труд. От експерименталните методи такива са прахова рентгенова дифракция и дифракция на монокристал, ИЧ спектроскопия (неправилно причислена към методите за анализ на повърхността), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), сканираща електронна микроскопия (SEM), термичен анализ (TG/DTA, TG/DSC). От теоретичните методи са приложени теорията на функционала на плътността с изчисляване на молекулен електростатичен потенциал и анализ на граничните молекулни орбитали, както и анализ на повърхността на Хиршфелд за оценка на междумолекулните взаимодействия. Кинетиката на разлагане при неизотермични условия е проследена с интегрален метод, а каталитичната активност е изследвана за реакция на синтез на бутилацетат.

Резултатите и обсъждането са представени в две основни точки и доста подточки. В концентриран вид проведените изследвания и най-важните резултати могат да се обобщят както следва:

1) Чрез хидротермален синтез са получени нови не добре изкристализирани фази от хидратирани цирконил хидрогентелурат ($\text{ZrO}(\text{HTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и хафниев хидрогентелурат ($\text{Hf}(\text{HTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

2) По метода на молекуления електростатичен потенциал е получена информация за електронната структура, а отгук и химичната реактивоспособност на синтезираните $\text{ZrO}(\text{HTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{HTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Установено е, че нуклеофилната реактивност на цирконил хидрогентелурата се определя от положителния заряд на водородните атоми, принадлежащи на HTeO_4 йона, докато при Hf-сол най-висок положителен заряд е отчетен

при водородите от водната молекула. Те-атоми в хафниевия хидрогентелурат притежават позитивен положителен потенциал, отколкото тези в цирконил хидрогентелурата. Тези данни са използвани по-нататък при интерпретация на механизма на реакцията на естерификация с използването на тези две соли като хетерогенни катализатори.

3) За първи път е изучено температурното поведение на $\text{ZrO}(\text{HfTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{HfTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ до 1000°C . Установено е, че процесите на термично разлагане и при двете соли до 1000°C са свързани с последователно отделяне на вода, кислород и телурови оксиди. Изучена е и кинетиката на термичното разлагане при неизотермични условия като по интегрален метод са определени уравненията, описващи най-добре процесите и са изчислени кинетичните параметри (активизираща енергия и пред-експоненциален множител в ур. на Арениус) в различни температурни интервали. Определени са и термодинамичните параметри на преходните състояния. На базата на изчисленияте активизиращи енергии е показано, че Hf-сол е термично по-стабилна от Zr-сол. Най-ниска е активизиращата енергия за дехидратацията на солите, който процес протича до около 200°C , а най-висока е за етапа на разлагане между 800 и 1000°C , като и двата процеса са с химически контролиран механизъм.

4) Тествана е каталитичната активност на $\text{ZrO}(\text{HfTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{HfTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в реакцията на естерификация на оцетна киселина с 1-бутанол за синтез на бутилацетат. Намерено е, че Zr-сол е със значително по-висока каталитична активност като добивът при нейното използване достига до 47.4% спрямо 16.5 % при използване на Hf-сол. Разликата в каталитичното поведение на двете соли е в добро съгласие с данните от изчисленията по метода на молекулния електростатичен потенциал. При Zr-сол е изучено влиянието на количеството на катализатора и температурата, определена е скоростната константа, енталпията и ентропията на процеса. Предложен е механизъм на реакцията на естерификация, в който важна роля играе киселинният водороден атом в HfTeO_4 аниона като център за нуклеофилна атака от бутилетанола.

5) По хидротермален път са получени в кристално състояние ZrTeO_4 и HfTeO_4 . Намерено е, че те кристализират в моноклинна пространствена група C/m с близки решетъчни параметри. В следствие е направена корекция на формулата на HfTeO_4 с включване на хидратна вода в състава ($\text{HfTeO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) и подробно е изследван процесът на термичното и разлагане. Предоставени са данни за кинетиката на разлагане при неизотермични условия, като в допълнение е направено и удостоверяване по изотермичен метод.

6) Циркониев хлоро-оксотелурат $\text{ZrTe}_2\text{O}_6\text{Cl}$ е получен като монокристал чрез хидротермален синтез. Определена е неговата кристална структура чрез рентгенова дифракция, но приносът за това е на колегите от Институт по минералогия и кристалография - БАН, макар, че това не е отбелязано в дисертацията. С оглед получаване на по-детайлна информация за характера на взаимодействията е приложена теорията на функционала на плътността и е направен анализ на повърхността на Хиршфелд. Изчисленияте теоретични UV-vis, ИЧ и Раман спектри са сравнени с експерименталните. Изчисленияте абсорбционни ивици

в UV-vis спектъра показват систематично отместване към по-високите дължини на вълната. При ИЧ и Раман спектрите, според мен, отклоненията теоретичен/експериментален спектър са по-големи. Според проведения термичен анализ това съединение се разлага над 200 °C с отделяне последователно на хлор и TeO_2 с образуване при 1200 °C на ZrTeO_4 .

4. Приноси

Като цяло, основният научен принос на дисертационния труд е получаване на нови данни в областта на неорганичната химия, които допълват и обогатяват познанията за оксотелурати.

5. Наукометрични данни

Дисертационният труд е базиран на три публикации, двете от които с квантили Q3, а третата (J. Mol. Str.) с квантил Q2 (а не както е посочено Q1). Статиите са с 4 - 5 автора, като в една от тях докторантът е първи автор. Не мога да си обясня, обаче, защо в справката за наукометричните показатели на ас. Русев са включени само първите две статии (30 точки), според мен това не е редно. При всички случаи минималните национални изисквания за ОНС „доктор“ са изпълнени. Резултати от дисертацията са докладвани на 4 научни форума в България.

6. Автореферат

Авторефератът отразява съдържанието на дисертационния труд, но липсват обобщения на резултатите и е доста по-дълъг в сравнение с общоприетия обем до около 40 стр.

7. Критични бележки, коментари и препоръки

1) Частта 1.4 от „Резултати и дискусия“ е разписана не достатъчно ясно. Първо, груба грешка е при рентгеновата фотоелектронна спектроскопия да се говори за „ядрени нива“ (очевидно директен превод от английски), което показва не познаване на същността на метода, който дава информация за окислителното състояние на елементите, а не за ядрата. Фигури 37 и 38 не са „XPS профили“, а са XPS спектри в областите на свързващи енергии на съответните атоми. От така написаните 5 страници текст дори не се разбира, коя е степента на окисление на елементите Te, Zr и Hf, а това е смисъла на използване на този метод.

2) На стр. 61 е направен извод, че „нуклеофилната реактивност на цирконил хидрогентелурата се определя от положителния заряд на водородните атоми“. Само че, не е специфицирано кои са тези водородни атоми - от водната молекула или от HTeO_4 аниона. В същото време коментираните водородни и кислородни атоми със съответните номера не могат да се открият на Фиг. 36, а Фиг. 44, коментирана на стр. 62 въобще липсва в дисертацията.

3) Имам сериозни съмнения по твърдението, при че $\text{Hf}_3\text{Te}_3\text{O}_{12} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ загубата на маса от 3.89 % в температурен интервал 605-810 °C е свързана с отделяне на вода - това е изключително висока температура за дехидратация. Ако все пак допуснем, че това е вярната интерпретация, то би следвало в ИЧ спектъра ивицата на валентните трептения на хидратната вода да е отместена при много по-ниско вълново число, напр. под 3200 cm^{-1} , поради предполагаемо силно свързване на тази вода. Но това не се наблюдава. Препоръчвам, пре-анализиране на данните в тази част и да се направи изследване чрез ТГ/ДТА комбинирано с масспектрометрия, за да се направи коректна интерпретация на термичните

данни, което ще спомогне и за уточняване на химичната формула на тази сол - дали е безводна сол или хидрат. Това, че в ИЧ спектъра има ивици при 3406 и 1627 cm^{-1} , не означава със сигурност, че се е образувал хидрат - такива ивици почти винаги ще се видят в спектрите на безводни соли и оксиди, а дори в спектъра на таблетка от КВг. Тези ивици, би могло да се дължат на повърхностно адсорбирана вода, което се потвърждава и от наблюдаваната първоначална загуба на маса от 0.8 %.

4) В извод 1 е написано: „Получените кристални фази притежават необходимата фазова чистота и ясно изразени красталографски параметри на $\text{ZrO}(\text{HfTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{HfTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ “, което не съответства на реално получените резултати на стр. 57-59. Рентгенограмите показват широки пикове на недобре изкристализирани фази, така че за фазова чистота не може да се говори, а естествено, че няма как да се пресметнат дори параметри на елементарните клетки. В същото време на стр. 58 е написано „Детайлният анализ установи, че пикове, изразяващи конкретно фаза цирконил хидрогентелурат“ не се наблюдават в рентгенограмата на ZrOHfTe .

5) Според мен мястото на точката „Разпространение на резултатите“ трябва да бъде на края на дисертацията, а не преди литературата, както е направено.

6) Допуснати са грешки по отношение на някои термини и изрази, които са буквален превод от английски. Ще спомена много малко от тях. При разглеждане на ИЧ спектрите се използват термини като „разтягащи и огъващи вибрации“, вместо валентни и деформационни вибрации (трептения). Намирам в текста изрази като „три-дименсионни рамкови структури“, „ъглови споделени $(\text{Al/Te})\text{O}_6$ октаедри“, минерала „брукит“ вместо брусит, „неизотермен режим“ и много други. Някои литературни източници са непълно и неясно цитирани (напр. 36, 48, 49, 257 и др.).

8. Въпроси към дисертанта

Към дисертанта имам следните въпроси:

1) В литературния обзор има доста фигури за кристални структури без да е посочен източника и не става ясно дали структурите са взети от литературни данни или са визуализирани допълнително при използване на софтуер като VESTA.

2) Как е определен химическият състав на недобре изкристализираните фази $\text{ZrO}(\text{HfTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{HfTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, за които са дадени точни формули? Аз не намерих данни в тази връзка.

3) Не е дадена информация как е подбрана входящата геометрична структура на $\text{ZrO}(\text{HfTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Hf}(\text{HfTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (фиг. 36), използвана за изчисляване на разпределението на електронната плътност при тях. Какъв е критерия в случая, че така избраният геометричен модел е подходящ и описва добре системите, при положение че няма сравнение на експериментални с теоретични данни? Правени ли са изчисления при бидентатно свързване на HfTeO_4 йона?

4) Коя все пак е степента на окисление на Te, Zr и Hf в съединенията цирконил хидрогентелурат ($\text{ZrO}(\text{HfTeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и хафниев хидрогентелурат ($\text{Hf}(\text{HfTeO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) по данни от XPS, а не по предложената формула?

5) По коя програма са определени параметрите на елементарните клетки на $ZrTeO_4$ и $HfTeO_4$?

6) При оптимизиране на молекулната структура на телуровия оксихлорид ($ZrTe_2O_6Cl$), не е ли избран доста малък фрагмент от вече определената кристална структура (фиг. 62)?

7) С оглед на факта, че дисертантът няма опит в областта на химията преди докторантското обучение, а срокът за обучение е само 3 години, аз изразявам сериозни съмнения относно степента на неговото участие при анализиране и интерпретиране на данните, особено предвид обема на представените данни от толкова различни експериментални и теоретични методи. В тази връзка моят въпрос е: Къде от всичките дейности и приложени методи на анализ ас. Георги Русев се чувства най-подготвен и е участвал в най-висока степен при изследванията?

9. Заключение

Въпреки немалкия брой забележки към дисертацията, на базата на получените резултати и изпълнените минимални национални изисквания като цяло оценявам положително дисертационния труд на Георги Русев и препоръчам на Научното жури да му присъди образователната и научна степен "доктор".

Рецензент:

18.08.2025 г.

/проф. д-р Виолета Колева/

Подпис заличен
Чл.2 от ЗЗЛД