

## РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Светлана Димитрова Желева, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“  
в област на висше образование **4. Природни науки, математика и информатика**,  
професионално направление **4.2. Химически науки, докторска програма по**  
**Неорганична химия**

*Автор на дисертационния труд:* **инж. Денчо Иванов Михов** – редовен докторант към  
катедра “Химия“, Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас,

Научен ръководител: **доц. д-р Румяна Янкова**

*Тема на дисертационния труд:* **„Експериментални и теоретични изследвания на**  
**селенатни системи“**

*Основание:* член на научно жури по процедура за защита на дисертационен труд за  
придобиване на ОНС “доктор“, съгласно Заповед № УД-289/26.10.2022 г. на Ректора на  
Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас

### **1. Информация за докторанта**

Денчо Иванов Михов завършва висше образование във ВХТИ „Проф. д-р Асен Златаров“ през 1988 г. и придобива магистърска степен с професионална квалификация „инженер-химик“. Веднага след завършването си започва работа във ВХТИ „Проф. д-р Асен Златаров“ като асистент в катедра „Неорганична химия“ и в продължение на 10 години преподава и развива научноизследователска дейност, кариерно израствайки в академичните длъжности „старши асистент“ и „главен асистент“. През 1999 г. излиза от структурата на висшето образование и започва работа като управител в Дружество за заетост и структурно развитие, гр. Айтос, където отговаря за организирането и осигуряването на временна заетост. От 2002 г. е управител на Издателство „Либра Скорп“ и се занимава с издаване на книги: художествена литература, научна литература (учебници, учебни помагала за студенти, научни монографии), научно-популярна литература, краезнание.

През месец февруари 2021 г. инж. Денчо Михов е зачислен в редовна форма по докторска програма „Неорганична химия“ към катедра „Химия“ на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас и в рамките на по-малко от 2 години подготвя е представя за защита своя дисертационен труд. Безспорно, академичния опит, който има кандидата, както и дългогодишния му професионален опит като издател допринасят за добрата организация на работата му и навременната му подготовка по докторската програма.

## 2. Коментар по дисертационния труд

Дисертационният труд на инж. Денчо Михов представлява актуално научно изследване върху изучаването на селенатни системи на едновалентни и двувалентни метали, имащи все по-нарастващо значение за практиката – използват се като добавка при електролитно извличане на манган или при електролитни борни покрития, в медицината за изследване на инхибиторния им ефект върху тумори, в селското стопанство като инсектициди и др. Изучаването на процесите на образуване на смесени кристали и двойни соли и овладяването на фундаменталните закономерности, на които се подчиняват, води до възможност за прогнозиране на типа на диаграмите на разтворимост.

Дисертационният труд е изложен в осем раздела, като в раздел IX, X и XI последователно са представени научните приноси, публикациите по темата и участията на докторанта в научни форуми. Обемът на дисертационния труд е 139 стандартни страници, в които са цитирани 199 литературни източника, преди всичко на латинеца. Поместени са 30 таблици и 24 фигури. Структурата на дисертационния труд изцяло отговаря на изискванията за съдържание и обем съгласно ПУРПНСЗД в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас.

Направеният *литературен обзор* (Раздел II) представя известни факти относно синтеза на селенатни системи на едно- и двувалентни метали, охарактеризиране структурата на селенати и двойни селенатни соли, както и изследване на физикохимичните им свойства. На тази база ясно и точно е изведена целта на дисертационния труд – термодинамично изследване на фазовите равновесия в системи на метални селенати с оглед получаване на нови соли. Обект на изследване са системи от алкални селенати и селенати на двувалентни метали, предимно от 3d-преходна серия. Формулираните седем изследователски задачи напълно съответстват на поставената цел и се отнасят до: изследване изотермите на разтворимост на селенатните системи и определяне на състава на получените равновесни фази, определяне активността на водата при различни концентрации на компонентите в бинерните разтвори на алкални селенати посредством изопиестичен метод и изчисляване на осмотичните коефициенти и коефициентите на активност; определяне на моларните изобарни топлинни капацитети и изчисляване на енталпията и термохимичния потенциал на алкални селенати за различни температури; извършване на количествено описание на трикомпонентните системи, включващо както тройните термодинамични параметри (осмотични коефициенти, коефициенти на активност, активност на вода, химичен потенциал, енергия на Гибс и др.), така и теоретичен разчет на изотермите на разтворимост на трикомпонентните системи, комбинации от съответните бинерни.

В третия раздел на дисертационния труд *„Развитие на термодинамичните изследвания на смесени разтвори на силни електролити“* е представен теоретичния подход, който е приложен с цел извеждане на количествени закономерности, описващи пълно състоянието на изследваните селенатни системи с възможности за прогнозиране и

теоретични разчети на техните диаграми на разтворимост. Описани са закономерностите на равновесното получаване на смесени кристали и двойни соли из трикомпонентни водно-солеви системи, както и методите за взаимно пресмятане коефициентите на активност и осмотичните коефициенти на разтвори на електролити (уравнения на Гибс-Дюхем и Дебай-Хюкел). Охарактеризирана е термодинамика на смесени разтвори на силни електролити, представен е методът на Питцер за бинарни и многокомпонентни системи и подходът за неговото прилагане, както и информация за определяне на някои основни термодинамични величини – топлемост, ентропия, енталпия, енергия на Гибс.

Обсъждането на резултатите от проведеното експериментално и теоретично изследване на синтезираните селенатни системи е представено в раздел IV „Експериментални данни от изследване на равновесието в тройни водно-солеви селенатни системи“. Изучени са съставите на съществуващите равновесни фази на следните 16 тройни селенатни системи при 25°C:  $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{MnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{CdSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 - \text{FeSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{ZnSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{SeO}_4 - \text{CuSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Установено е, че при 25°C изкрystalлизират само чисти соли от системите:  $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{MgSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{CoSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 - \text{NiSeO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . В останалите селенатни системи са получени двойни соли, като действителното съдържание на компонентите в твърдата фаза е определено по метода на Шрайнемакерс, а съдържанието на кристализационна вода – чрез дериватографски анализ. Проведен е и рентгенофазов анализ и са изчислени междуплоскостните разстояния. Направена е съпоставка на двойните соли, получени между аналогични сулфати и селенати, от където е видно, че успоредно с йонните радиуси на катионите, анионите също играят роля в образуването на новите структури.

В раздел V „Експериментални данни от изопиестичното изследване на селенатни системи“ на дисертационния труд е определена зависимостта активност-модалност на компонента в бинарни разтвори на алкални селенати и е приложен метода на Питцер за изчисляване коефициентите на активност в бинарни селенатни системи. Във връзка с последното е разработена компютърна програма, с помощта на която са изчислени коефициентите на активност на литиевия, натриевия, калиевия, рубидиевия и цезиевия селенати в бинарните им ненаситени и наситени разтвори.

Данните относно физикохимичното охарактеризиране на синтезираните селенати са представени в раздел VI „Топлинни капацитети, енталпия, ентропия и термодинамичен потенциал на селенатни твърди фази“. Описана е пробоподготовката за провеждане на калориметрични изследвания, апаратурата и принципа на метода. Определени са моларните изобарни топлинни капацитети на пет алкални селенати, осем селенати на двувалентни метали и 34 двойни соли на селенати от типа  $\text{M}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{MeSeO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (където  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ,

Rb, Cs, NH<sub>4</sub> и Me = Mg, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Mn, Cd). На базата на температурната зависимост и стандартната ентропия са изчислени енталпията и термохимичния потенциал на съединенията за различни температури.

Приложени са два метода за оценка на някои термодинамични параметри и интерпретиране на диаграмите на разтворимост на селенатните системи: 1) уравненията на Лицке и Стоутън, метод доразвит от Майснер и Кусик и 2) метода на Питцер за количествено описание и теоретичен разчет на диаграмите на разтворимост. В резултат на това са изчислени коефициентите  $q$  (по уравнението на Майснер-Кусик), производението на разтворимост ( $\ln IP$ ) и енергията на Гибс на образуване ( $G_f^\circ$ ), както за отделните компоненти, така и за двойните соли. Чрез регресионен анализ по данни от изопиестичните изследвания в бинерните системи са определени бинерните параметри в уравненията на Питцер за пет бинерни и за 25 тройни селенатни системи.

Във основа на извършеното експериментално и теоретично изследване на 16-те селенатни системи, в раздел IX от дисертационния труд са изведени седем съществени научни приноси, кореспондиращи с получените резултати. Част от резултатите, отнасящи се до изследване на фазовите равновесия в някои от селенатните системи са представени на два научни форума през 1990 г., а други върху определяне на термодинамичните свойства и антитуморното действие на селенати – на две международни конференции през 2021 г.

Съдържанието на представения от докторанта инж. Денчо Михов автореферат отразява достоверно целите, задачите, основните резултати и научните приноси, изложени в дисертационния труд.

По дисертационния труд са представени 3 научни публикации, които се индексират в световноизвестните бази данни Scopus и Web of Science, съответно публикувани в *Monatshefte für Chemie* през 1993 г. (1999: IF=0.377, Q2, 20 т.), *Chemical Data Collections* през 2021 г. (IF=0.2017, Q3, 15 т.) и *Journal of Molecular Structure* (2021: IF=0.48, Q2, 20 т.). И трите публикации са в съавторство с научния ръководител на докторанта и отразяват тематиката на дисертационния труд по докторската програма „Неорганична химия“.

Съгласно минималните национални изисквания и ПУРПНСЗД в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас, изискуемият минимум за присъждане на ОНС „доктор“ в професионално направление „Химически науки“ е 80 точки – 50 точки за представяне на дисертационен труд (група от показатели А) и 30 точки (група от показатели Г). Научната продукция на докторанта инж. Денчо Михов по т. 7 от „група показатели Г“ (научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация Scopus и Web of Science) възлиза на 55 точки, което носи общо **105 точки като изпълнено изискване** за присъждане на ОНС „доктор“ в професионално направление 4.2. Химически науки.

### 3. Заключение

Дисертационният труд разглежда актуален научен проблем, фокусиран върху теоретични и експериментални изследвания на селенатни системи на едновалентни и двувалентни метали. Резултатите от тези изследвания допринасят за развитието на науката в приложен аспект в различни направления – електрохимия, медицина, селско стопанство, полупроводникова техника и др. Считаю, че изследователската работа е добре планирана и успешно реализирана от докторанта. Личното ми впечатление, придобито в резултат на две годишното му обучение и провеждане на изследователска работа в катедра „Химия“, е че инж. Денчо Михов притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения, позволяващи му самостоятелно провеждане на научно изследване в областта на неорганичната химия.

Предвид изложеното дотук, убедено давам своята положителна оценка за проведеното изследване, постигнатите резултати и очертаните приноси на дисертационния труд. Гласувам с „ДА“ за присъждането на ОНС „доктор“ по „Неорганична химия“ на инж. Денчо Иванов Михов в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2 Химически науки.

16.12.2022 г.

Член на научното жури:

доц. д-р Светлана Желева

Подпис заличен  
Чл.2 от ЗЗЛД