

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО
МИНЕРАЛОГИЯ И ДОКТОРАТИ
№ 108/11-15/17/23/28/17. СТАНОВИЩЕ
СОФИЯ

за дисертационния труд на Лилия Владимирова Цветанова "Структурна характеристика на йонообменен ETS-4", представен за присъждане на образователна и научна степен "доктор" от проф. д-р Георги Киров

Титаносиликатът ETS-4 е синтетичен аналог на редкия минерал зорит с зеолитоподобна кристална структура и свързаните с това йонообменни и сорбционни свойства и възможни практически приложения. Допълнително, в ИМК в последните години от Ст. Фердов и Вл. Костов-Китин бяха осъществени много успешни работи по синтеза и модифицирането на титаносиликати, в това число и на ETS-4. Независимо от големия интерес към титаносиликатите и сродните съединения в кристалохимията им има много нерешени проблеми, така че разработката на предложения за разглеждане труд е съвсем на място.

В дисертацията са представени резултатите от изследването на монокристални образци в $(\text{Na-K})^+$, Cs^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} форма, предоставени от С. Фердов, както и $(\text{Na-K})^+$, Cs^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} и Zn^{2+} - ETS-4 поликристални образци, синтезирани и йонообменно модифицирани от авторката. При изследването им са приложени сканираща електронна микроскопия и енергийно дисперсна спектроскопия, DTA-TG анализ, монокристален рентгеноструктурен анализ при 290 и 150 K и прахов рентгенодифракционен анализ при стайна температура и *in situ* до 550°C. Литературната справка включва 103 заглавия.

Основните приноси са свързани с рентгеновите дифракционни изследвания в широк температурен интервал от -130 до +550°C. За първи път са уточнени кристалните структури на 8 от монокристалните образци при 150 K, а на Ag-, Mn-, Ni- и Cu-ETS-4 и при стайна температура. Особено внимание е отделено на изследването на влиянието на йонния обмен и температурата върху еластичността на титаносиликатния скелет, *In situ* е изследвана термичната стабилност на различни обменни форми на микрокристални образци. Получените резултати са в съгласие със съвременните литературни данни и обогатяват представите за структурния тип ETS-4 и обменните му вариетети.

Изследванията са насочени към приложните аспекти на изследваните структури и по-специално особеностите на йонния обмен и сорбционните свойства. За това са привлечени и получените при DTA-TG изследване и химичните анализи резултати. Значително място е отделено на йонообменния капацитет на минерала, за който се съди по степента на обмен на различните катиони, както и на термичната стабилност на различните форми, важна за евентуални сорбционни приложения. За съжаление, йонообменното изследване е ограничено от избраната методика и оставя много въпроси без отговор. Резултатите от високотемпературното рентгеново изследване са тълкувани също много ограничено и е пропусната уникална възможност да се обвържат и обяснят наблюдаваните изменения в праховите рентгенови картини с получените от монокристалния анализ данни.

Трябва да споделя впечатлението си за определена скованост и/или небрежност при излагането и оформлението на получените резултати. Структурата, която несъмнено е много сложна, е описана и илюстрирана в познатите от литературата шаблони. Морфологията на поровото пространство е сведено до геометрията на тетраедрично-октаедричните пръстени и отношенията на описваните три типа канали остава неизвестно. Споменава се за празнини, но къде са, каква е морфологията им и връзката с каналите не се обсъжда. Неприемлива е използваната класификация на водните молекули в цеолитите с "повърхностно активна", цеолитна и кристализационна вода, използвана при тълкуването на термичните анализи. Неясно е положението на ОН-групата в структурата. Изобщо не се обсъждат Н⁻ в "стехиометричните формули по структурни данни" (табл. 3.5), които са 1.5 пъти повече от Zn²⁺ в цинковата форма и т.н. Смущава ме определянето на орторомбичността по параметрите на елементарната клетка, както и "правилото в структурния анализ" да се приема най-високосиметричната възможна група (че откъде се взимат нискосиметричните?!). Не отговаря на правилата оформлението на списъка на използваната литература.

Въпреки дългия, но далеч непълен списък от забележки, смятам, че дисертантката е овладяла препаративните техники на синтеза и модифицирането на титаносилкати, методите на праховата рентгенография и на монокристалното рентгеново изследване. Както изтъкнах вече, тя е извършила впечатляващ обем изследвания и е получила интересни и полезни резултати, част от които са публикувани в две статии и са докладвани на пет научни форума. Това ми дава основание да гласувам за присъждането образователната и научна степен "доктор" на Лилия Владимирова Цветанова.

21.08.2017г.

София

Рецензент:

(Проф. д-рн Георги Киров)