

- СОФИЯ

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

Предоставената за разглеждане докторска теза има за обект титаносиликата ETS-4. Този синтетичен продукт е аналог на редкия минерал зорит. Характеризира се с зеолитоподобна кристална структура и съответно притежава повечето от ценните, практически приложими, свойства на зеолитите – способност за йонен обмен, развита свободна повърхност, предопределяща сорбционни свойства и възможности за каталитични приложения и други. Поради големия брой на възможни йоно-обменни катиони в структурата на ETS-4 и широкия спектър на приложение на титаносиликатите, темата на предложената разработката е актуална и необходима.

Обекти на изследване в дисертацията са голям брой различни по състав, морфология и начин на получаване образци от ETS-4: монокристални и поликристални Na-K-ETS-4 образци и техни йонообменни форми (Ag^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}), получени при стайна температура. Основните цели на изследването са уточняване и характеризиране на някои особености на структурите на отделните образци. За решаване на поставените задачи е използван необходимия съвременен комплекс от методи – монокристален рентгеноструктурен анализ; прахова рентгенова дифракция (XRD), SEM-EDS, DTA-TG анализ.

Дисертационният труд е логично и съвременно структуриран: Речник на използваната терминология; I Литературен обзор; II Материали и методи; III Резултати и дискусия; IV. Използваща литература. От изложението личи добрата осведоменост на автора по темата (представени са 103 заглавия) и задълбочено запознаване с различните методи на изследване. Забелязват се обаче някои неточности в използването на термините (неправилни термини, чуждици или просто директен превод от английски). Например: равнина на пълзгане -- в българската литература е известна като трансляционна равнина; кристална система е сингония; сферулит е сферолит; повърхностно свързана вода (?) -- хигроскопична вода; ендо- или екзотермален ефект, трябва да е ендо- или екзотермичен ефект и т.н. Не мога да не отбележа и цитирането на руската литература на английски, при това дори не е отбелязано, кои от тях са на оригиналния език! От друга страна, по мое мнение, и описанието на методите е излишно голямо с прекалено много текст от различни образователни материали.

В същинската част на изследването са представени множество нови, някои от тях изключително интересни, данни за йонния обмен, термичното поведение и структурните особености на изследваните форми на титаносиликата ETS-4. Установена е връзка между еластичността на титаносиликатния скелет на ETS-4 и йонния обмен, като степента на

деформацията на скелета зависи от вида на обменящите йони. Изведен е ред на термична стабилност на йонообменните форми: Cs-ETS-4 > Zn-ETS-4 > Ba-ETS-4 > Na-K-ETS-4 > Mg-ETS-4. Прави впечатление обаче описателния характер на представените резултати. Някои от наблюдаваните данни от различните анализи не са достатъчно обвързвани помежду си, други са тълкувани пенужно, повърхностно или недотам коректно, а трети са не дискутирани. Например, резултатите от праховия XRD на йоно-обменените форми (особено интензитетните промени) са оставени само в констативно описание. Прекрасните данни от DTA-TG и съответните XRD данни за термичната декомпозиция не са разтълкувани докрай и използвани пълноценно, като има и спорни тълкувания (определяне на CaCO₃ по две от слабите му линии -2.10 и 1.83 Å ?!). Няма кристалохимичен анализ на наблюдаваните разлики във водното съдържание и термичното поведение на различните катионни форми. Не е направен анализ на промените праховите XRD картини при термичната обработка. Няма обяснение на наблюдаваното удължение на кристалите по най-дългата ос *a*, което е в противоречие със закона на Браве и изследванията на Иван Костов. Няма данни за симетричните елементи (например има или няма промяна) при различните положения на отделните атоми (Ti₂), а се разчита само на параметрите на клетката за определяне на орторомбична бипирамидална симетрия на титаносиликата. Не са описани и онагледени порите в структурата, а се използват за обяснение на някои от характеристиките на йонния обмен. Не се дискутира и положението и ролята на ОН групите в структурата и т.н.

Въпреки споменатите технически, граматически и терминологични грешки и краткия кристалохимичен анализ на резултатите, постигнатите приноси за знанието на ETS-4 – за първи път уточнени: 1) кристалните структури на Na-K-ETS-4, Cs-ETS-4, Ag-ETS-4, Mg-ETS-4, Ba-ETS-4, Mn-ETS-4, Ni-ETS-4 и Cu-ETS-4 при стайна и ниска температура (150K) и 2) позициите на компенсиращите скелета йони за Ag-, Mn-, Ni- и Cu-ETS-4, по данни от монокристална рентгенова дифракция, както и явното израстване на дисертантката като учен, овладял методите на синтез и модифициране на титаносиликати и методите на монокристалното рентгеново изследване, ми дава основание да **подкрепя** присъждането на образователната и научна степен “доктор” на Лилия Владимирова Цветанова.

23.08.2017г.

София

Подпис:

(Доц. д-р Цвета Станимирова)