

## РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“ в професионално направление 4.2. Химически науки, научната специалност “Химия на твърдото тяло”, обнародван в Държавен вестник бр. 101 от 19.12.2017 г., за нуждите на лаборатория "Дизайн и охарактеризиране на каталитични материали"

Рецензент: проф. дфзн инж. Венцислав Русанов Янков, Софийски Университет, Физически факултет, катедра Атомна физика

Единственият кандидат в конкурса е доц. д-р Зара Петкова Черкезова-Желева, доцент в Институт по катализ – БАН, лаборатория "Дизайн и охарактеризиране на каталитични материали"

**Общо описание на представените материали:** По конкурса кандидатът е представил следните документи: 1. Молба за участие в конкурса, 2. Автобиография, 3. Диплома за завършено висше образование, 4. Диплома за присъдена образователна и научна степен “доктор”, 5. Диплома за научно звание „доцент“, 6. Удостоверение за стаж по специалността, 7. Копие от ДВ, в който е обнародвано съобщението за конкурса, 8. Списък на всички научните публикации, 9. Списък на научните публикации, включени в конкурса за професор, 10. Авторска справка за приносяния характер на научните публикации, включени в конкурса за професор, 11. Разделителни протоколи, 12. Списък на цитиранията на научните публикации, включени в конкурса за професор, 13. Списък на цитиранията на всички научни публикации 14. Списък на участия в научни и научно-приложни проекти с международно или национално финансиране, 15. Списък на участия в международни и национални научни мероприятия: конференции, работни срещи, школи, семинари и др., 16. Преподавателска дейност, обучение на докторанти и др. Приложен е доказателствен материал, включващ копия на научните публикации, представени за участие в конкурса за професор, както и на основната част от останалите научни публикации. Документите са изрядно подготвени в съответствие с изискванията.

Общият списък на публикациите включва 118 излезли от печат публикации. Списъкът на научните трудове, представени за участие в конкурса за професор включва 72 научни публикации, всички излезли от печат. От тях 37 статии са в международни научни списания с импакт фактор (IF), а 35 статии в пълен текст са публикувани в специализирани международни списания или сборници с редактор и издателство. Кандидатът е първи автор в 18 работи, втори в 12, трети в 11 и в 31 следващ автор.

Представена е подробна справка за импакт факторите на международните научни списания, в които кандидата е публикувал резултати си. Импакт факторите варират в границите от  $IF=0.209$  (Hyperfine Interactions) до  $IF=5.625$  (Applied Catalysis B: Environmental). Впечатление правят поредица от научни списания с висок импакт фактор като: Applied Catalysis B: Environmental,  $IF=5.625$ , Fuel Processing Technology,  $IF=3.847$ , Catalysis Communications,  $IF= 3.699$ , Journal of Alloys and Compounds,  $IF=3.014$  и др. Очертава се и голяма група от списания с импакт фактор между 1 и 3. Публикационната активност на кандидата е висока, също и общия импакт фактор. Представени са шест разделителни протокола между кандидата и съавтори в

публикациите. Научните приноси на доц. д-р З. Черкезова-Желева са най-общо свързани с планиране и провеждане на експерименти по получаване и изследване с Мьосбауерова спектроскопия и рентгенова дифракция на неорганични наноразмерни и финодисперсни смесени оксидни материали, анализ, обработка и тълкуване на данните, написване на публикации. Като цяло може да се направи заключението, че авторският принос на кандидата е ясно видим и защитим. Личният принос на кандидата може да бъде високо оценен като се има предвид големия относителен дял на научни трудове в които той е първи, втори или трети автор.

**Педагогическа дейност на кандидата:** В приложените по конкурса документи има справка за педагогическа дейност на кандидата. От разговори с кандидата и лични впечатления знам, че тя в хода на научно-изследователската си дейност постоянно работи със студенти, дипломанти и докторанти. Ръководила е упражнения по рентгеноструктурен анализ и Мьосбауерова спектроскопия в ЦО-БАН. Ръководила е един докторант, един дипломант и редица студенти и специализанти. Има участие в изпитни комисии, секретар и член на Научния съвет на ИК, зам. Председател на Колоквиум на ИК БАН, участие в научни, експертни съвети, комисии и др. Кандидатът е работил като съставител на научни списания и сборници има научно-популярна дейност, бил е председател/член на организационен (програмен) комитет на научни форуми, изготвя рецензии за институции и органи на управление, становище за ОНС "доктор", становища по конкурси за заемане на академична длъжност „доцент”, становище по конкурс за заемане на академична длъжност „професор”. Кандидатът е бил анонимен рецензент на редица международни и наши списания. Член е на Управителния съвет на Българско Кристалографско Дружество – от 2014 г. до сега. Национално контактно лице за България в Европейския научноизследователски съвет (ERC), Хоризонт 2020 – от 2017год. – до сега. Педагогическа дейност на кандидата отговаря на условията и реда за заемане на академичната длъжност „професор“, но доминиращи дейности в творчеството на кандидата са експерименталната работа и научно-изследователската дейности, което не е нетипично за учени от изследователските институти на БАН.

**Характеристика на научната дейност на кандидата и основни научни приноси:** Приложените научни трудове като цяло отговарят на научната специалност, по която е обявен конкурса – “химия на твърдото тяло” и интердисциплинарни области на границите на неорганичната химия със сходни научни области като материалознание, адсорбция, катализ, химия и физика на твърдото тяло, околната среда и минералогия. Основното изследователско направление е свързано с получаването и характеризирането на желязосъдържащи материали: хетерогенни катализатори, магнитни материали, корозионни продукти, минерали и др. Изследваните материали са тествани в различни каталитични реакции. Основно внимание се отделя на наноразмерните катализатори и нанометрология. Като основен характеризиращ метод правилно е избрана Мьосбауеровата спектроскопия в нейния трансмисионен вариант, а също и конверсионно електронна Мьосбауерова спектроскопия. Като допълнителни методи са прилагани: рентгеноструктурни изследвания, инфрачервена спектроскопия диференциално сканираща калориметрия и термогравиметрия, електронна микроскопия и други. Научната дейност на кандидата е тематично широка и в авторската справка за научните приноси публикациите и приносите са разделени в четири основни направления:

## **1. Използване на механохимията като мощен метод за синтез и модифициране на свойствата на материалите с цел получаване на нови и наноразмерни материали с подобрени каталитични свойства и с приложение в електрониката – 12 публикации.**

Основната цел на научните изследвания в това ново направление е намирането на нови „зелени“ и устойчиви технологични решения. Проведените изследвания водят до заключението, че механохимичната активация е иновационен подход, при който се получават материали с нов фазов състав или познати състави в нови структурни, дисперсни и енергетични състояния. По метода са получени различни по състав и дисперзитет желязосъдържащи и други оксиди с потенциал за разнообразни приложения. Установено е, че методите на механохимична активация и комбинирана термомеханохимична обработка позволяват значително да се понижи температурата на синтез на важни за неорганичното материалознание композити за получаване на хетерогенни катализатори и нови материали. Показано е, че методът на механохимично получаване не изисква сложни условия за синтез и използване на замърсяващи околната среда химикали. Той е екологичен, а получените продукти се отличават от техните аналози, синтезирани по други методи, с повишена реакционна способност и дисперсност, както и с регистриране на интересни електронни и магнитни релаксационни ефекти като различна степен на локализация на ЕО, суперпарамагнетизъм и поведение на колективно магнитно възбуждане.

За пръв път е осъществен механохимичен синтез на финодисперсни монофазни оксидни материали с перовскитова структура  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) при механохимично третиране на  $\text{La}_2\text{O}_3$  с утаени оксихидроксидни предходници или с предварително механохимично третирани предходници. Получените материали имат приложение в катализа и опазване на околната среда, наноразмерни са, с висока дисперсност (около 15 nm) и наличие на голямо количество дефекти и голям брой кислородни ваканции.

Установени са важни зависимости за степента на формиране на шпинелната фаза при проведено сравнително изследване на синтез на химични съединения, представители на серията от твърди разтвори  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) –  $\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 1$ ) чрез механохимична активация. Получените материали имат редица предимства пред термично синтезираните, сред които получаване на монофазни състави на материалите при значително облекчени технологични условия без високо-температурна обработка и допълнително третиране, както и синтез на материали с подобрени дисперсни, магнитни и каталитични свойства.

Детайлно е изследвано получаването и фотокаталитичните свойства на наноразмерни ферити  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) и тройни смесени метални оксиди. При всички механохимично получени материали са регистрирани по-висока дисперсност, релаксационни свойства и редица предимства при използването им като фотокатализатори за разлагане на багрила пред термично синтезираните им аналози.

Получени са важни експериментални резултати за ефекта на механохимичното получаване върху магнитните свойства на наноразмерни материали от магнетитов тип. Установено е, че при много близки дисперсни и структурни характеристики на образците, методът на синтез има директно отражение върху блокиращата температура и енергията на магнитокристална анизотропия, което може да бъде обяснено с различно взаимодействие между наноразмерните частици, в зависимост от метода на синтез.

Получени са серии от образци наноразмерен магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), нанесен върху различен вид активен въглен чрез импрегниране и термична обработка в инертна среда. Установен е синергичен ефект между високата адсорбционна способност на активния

въглен и нанесената активна фаза магнетит, както и повишаване на фотокаталитичната активност във фотофентън (Photo-Fenton) реакция за разлагане на моделен замърсител в отпадни води от текстилната индустрия.

Проведено е сравнително изследване на синтеза на наноразмерни манганови и цинкови феритни материали. Експериментално са установени условия, при които прилагане на краткотрайна високоенергитична механохимична активация на утаените образци води до получаване на монофазни шпинелни ферити, независимо от разликата в химичния състав на образците. Синтезираните монофазни наноразмерни манганови и цинкови феритни материали имат среден размер на кристалитите около 6–13 nm.

Експериментално са установени оптималните условия на механохимична активация на ZnO, при които се получава значително повишаване на фотокаталитичната активност на материалите, изследвана съответно при моделни реакции за разлагане на лекарства и багрила при пречистване на замърсени отпадни води.

## **2. Получаване и охарактеризиране на наноразмерни биогенни желязооксидни и оксихидроксидни материали – 8 публикации.**

Биогенните желязосъдържащи материали са продукт от жизнения цикъл на желязо-трансформиращи бактерии и са широко разпространени в природата. Култивиране на желязобактерии в различни условия разкрива възможности за получаване на важни технологични материали с подобрени функционални свойства по „зелени“ и устойчиви технологии. Основно предимство на биогенно получените материали е пълно премахване или ограничаване на използването на разтворители и др. химикали, които са скъпи и замърсяват околната среда; неизползване или значително намаляване на използваната енергия при производството на материали; редукция на отделянето на вредни и опасни отпадни съпътстващи продукти. Друго предимство е получаването на уникални материали, много често в наноразмерно състояние, с висока реактивоспособност, с голяма специфична повърхност и адсорбционен капацитет, както и с възможност за (био)разграждане на различни замърсители.

Проследени са фазовите и структури промени, настъпващи по време на отделните етапи на получаване на биогенни наноматериали, с цел разработване на биотехнология за получаване на желязохидроксидни и смесени окси/хидроксидни биогенни материали. Изследвани са голямо разнообразие от хранителни среди и условия на получаване, за да се намерят оптимални условия за висок добив и унифициран състав на биоматериалите. Доказана е повишена каталитична активност.

Проведени са сравнителни изследвания на химичния състав, структурните особености, физичните и физико-химичните свойства на природни (от Витоша) и лабораторно получени в различни хранителни среди биогенни материали, като е установен по-комплексен състав на лабораторно култивираните биогенни образци.

Проведени са сравнителни изследвания на серии от биогенни и абиогенни материали, получени при наличие и отсъствие на бактерии в средата за култивиране и равни други условия. Съставът на използваната хранителна среда е променян в широки граници, като са използвани органични и неорганични среди. Направени са изводи за наличието на химична корозия, която неизменно съпътства биокорозията. Установено е, че биогенните материали съдържат ултрадисперсни наноструктурирани желязни оксихидрокси, при които се наблюдават магнитни релаксационни явления и/или електронен обмен.

Проведено е комплексно изследване за характеризирание на фазовия състав, кристалната структура, дисперсност и регистриране на размернозависими ефекти на биогенни материали при модифициране на химичния им състав и отлагане на биогенен материал върху различни подложки. Изследвани са функционалните

свойства на тези биогенни материали и техните еволюционни форми при *in situ* каталитично окисление на CO. Разработена е процедура за получаване на биофилм, нанесен върху покрит с силициев оксид алуминиева подложка. Сравнителното изследване показва, че нанотръбички, изградени от желязохидроксидни и окси/хидроксидни биогенни материали, се регистрират само при използване на хранителна среда SIGP. Този научен принос може да има важно практическо приложение.

### **3. Получаване и изследване на физикохимичните и каталитичните свойства на наноразмерни нанесени и ненанесени смесени оксидни системи на преходните метали като катализатори за промишлено и екологични важни реакции – 13 публикации.**

Детайлно е изследвано получаването и каталитичните свойства на серия от наноразмерни нанесени върху активен въглен заместени магнетитови образци чрез импрегниране и термична обработка в инертна среда. Фазовият състав и магнитното поведение на получените композити са установени чрез рентгенофазов анализ и Мьосбауерова спектроскопия. Регистрираните електронен обмен и наноразмерни ефекти, суперпарамагнитно поведение и колективно магнитно възбуждане, са вероятното обяснение за наблюдаваната висока каталитична активност в реакцията на конверсия на въглероден оксид с водна пара (water-gas shift reaction). Получените резултати са обещаващи за синтез на каталитични материали с оптимално съотношение цена-качество. Доказана е висока каталитична активност.

Получени са важни научни и приложни резултати при изследване на нанесени Fe-Co-Cu-O върху активен въглен каталитични образци за получаване на водород чрез разлагане на метанол и с потенциално приложение като носители на водород. Направено е сравнително изследване на нанесени образци върху активен въглен, получен от различен тип отпадна биомаса и възобновяеми източници. Установено е формирането на сложен композит от смесени оксиди, чиито състав силно зависи от вида на суровината, използвана за получаване на активния въглен и от условията на формиране на активната фаза. Използваните физикохимични методи за охарактеризиране показват висока дисперсност и ниска степен на кристалност на нанесените фази, както и взаимодействието им и формиране на каталитичноактивни центрове. С това е обяснена регистрираната висока каталитична активност на образците при почистване на вредните компоненти в отработените газове от различни производства.

Получени са оригинални научни и научно-приложни резултати за синтеза, охарактеризирането и каталитичните свойства на серия от едно- и двукомпонентни Fe-Co-Mn оксиди, нанесени върху SiO<sub>2</sub>. При проведеното сравнително изследване е получена и серия от наноразмерни високодисперсни ненанесени образци - едно- и двукомпонентни Fe-Co-Mn оксиди, с различно съотношение между металните оксиди (1:2, 1:1 и 2:1). Изследваните материали имат висока каталитична активност, а един от образците (ненанесен Co/Mn=1:1) проявява по-висока каталитична активност от тази на промишлен катализатор при съпоставими условия. Намерена е връзка между каталитичното поведение на образците и регистрираните физикохимични свойства, дисперсността им и формирането на активни центрове с йони в различна степен на окисление Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> и Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> на повърхността на образците.

Получени са серия от наноразмерни нанесени върху активен въглен Fe, Pt и Fe-Pt каталитични образци, които показват много висока дисперсност и формиране на различни по вид активни центрове, в зависимост от химичния състав и използваната процедура за синтез. Регистрирана е висока каталитична активността на образците.

Наноразмерен  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , получен чрез утаяване, е модифициран с паладий. Получените образци са характеризирани с различни физикохимични методи. Анализът на Мьосбауеровите резултати е довел до установяване на механизма на каталитичното поведение на материалите и обяснение на наблюдаваната висока каталитична активност на образците.

#### **4. Изучаване на релаксационни явления, породени от електронен обмен и размерни ефекти, определяне на обкръжението и координацията на железни йони в природни и лабораторно синтезирани материали по други неконвенционални методи. Изследване на функционалните им свойства – 7 публикации.**

Осъществен е синтез на магнетитов тип материали  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  ( $x=0.25, 0.5, 1$ ) по метода на съутаяване: директно получаване на целевия материал или чрез утаяване на предходник, представляващ двойно слоесто съединение и последващото му нагриване при ниска температура ( $300\text{ }^\circ\text{C}$  в инертна среда). Материалите са характеризирани с набор от методи, за установяване на техния фазов състав, кристална, магнитна и електронна структура, дисперсност и морфология. Свойствата на материалите ги правят много подходящи за приложение в катализа и като материали за магнитни носители.

Изследвано е получаването по зол-гел – цитратен метод на серия от феритни материали  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , дотирани с редкоземни елементи (Eu и Tb). Регистриран е много близък нанометричен размер на синтезираните кристали. С използване на Мьосбауерова спектроскопия са изследвани локалните магнитни взаимодействия. Регистрирани са магнитните хистерезисни криви и блокиращата температура на материалите. Установени са важни зависимости за суперпарамагнитното им поведение, както и за промяната на магнитните свойства на шпинелите в резултат на дотирането.

С Мьосбауерова спектроскопия при различни температури са охарактеризирани наноразмерни  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  материали, получени по метода на синтез чрез изгаряне от разтвор (solution combustion). Детайлно е изследвано влиянието на типа на използваното гориво върху структурата и магнитните свойства на получените наноразмерни феритни шпинели.

Изследвани са кристалохимията и структурните характеристики на естествени хромити и хром-съдържащи магнетити. Установени са зависимости между химичен състав и структурни параметри, които са важни за практиката. Показано е, че в много от случаите резултатите от прахова и монокристална рентгенова дифракция трябва да се съчетават с възможностите на други методи като Мьосбауерова спектроскопия (при стайна и ниска температура) и рентгеноспектрален микроанализ. Въз основа на проведения Мьосбауеров анализ са направени изводи за наблюдавания феномен – електронен обмен в изследваните образци.

Получени са материали от нанесен железен оксид върху носител  $\text{TiO}_2$  с различно съдържание на активната фаза. Регистрирано е получаването на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночастици с размер под  $4\text{ nm}$  и са изследвани възможностите за използване на материалите за фотокаталитично разлагане. Намерени са високоефективни условия за провеждане на фотокаталитичната реакция и са регистрирани отлични каталитични свойства на материалите, като един от тях има по-висока фотокаталитична активност от тази на референтен образец. Тестовите показани, че този катализатор е стабилен и устойчив на фотокорозия при фотокаталитично разлагане на триахлорид и лесно се отделя от пречистената вода с помощта на магнит, което е резултат с високо научно-приложно значение.

**Основни научни приноси:** Основните научни приноси в трудовете на доц. д-р Зара Петкова Черкезова-Желева могат да се отнесат най-общо към категорията на:

- получаване на нова в това число и пионерна информация, разкриваща съществено нови страни на актуални научни проблеми на химията на твърдото тяло и интердисциплинарни научни области като материалознание, адсорбция, катализ, физика на твърдото тяло, околната среда и минералогия;
- обогатяване на съществуващи знания и потвърждаващи факти в областта на получаването и характеризирането на желязосъдържащи неорганични материали като хетерогенни катализатори, магнитни материали, корозионни продукти, минерали и др.
- При въвеждане в индустрията бихме могли да говорим за намиране на нови „зелени“ и устойчиви технологични решения с високо научно-приложно значение.

**Отражение на приложените трудове в научната литература :** Получените научни резултати са намерили широко отражение в научната литература. Потвърждение за това е детайлната справка на забелязаните, общо по всички публикации на кандидата, 618 цитирания. Публикациите включени в материалите за конкурса са цитирани 120 пъти. Няма приведена стойност за индекса на Хирш. Не мога да пропусна студията в съавторство публикувана през 2013 година в Chemical Society Reviews, IF=30.425, която има 299 цитирания. Трябва да се спомене реферирането и включването в референтната база данни на Mössbauer Effect Data Centre на всички публикации на групата. По тематиката на Мьосбауеровата спектроскопия това е най-авторитетното специализирано списание “Mössbauer Effect Reference and Data Journal”. В същото списание MERDJ (Vol. 34, №3, 2011) през 2011 година бе публикувана обширна статия и подробна информация с много снимки за групата по Мьосбауерова спектроскопия в Институт по катализ, БАН.

**Лични впечатления от кандидата:** Познавам доц. д-р Зара Петкова Черкезова-Желева от сравнително дълго време. Общото ми впечатление е за един изграден, международно утвърден и интегриран в европейското научно пространство, ерудиран учен със съществени приноси в областта на твърдотелната химия и сродните специалности.

Допълнително трябва да се отбележи големия брой научни проекти, които тя е ръководила, в които е участвала и участва, като показател за нейното умение да работи в колектив със собствен принос и идеи. В материалите по конкурса е приложен и подробен списък на научните мероприятия у нас в чужбина, в които доц. д-р Зара Петкова Черкезова-Желева е вземала активно участие. За някои от тях имам преки впечатления.

Нямам съществени критични бележки към научните изследвания, получените научни резултати и литературната осведоменост на кандидата. Ще спестя някои дребни забележки и въпроси. Бих си позволил обаче да направя една констатация. При внимателното запознаване с големия брой представени трудове, остава леко впечатление за рутинност и натрупване на резултати без съществено обобщаване и формиране на важни общи заключения по групи резултати и публикации. Не е задължителен, но ми липсваше и един докторат за доктор на химическите науки, който неизбежно щеше да доведе до едно подобно обобщение на поредица от резултати в един научен труд. Рецензирането на големия брой материали в този случай щеше да бъде силно облекчено. Тази констатация не е свързана с количеството и качеството на научната продукция и останалите дейности на кандидата, която

покрива и надхвърля препоръчителните изисквания за заемане на академичната длъжност „професор“.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основата на всичко посочено, а именно: качествата и показателите на кандидата, научните приноси в представените по конкурса материали (публикации, изнесени и публикувани научни доклади), широкия положителен отзвук в чуждестранната специализирана литература на основните научни трудове на кандидата, а така също изпълнените изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и препоръчителните изисквания за заемане на академичната длъжност „професор“ в Институт по катализ – БАН си позволявам **убедено да препоръчам** на членовете на Научното жури да предложи на Научния съвет при Институт по катализ – БАН кандидатурата на доц. д-р Зара Петкова Черкезова-Желева за избор на академичната длъжност „професор“. На окончателното заседание на Научното жури ще гласувам „ЗА“.

28.04.2018 г.  
София

Рецензент:  
(проф. дфзн инж. Венцислав Русанов Янков)