

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на образователната и научната степен
«доктор»

Автор на дисертационния труд: Мохамед Сабхи Ахмед Ахмед Атаала

Тема на дисертационния труд: «Стъкла и нано-стъклокерамики в оксидни системи с
участието на WO_3 и MO_3 за екоприложения»

Рецензент Даниела Георгиева Ковачева, професор д-р в ИОНХ-БАН

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата:

Мохаммед Сабхи Ахмед Ахмед Атаала, роден на 19 октомври 1982 година в град Шаркия, Арабска Република Египет. Диплома за образователно-квалификационната степен **бакалавър** по специалност **Химия** и професионална квалификация **химик** е издадена на г-н Атаала от Факултета по наука на Университет Загазиг, Арабска Република Египет. От м. октомври 2007 до ноември 2008г. той изучава Неорганична химия и съответно придобива диплома за **магистър** от Факултет по наука на Университет Банха, Арабска Република Египет. През м. май 2010г. придобива квалификация: **магистър** и по специалността **Силикатни материали** в Химикотехнологичен и металургичен университет – гр. София, България. Магистратурата е финансирана от европейската програма Erasmus-Mundus. По същата програма в периода 2013г.- 2014 г., г-н Атаала е бил редовен докторант в катедра Технология на силикатите в ХТМУ-София. На 09.06.2015 г. е отчислен с право на защита. Г-н Атаала е представил дисертационния си труд за обсъждане на заседание на научен съвет на научното звено на катедра „Технология на силикатите”, състояло се на 01.10.2015 г. в ХТМУ-София, откъдето е насочен за защита на дисертацията си пред научно жури.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите:

Дисертационният труд е написан на 125 страници, съдържа 48 фигури и 14 таблици. Цитирани са 213 източника.

В *увода* на дисертацията е обоснован изследователския интерес към волфрамовия триоксид и по-сложните кристални волфраматни оксидни фази, поради интересните свойства, които те притежават и потенциалните възможности за създаването на многофункционални, перспективни материали и устройства на тяхна база. Уводът завършва с формулирането на целта на дисертационния труд, а именно: **Да се синтезират стъкла и**

стъклокерамики с високо съдържание на WO_3 в системите $\text{ZnO-WO}_3\text{-Re}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{Re}=\text{Nd}$ and La) и да се изследват техните газ-сензорни свойства за влага и амоняк.

За изпълнението на така избраната цел са формулирани и изследователските задачи, които конкретно да изследват стъклообразуването и фазообразуването в състави с високо съдържание на волфрамов триоксид и изследване на термичната стабилност и кристализационната способност на получените стъкла; да се определят основните структурни единици, които участват в изграждане мрежата на получените стъкла; да се изследват газ-сензорните свойства по отношение на влага и амоняк на материали на основата на WO_3 и ZnO , получени по различни методи.

Считам, че целта и задачите на дисертационния труд са добре формулирани и са дали възможност на дисертанта да работи методично.

В литературния обзор, в обем от 48 страници, написан много систематично и прегледно са разгледани стъклообразуващите свойства на волфрамовия триоксид и са разгледани основните класове оксидни стъкла с участието на волфрамовия триоксид, като традиционните и сравнително добре изучените: $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ -други оксиди, $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ -други оксиди, $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -други оксиди, $\text{WO}_3\text{-GeO}_2$ -други оксиди, $\text{WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ -други оксиди. Вниманието е отделено и на нетрадиционни оксидни стъкла с участие на волфрамов триоксид. Две глави от литературния обзор са посветени на оптичните и електрични характеристики на материали съдържащи волфрамов триоксид и техните приложения в различни устройства и най-вече газови сензори. Много добро впечатление прави фактът, че всяка от главите на литературния обзор завършва с изводи които обобщават основните предимства и недостатъци на разглежданите системи.

Моята забележка е, че би било по-удачно целта и задачите на дисертационния труд да бъдат представени след литературния обзор, тъй като те логически следват от него.

В Експериментална част са описани методите за синтез на материалите включени в изследванията по дисертацията и методите за охарактеризиране, приложени към всеки отделен материал. Избраните методи за синтез са **Метод на преохладената стопилка** и **Механохимичен синтез**. Следва описание на условията при които са получени експерименталните данни на отделните апарати и описание на процедурите за получаване на структури за тестване на газ-сензорните свойства на материалите, както и условията на провеждане на тестовете. Считам, че тази част от дисертационния труд би била значително по-добра, ако в нея бяха изложени, макар и накратко, основните принципи на използваните методи за охарактеризиране на материалите и техните възможности да дадат информация за фазовите, структурните и морфологични особености на изследваните образци, с чиято

помощ по-късно да бъдат обяснени техните свойства. Също така би било уместно да има и някаква аргументация, защо за синтеза на изследваните материали са избрани конкретно тези два метода. И още една бележка по оформянето на дисертацията – би било по-удобно за читателя цитираната литература да бъде отделена в края и да има единна номерация за цялата дисертация.

В частта **Резултати** са представени основните експериментални резултати свързани с изучаване на стъклообразуването и структурата на нетрадиционни стъкла в неизследвани досега системи с участие на WO_3 и без участие на типични модификатори като оксиди на алкални и алкалоземни метали. Изследванията в системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ са провеждани в рамките на три разреза (секции) на четворната диаграма, като нови, оригинални стъкла са получени в тясна концентрационна област от състави с високо съдържание на WO_3 . В системата $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ също са изследвани три секции от диаграмата и е определена по-широка област на стъклообразуване. Следва да се отбележи, че този тип изследвания са изключително трудоемки и изискват много време и усилия от страна на изследователя. Структурата на получените стъкла е изследвана с различни спектроскопични методи за анализ, като инфрачервена спектроскопия, Раманова спектроскопия, дифузно-отражателна УВ-видима спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. С помощта на инфрачервена и Раманова спектроскопии, са определени основните структурни единици, изграждащи мрежата на получените стъкла. Формулирана е хипотеза за формирането на аморфната мрежа на стъклата в двете изучавани системи. И в двете системи WO_3 е основен мрежообразувател, най-вече под формата на WO_6 октаедри свързани с върхове. И в двете системи цинковият оксид и редкоземните оксиди изпълняват ролята на модификатори. Наличието на изолирани WO_4 тетраедри в получените стъкла е установено с помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия, като тяхното количество зависи от вида на редкоземния оксид в системата. Дискусията по получените резултати показва задълбочено познаване наличните интерпретации за стъклообразуването в системите с участие на волфрамов триоксид. Формулирана е интересна хипотеза за участие на клъстери от WO_6 октаедри в структурата на стъклата показващи различна степен на полимеризация. Показано е, че внасянето на малки количества Al_2O_3 подобрява стъклообразуващата способност на съставите, като не са дискутирани възможните причини за наблюдавания ефект. Това остава едно поле за бъдещо развитие на изследванията от настоящия дисертационен труд.

В края на частта са представени резултатите по използването на получените от дисертанта материали като газови сензори за амоняк и влага. Освен стъкловидни материали

са изучавани и нанокристални такива. За целта към стъклата е приложена контролирана кристализация, а паралелно са синтезирани съответните материали по механохимичен път.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Авторефератът на дисертацията отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати и постижения на дисертационния труд.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Приносите на дисертационния труд могат да се отнесат към получаване на нови факти и потвърждаване на факти с нови методи.

В резултат на проведените изследвания в системите $\text{WO}_3\text{-ZnO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{-ZnO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ са установени областите на стъклообразуване в тях и е доказано, че волфрамовият триоксид е основен мрежообразувател за получените стъкла. Доказано е, че получените стъкла се характеризират с добра термична стабилност.

Извън областите на стъклообразуване в двете системи са получени полифазни кристални образци, съдържащи волфрамов триоксид и различни смесени оксиди с участието на волфрам. Тези смесени оксиди също имат интересни свойства и приложение.

Монофазни кристални смесени оксиди $\text{Nd}_{10}\text{W}_{22}\text{O}_{81}$ и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ са получени от стопилки с евтектични състави в бинарните системи $\text{WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, с прилагане на високи скорости на охлаждане.

Чрез провеждане на набор от спектроскопски анализи са получени важни резултати, касаещи структурата на стъкловидните фази. Установено е, че WO_6 октаедрите са основните структурни единици, които участват в изграждането на аморфната мрежа. Доказано е също така, че известно количество WO_4 тетраедри, също присъстват в аморфната структура.

Като особено значим принос считам предложеният структурен модел за изграждане на аморфната мрежа на изследваните волфраматни стъкла. На базата на спектроскопските изследвания е допуснато, че тези стъкла притежават, частично полимеризирана структура, изградена основно с участието на WO_6 октаедри, свързани помежду си с мостови W-O-W връзки. В октаедрите присъстват и къси терминални връзки (условно W=O връзки). Трябва да се отбележи, че тази структура се различава от известните, валидни за класическите стъклообразователи, където обикновено аморфните мрежи са изградени от полиедри с ниско координационно число.

Изследвани са газ-сензорните свойства по отношение на амоняк и водна пара на наноразмерни смесени оксиди от системата $\text{ZnO-WO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, получени по метода на преохладената стопилка, чрез контролирана кристализация на стъкло и чрез механохимичен

синтез. Установено е, че газ-сензор, съдържащ $\text{AlW}_{12}\text{O}_{37.5}$, като активна фаза, показва висока чувствителност по отношение на NH_3 и влажност.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд.

Материалите по темата на дисертацията са публикувани в четири научни съобщения (публикации). Съгласно списъка на публикациите включени в дисертацията, една от публикациите по темата на дисертацията е публикувана в списание с импакт фактор (J. Non-Cryst. Solids), две – в индексирани списания и поредици (J. Chem. Techn. Metall. и NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology) и една – в списание без импакт фактор (Nanoscience & Nanotechnology). В три от публикациите дисертантът е първи автор, а в една – втори. Считаю, че броят на публикациите надхвърля изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Химико-технологичния и металургичен университет (ХТМУ). Част от резултатите по дисертационния труд са докладвани на седем национални и международни научни форума, като при шест от тях г-н Атаала е бил първи автор.

6. Критични бележки и коментари.

Критичните ми бележки, насочени не по съществото на дисертационния материал, а по-скоро по неговото оформяне са посочени конкретно по-горе в настоящата рецензия.

7. Лични впечатления за дисертанта

Не познавам лично дисертанта.

8. Заключение

Въз основа на направения анализ считам, че по обем на изследванията и постигнати резултати дисертационният труд отговаря напълно на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Химико-технологичния и металургичен университет (ХТМУ). Моята рецензия е положителна. **Затова убедено препоръчвам на уважаемото жури да присъди научната степен “доктор” на Мохамед Сабхи Ахмед Ахмед Атаала.**

Дата 04.12.2015 г.

Рецензент:

/подпис/