

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на инж. Мариела Тодорова Димитрова, редовен докторант към катедра „Технология на силикатите“ при ХТМУ – София на тема „НАНОСТРУКТУРИРАНИ СТЪКЛОКРИСТАЛНИ МАТЕРИАЛИ“ за придобиване на образователната и научна степен

ДОКТОР

по научната специалност 5.10 „Химични технологии“ (Технология на силикатите, свързващи вещества и труднотопимите неметални материали)

от проф. д-р Любен Иванов Лаков

„Институт по металознание, съоръжения и технологии с център по хидро и аеродинамика към БАН“

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на автора на дисертационната работа.

От съпътстващите дисертационния труд документи установявам, че Мариела Тодорова Димитрова се е дипломирала през 2009 г. в ХТМУ като магистър, инженер химик по специалност „Неорганични химични технологии, специализация „Технология на силикатите“. Темата на дипломната ѝ работа е била „Фазообразуване в системи $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Очевидно е, че инж. Димитрова е имала сериозни научни интереси, тъй като още на следващата година след дипломирането ѝ е зачислена като редовен докторант в катедра „Технология на силикатите“ на ХТМУ. Разработването на темата на дисертационния труд, участието в пет съпътстващи договори по научни и образователни проекти, идентични на дисертацията, както и в специализация по научен обмен на Европейските научни мрежи в гр. Авейро, Португалия, характеризират инж. Димитрова като специалист с натрупани вече професионални умения. Тези умения се дължат на добрата подготовка, която е получила в курса на обучение в ХТМУ и по време на дисертационната подготовка.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Предложеният ми за рецензия дисертационния труд е написан на 127 страници и съдържа 10 таблици, 68 фигури и общо 173 цитирани публикации.

Въпреки че йонообменната техника за оцветяване на стъклата и други материали е известна от древността, темата на дисертацията „Наноструктурни стъклокристални материали” е актуална, тъй като е свързана с изучаване и допълнително установяване от страна на докторантката с помощта на съвременни методи и апаратура, на промените, които настъпват в повърхностния слой на стъклото вследствие на йонообменната обработка при различните условия с различни субстанции. Най-общо може да се посочи, че съществен резултат от целия труд е установяване на корелацията между дифундираните и генерирани метални катиони в повърхностния слой на аморфната матрица, водещи до морфологични и структурни промени, свързани с образуване на наноструктурни кристални единици и настъпилата чрез това промяна на характеристиката на цвета и физико-химичните, механични и електрични показатели. Това води до разкриване и установяване на условията за различни промишлени приложения на стъклата вследствие повърхностната им химическа обработка. Основно целта на изследванията са насочени в оцветяване и формиране на наноструктури в повърхностния слой на флоат стъкло след йонообменна обработка в медни и сребро съдържащи стопилки.

Дисертацията се състои от въведение и три части.

Първата част представлява литературен обзор, базиращ се на 141 литературни източника. Прави впечатление широтата и задълбочеността на разгледаните проблеми, а именно: обсъдени са методите за модифициране на стъклената повърхност и по-обширно и задълбочено – йонообменния метод, чрез който не се формира нова повърхност. Разгледани са условията, при които дифундираните и разтворени метални йони в стъклото като тези на Au, Cu, Ag, Pt да бъдат редуцирани

до метално кристално състояние чрез включване на редуциращи агенти, в резултат на което стъклото се оцветява. Съсредоточено е вниманието върху структурата на алкално-силикатните стъкла и, по-конкретно, на немостовите кислородни атоми, свързани чрез електростатично взаимодействие с алкалните йони, което прави енергийно по-лесно разкъсването им, респективно йонообмена. Разгледани са детайлно йонообменните процеси, протичащи между Na^+/Li^+ съдържащи стъкла и $\text{Na}^+/\text{Li}^+/\text{K}^+$ съдържащи стъкла от състава на солевата баня, както и същите процеси между $\text{Na}^+/\text{Li}^+/\text{K}^+$ съдържащи стъкла и мед съдържаща солева баня. Също така са разгледани йонообменните процеси между Na^+ съдържащи стъкла и сребърно съдържаща солева баня. Много подробно е разгледано поведението и влиянието на калаените йони при проникването им в повърхностния слой на стъклото и процесите, протичащи там.

Като цяло, направеният литературен обзор е достатъчно обширен (39 стр.) и подробен. Считам, че обема на литературната справка е изцяло свързан с темата на дисертацията и авторката всестранно се е запознала със съществуващите знания по въпроса, което има значение при придобиване на образователната степен доктор и в този смисъл това е похвално.

Втората част е същностната експерименталната част. Тя е изложена на 68 страници. В нея ясно е формулирана целта на изследването и задачите, които са решени за постигане на целта. Използвани са и почти всички възможни методи за анализ на резултатите от йонообменния процес като промяна в оптичeskата абсорбция на пропускливостта на стъклото след различните условия на йонообмена. Последователно са посочени условията на йонообменна обработка в меднохлоридни смеси (пари и стопилка), двукомпонентни и многокомпонентни медносулфатни стопилки и промяна на светопропускливостта на образците. Показани са и емисионни спектри и спектри на екстинкция на флоат стъкла йонообменно обработени на пари на меднохлоридна смес при температура 500°C и различни времена на задръжки. Анализирани са получените резултати.

С оглед получаване на допълнителна информация относно елементния състав и електронната конфигурация на елементите на йонообменно обработени образци при 550°C на стопилки с различни дву- и три-медносулфатни състави е проведен рентгенов фотоелектронен спектроскопски анализ.

Всички регистрирани изменения в абсорбционните, фотолуминисцентните, фотоелектронните, ИЧ и Raman спектрите недвусмислено доказват, че в структурата на модифицираните стъкла настъпват съществени изменения вследствие проникването на металните йони.

Чрез сканираща електронна микроскопия са показани морфологичните особености на йонообменно обработените стъкла на пари и в стопилки на медносъдържащи смеси и количественото определяне на елементите в повърхностния слой.

Похвално е задълбоченото разчитане и анализиране на резултатите от страна на докторантката, на взаимно допълващи се изследвания при охарактеризиране на промените, настъпили в повърхностния слой на стъклата след йонообмена.

Вследствие експерименталната работа по йонообменно обработване на флоат стъкла с различни състави и условия на йонообмена са направени важни заключения, които ще са от съществено значение при бъдещо промишлено приложение. Антибактериалните свойства на среброто са мотивирали дисертантката да проведе цялостни паралелни йонообменни експерименти и изследвания на плоско флоат стъкло третирано в стопилка на AgNO_3 и NaNO_3 със съдържание на 1,2 и 5%. Изводите и тук са, че пропускливостта намалява с увеличаване съдържанието на сребро, както и че има получен образец, при който се наблюдава начало на поява на инхибиторни зони на антибактериална активност срещу ешерихия коли. По същественото при този йонообмен е, че той е дал насока за осъществяване на по-нататъшни експерименти, свързани с проявата на антимикробни свойства на повърхността на йонообменно обработени флоат стъкла със стопилки съдържащи Ag йони.

Третата част (4 стр.) е кратка и представлява обобщаване на изводите и научните и научно приложни приноси на кандидатката. Като цяло дисертационния труд е много добре структуриран. Получените резултати от изследванията са добре анализирани. Всеки раздел завършва с изводи, които са точни, добре формулирани и дават ясна представа за постигнатото.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Авторефератът е написан на 45 страници и включва 4 таблици, 44 фигури и 4 публикации в реномирани списания, 10 участия в научни форуми, както и 8 цитати на публикациите в списания с импакт фактор. Съдържанието, фигурите и таблиците съответстват напълно на съдържанието и съответния илюстративен материал (фигури, таблици) от дисертацията.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Дисертационният труд е експериментална разработка в областта на модифицирането на повърхността на плоско стъкло чрез йонообменни процеси, при което метални йони проникват и се редуцират до нано размерни метални кристалчета, вследствие на което настъпва промяна на цвета и физико-механичните показатели на стъклото. Подробно са дискутирани намерените корелационни зависимости на оптичката абсорбция, размерът и количеството на формираните метални наночастици, структурните и морфологични изменения вследствие на модифицирането чрез йонообменна обработка в мед и сребърно съдържащи стопилки във функция от условията на йонообмен – състав, температура и времето на йонообмен.

Докторантката за пръв път доказва връзката между размера на формираните наночастици и границата на пропускливост във видимата област на база експерименталните данни и компютърна симулация.

Определени са също така условията за формиране на наноструктурирана високополимеризирана стъклена мрежа с внедрени

еднакви по форма и размер, хомогенно разпределени в стъклото медни наночастици.

Недвусмислено е доказано влиянието на Zn^{2+} , K^+ и Na^+ йони върху окислително редукиращите процеси, протичащи в повърхността на йонообменно модифицираното флоат стъкло и влиянието им върху оптичните характеристики.

Много полезни за практиката са намерените оптимални технологични условия за провеждане на йонообмен в двукомпонентни меднохлоридни и трикомпонентни медносулфатни смеси като е предложена принципно технологична схема за йонообменно модифициране на големи профили стъкла като част от технологията за производство на цветни флоат стъкла.

Крайните изводи от дисертационния труд са точно и ясно формулирани и отговарят на получените резултати. От експериментите, свързани с дифузия на сребърни йони в стъклата, изследванията и дискусията свързана с това, съзирам насоченост към бъдещи изследвания за установяване и потвърждаване на антибактериалните свойства на сребросъдържащи стъклени повърхности.

Приносите от дисертацията са с научен и научно-приложен характер и като се има предвид, че постигнатите резултати се отнасят до важна приложна област каквато е производството на плоско стъкло, считам постигнатото за полезно.

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

Публикациите са точно по темата на дисертацията и имат значимо научно съдържание. Добре би било статиите на автора да бъдат цитирани на съответното място в дисертационния труд. Това би ориентирало рецензента, а и всеки друг читател в оригиналността на описваните резултати, а и в навременното публично оповестяване. Броят и характерът на публикациите: 3 журнални, 1 в сборник от конференция и 10 доклада на научни форуми отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и правилника на ХТМУ за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”.

6. Критични бележки и коментари.

Критични бележки, които да поставят под съмнение достоверността на представените в дисертационния труд резултати и отбелязаните по-горе приноси нямам. Имам някои бележки, които следва да се разглеждат предимно като препоръки за бъдещата научна и публикационна дейност на автора. Те се отнасят най-вече до допуснати пропуски и неточности в изложението на дисертационния труд.

Големият обем на експериментална работа, която е извършила докторантката по провеждане на йонообменните процеси на флоат стъкла и анализиране на резултатите е свързан с получаване на палитра от цветове. Визуалната оценка на цветовете на обработените образци инж. Димитрова е определила макроскопски, субективно и индивидуално.

Считам, че работата би спечелила много, ако докторантката беше използвала система за стандартизирано описание и оценка на цветовете, на повърхността или вътрешностите, например тази, предложена от художника Алберт Хенри Мансел, предлагана и усвоена и в България от американската фирма Mansell Color Company. Номенклатурата на цвета се състои от отделно записване на нюанса, стойността му и цвета, за които се отнася, които са комбинирани в такъв ред, че да представят цветовото възприятие. В този смисъл определените технологични условия ще кореспондират с правилно определен цвят. Всички фигури в дисертацията и автореферата са прекопирани от публикациите на дисертанта на английски език, затова считам, че е трябвало да се адаптират към българския текст на описанието, тъй като за непредубедения читател биха създали впечатление за взети от литературата.

Допуснати са някои неизяснени твърдения като: „внесянето на Zn йони в състава на стопилката до известна степен забавят...” (стр.20).

Би следвало да се избягва употреба на неясни понятия като: „висока механична якост и химическа устойчивост” (стр.12), „значително повишаване на устойчивостта” (стр.13), „незначителна роля на двувалентните катиони” (стр.18) и др.

7. Лични впечатления за дисертанта.

Нямам никакви преки лични впечатления за дисертанта. Представеният от него дисертационен труд и автобиографията му оставят в мен впечатление за сериозна и задълбочена работа. Дисертационния труд впечатлява с обема на свършената работа, дискусиата на резултатите, смислените изводи и нерешените проблеми. По мое мнение целта на дисертационния труд е постигната успешно.

8. Заключение

Считам, че представения от инж. Мариела Димитрова дисертационен труд с отбелязаните приноси и демонстрираните от неговия автор знания и умения относно използване на съвременни средства за изследване и решаване на научно-приложни проблеми в областта на технология на силикатите ми дават основание да заявя, че дисертационния труд и неговия автор отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и на правилника за неговото прилагане. Препоръчвам на научното жури да вземе решение инж. Мариела Тодорова Димитрова да придобие образователната и научна степен „Доктор” по научна специалност 5.10 „Химични технологии (Технология на силикатите, свързващи вещества и труднотопими неметални материали).

Подпис:.....

/Проф. д-р Л. Лаков/

07.01.2019 г.

гр. София

