

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на **Ахмед Шалаби Али Шалаби Ахмед** на тема:
**„Нискотемпературен синтез на нови нанокompозити
с участието на ZnO, TiO₂ и въглеродни наночастици“**
за придобиване на образователната и научна степен **„доктор“**
по научната специалност **5.10. Химични технологии** (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)
от проф. д-р Йорданка Йорданова Иванова – ХТМУ – София

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

Ахмед Шалаби Али Шалаби Ахмед е роден на 01.10.1980 г. в град Шаркия, Арабска Република Египет. Има завършена бакалавърска степен по специалността „Микробиология и химия“ в Университета Загазиг, Република Египет и магистърска степен по специалността „Силикатни материали“ в Химикотехнологичен и Металургичен Университет София през 2010 г. На основание Европейски образователен проект Еразмус Мундус Медастар (проект № 2011-4051/002-001-EM-Action2) и Правилника за прием и обучение на докторанти в ХТМУ, член 15 (1), е зачислен като редовен докторант платено обучение по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали) към катедра „Технология на силикатите“ със срок на обучение от 01.01.2013 до 31.10.2014 г. С решение на катедрения съвет на катедра „Технология на силикатите“ и заповед на Ректора на ХТМУ срокът на обучение е удължен с една година. От 01.09. 2015 г докторантът е отчислен с право на защита. По време на докторантурата е провел две краткосрочни специализации в Университетите в гр. Севиля, Испания и гр. Лариса, в Гърция. Участвал е в няколко научни конференции и симпозиуми, организирани от ХТМУ и БАН.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд е оформен на 135 страници, съдържа 68 фигури и 11 таблици. Цитираните литературни източници са 193 броя и са приложени след всяка глава от дисертационния труд. В преобладаващата си част това са работи, публикувани след 2000 г.

Темата на дисертационния труд „Нискотемпературен синтез на нови нанокompозити с участието на ZnO, TiO₂ и въглеродни наночастици“ е актуална и има десертабилен характер. Чистите оксиди TiO₂, ZnO и нанокристалните материали на тяхна основа отдавна са обект на интензивно изучаване поради интересните свойства, които притежават – оптични, електрични и механични и успешно вече са приложени в соларни и сензорни клетки, светодиоди, биомедицински препарати, фотокатализатори и др. Успоредно с това се търсят и нови техники и най-подходящи технологии за синтеза на тези материали, които да позволяват получаването на материали с постоянни физикохимични параметри, формиране на желана морфология, размер на

частиците и възпроизводими свойства на крайните материали. В тази връзка бяха доказани преимуществата на нискотемпературната зол-гелна технология, която позволява чрез контролиране на условията на синтез (вид изходен прекурсор, разтворител, рН на средата, участие на катализатор, температура на синтез и др.) да се управляват зол-гелните процеси и крайните продукти да притежават желаната структура и свойства за конкретни приложения.

Основна цел на настоящия дисертационен труд е получаването на нови състави нанокompозитни материали с участието на оксидите на цинка, титана и редуциран графенов оксид за фотокаталитични и антибактериални приложения чрез прилагане на зол-гелна технология на синтез. Да се изучи влиянието на условията на синтеза върху структурните и морфологични особености на гелните материали, тяхната хомогенност, термична стабилност, кристализационна способност, антибактериални и фотокаталитични свойства.

За постигането на целите на дисертационния труд пред докторанта са стояли за изпълнение следните задачи:

- Запознаване с известни нискотемпературни методи за синтез на нанопрахове на подобни по състав материали, особености, предимства и недостатъци; използвани прекурсори, разтворители, условия на синтез и следваща термична обработка на формиращите се наноструктури, избор на най-подходящ метод за синтез;
- Получаване на нанокompозитни прахове в системата $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ и допълнителното им дотиране със сребро за подобряване на антибактериалните и фотокаталитични свойства. Изучаване влиянието на някои фактори, като вид на прекурсора, последователност на смесване на прекурсорите, вид на разтворителя и температурата върху фазообразуването, морфо логичните и структурни особености;
- Синтез на чист редуциран графен оксид (RGO) и композити с негово участие. Влияние на съдържанието RGO в композитите върху термичната стабилност, склонността към кристализация по време на термичната обработка, вида на фазите, структурните и морфологични особености, антибактериални тестове и оценка на влиянието.

На основание на поставените за решаване задачи докторантът е провел задълбочено литературно проучване. Разгледани са структурните особености на TiO_2 , ZnO и графен, използвани методи за синтез, особености, предимства и недостатъци. Отделено е нужното внимание на техните свойства и области на приложение. Представени и анализирани са и известни данни в литературата относно състави на композитни материали на тяхна основа, по конкретно за фотокаталитични и антибактериални приложения. Разгледани са и използвани дисперсни и хидролизно-кондензационни методи за получаване на наноструктурирани материали, техните предимства и съпътстващи ги нерешени проблеми. Обзорът е изчерпателен, добре подбран и в максимална степен е бил полезен за правилното формулиране на целите, задачите и насоките на експерименталните изследвания в настоящия дисертационен труд.

Подходящо са съчетани и използвани съвременни методи за анализ и охарактеризиране на материалите, като РФА, СЕМ, TEM, ДТА, UV VIS и тестове за доказване на фотокаталитичната и антибактериална активност на материалите.

Експерименталните изследвания са развити в следната последователност:

- Разработване на схема за зол-гелен синтез на нанокompозити в системата $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ при вариране на вида на изходните прекурсори, техните количествени съотношения, вид на комплексообразувачия агент, последователност на смесване. Влияние на тези параметри върху структурата, размера на частиците, кристализационните процеси и ширината на забранената зона.
- Зол-гелен синтез на нанокompозити в системата $\text{Ag-TiO}_2\text{-ZnO}$ при участие на сребро в широки концентрационни граници. Влияние върху кристализационните процеси, хомогенността, антибактериалната и фотокаталитична активност.
- Синтез на чист RGO, структурно охарактеризиране и термична стабилност. Получаване на нанокompозити на основата на RGO с участие на SiO_2 и нискотопимо оксидно стъкло.
- Синтез на многокомпонентни нанокompозити в системата $\text{SiO}_2\text{-ZnO-TiO}_2\text{-RGO}$ в състава на които участват едновременно три фази с антибактериална активност. Влияние на вида и количеството на фазите върху общата антибактериална активност.

Обемът експериментални изследвания надвишават изискванията към една дисертационна работа. Прави много добро впечатление оформлението, онагледяването на резултатите и задълбочената дискусия върху резултатите.

Постигнатите научни и научно-приложни приноси в дисертационния труд се отнасят до потвърждаване на известни факти в литературата и получаването на нови данни, които могат да се формулират, както следва:

1. Успешно е разработена и приложена схема за нискотемпературен зол-гелен синтез на наноразмерни прахове в системата ZnO-TiO_2 , чрез която се постига много добра хомогенност и запазване на стехиометрията в крайния продукт.

1.1. Установено е, че по-подходящ изходен прекурсор за внасяне на цинка в състава е цинковия ацетат, а като хелатен агент за свързване да се използва лимонена киселина вместо полиетилен гликол.

1.2. Доказано е, че последователността на смесване на прекурсорите оказва съществено влияние върху кристализацията на аморфните прахове по време на следващата термична обработка. Когато титан-съдържащия прекурсор се внася към цинк-съдържащия, кристализацията настъпва още при 500°C , а в обратния случай аморфното състояние се запазва.

1.3. Монофазен продукт от кубичен ZnTiO_3 може да се получи след кристализацията на гелни прахове при ниска температура – 300°C , което е невъзможно да се осъществи при използването на класическия твърдофазен синтез. За първи път е доказано, че ZnTiO_3 проявява антибактериална активност спрямо бактерията Ешерихия коли.

1.4. Модифицирането на ZnO и TiO_2 - съдържащите гелни прахове с по-високи концентрации на сребро (атомно съотношение 1:3:6) и термична обработка при 600°C

води до получаването на нов оригинален нанокomпозитен материал, в който присъстват едновременно три активни фази Ag, ZnO, ZnTiO₃. Нанокomпозитният материал притежава по-добра антибактериална активност спрямо чистия ZnTiO₃.

2. Успешно е приложен известен химичен метод за получаване на редуциран графен оксид и е разработена схема за нискотемпературен зол-гелен синтез на сложни по състав и термично по-стабилни нанокomпозитни материали с негово участие. Доказано е, че количества на RGO до 20 мол. % стабилизират аморфното състояние до 800°C, след което протичат активни кристализационни процеси.

3. За първи път са изучени и доказани антибактериалните свойства на нанокomпозитни материали в системата SiO₂-ZnO-TiO₂-RGO спрямо бактерията Ешерихия коли.

Като вътрешен рецензент по време на обсъждането на дисертационния труд в катедрата имах възможността да поставя няколко въпроса към докторанта и да направя препоръки относно редакцията на общите изводи на дисертационния труд и отпадането на някои публикации, които са под печат. С удоволствие констатирах, че докторантът се е съобразил с направените препоръки в крайния вариант на дисертационния труд. При повторното ми запознаване с работата отново възникнаха някои въпроси, които ще си позволя да задам:

1. Имате ли някакво обяснение относно наблюдавания факт при синтезите, че последователността на смесването на изходните прекурсори влияе по различен начин върху процесите на кристализацията на гелите по време на термичната обработка? Защо в единия случай аморфното състояние се запазва, а в другия – се формират кристални фази?

2. Кои са пътищата за преодоляване на наблюдаваната тенденция към агломерация на нанопраховете при синтезите? Какво е нейното влияние върху изследваните свойства на нанокomпозитите – фотокаталитични и антибактериални?

3. Работата би спечелила, ако в края на дисертационния труд беше добавена още една глава „Обща дискусия на резултатите“. Тогава по-категорично биха се открили приносите на дисертационния труд и биха отпаднали някои допълнителни въпроси.

3. Мнение за публикациите по дисертационния труд

Върху дисертационния труд има излезли от печат 7 броя публикации, три от които са в списания с импакт фактор, три са в списанието на ХТМУ и една е в пълен текст в сборник с материали от конференция. По три от публикациите до момента са забелязани 18 цитирания от български и чуждестранни автори. Наукометричните показатели, постигнати от докторанта, надвишават в голяма степен изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на ХТМУ за условията и реда за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът отразява напълно проведените изследвания, постигнатите резултати и приноси в дисертационния труд.

5. Оценка на личния принос на докторанта

Имам много добри лични впечатления от работата на докторанта. Всички изследвания са проведени с неговото активно, водещо участие. По време на докторантурата е успял да се запознае и ползва възможностите на редица съвременни методи за физикохимично и структурно охарактеризиране на материалите, което е спомогнало за неговото професионално израстване. Без съмнение в резултат на обучението си по време на докторантурата Ахмед Шалаби се е изградил като сериозен, прецизен и добре мотивиран изследовател, който в бъдеще може самостоятелно да ръководи научни изследвания в различни области на химията, биологията и химичните технологии.

6. Заключение

Като отчитам актуалността на разглеждания проблем, постигнатите научни и научно-приложни приноси, публикационна дейност, изнесени доклади на научни форуми, считам, че дисертационният труд отговаря напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности. Ще гласувам положително и предлагам с убеденост на членовете на Уважаемото научно жури да гласуват положително за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на Ахмед Шалаби Али Шалаби Ахмед по научната специалност 5.10. Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали).

23.11. 2015 г.

София

Рецензент:.....

проф. д-р Йорданка Иванова