

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на инж. Иван Захариев Захариев на тема:
„Изследване с инфрачервена спектроскопия на повърхостното състояние на
наноматериали“ за получаване на образователна и научна степен Доктор по
Научна специалност 5.6. Материали и материалознание
(Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи)
с Научен ръководител проф. д-р инж. Ивана Маркова-Денева.
Изготвил становището доц. д-р Елена Кашчиева, член на Научно жури,
съгласно заповед на Ректора № НД-20-05 от 28.01.2019 г.

1. Биографични данни за дисертанта.

Инж. Иван Захариев Захариев е роден на 07.07.1987 г. Завършва средното си образование през 2007 г. в Професионална гимназия по облекло и туризъм, гр. Перник, специалност „Технология на производството и обслужването в общественото хранене“. Висшето си образование получава в ХТМУ - София: през 2013 г. става Бакалавър по специалност „Технология на материалите и материалознание“, по модул „Полупроводникови материали и технологии“, а през 2015 г. - Магистър по специалност „Полупроводникови материали и технологии“. Със Заповед Р-ФХ-72/19.02.2011 г. на Зам. Ректора по „Научни дейности“ от 01.03.2015 г. инж. Захариев е зачислен като редовен докторант по Научна специалност 5.6. „Материали и материалознание“ (Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи) към катедра „Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии“ с научен ръководител проф. д-р инж. Ивана Маркова-Денева. Издържал е с отличен успех изпитите по широкопрофилната дисциплина „Информационни технологии в научните изследвания“, по специализиращата дисциплина „Наноструктурни материали, получаване, свойства, изследователски техники и приложение“ и по научната специалност на докторантурата „Химия и технология на полупроводниковите елементи и полупроводниковите материали“, а с много добър успех – изпита по английски език.

Дисертантът е отчислен с право на защита от 01.11.2018 г. със Заповед Р-ОХ-281/22.10.2018 г. на Ректора на ХТМУ. Дисертационният труд на инж. Захариев на тема: „Изследване с инфрачервена спектроскопия на повърхостното състояние на наноматериали“ е обсъден и приет за защита на заседание на разширен катедрен съвет в катедра „Металургични технологии, електротехника и електроника“, състояло се на 28.11.2018 г.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Актуалността на дисертацията на инж. Захариев се определя от факта, че получаването, изследването и приложението на наноматериали е утвърдено приоритетно направление в съвременното материалознание, а натрупването на информация за тяхната специфична електронна структура е сериозна предпоставка за разширяване на спектъра на използването им за индустриални, медицински и битови цели. Дисертацията е написана на 155 страници, съдържа 119 фигури, 31 таблици и 70 литературни източника. Във въведението е отбелязано, че металните нанопрахове (Co, Ni, Cu, Fe) и въглеродните нанокompозити с тяхно участие намират приложение в нано- и микроелектрониката, в системите за съхранение на енергия, в биохимията, в медицината за хипертермия на ракови тумори и при *in vivo* доставчици на лекарства. Резултатите от структурните и фазови изследвания с подходящи аналитични техники (SEM, EDS, XRD) на този вид нанопрахове имат съществен принос за ефективното им използване. В това отношение ИЧ спектроскопията с Фурие трансформация (FTIR) предоставя някои допълнителни, недостатъчно използвани до сега възможности, към които са насочени целите и конкретните задачи на изследванията в дисертацията на инж. Захариев, а именно: да се приложи FTIR при изучаване на граничните наноповърхностни явления в получени чрез борхидридна редукция с графитен (GF) носител Co, Ni, Co-Ni, Co-Sn, Ni-Sn наночастици и въглеродните им композити, да се изследва тяхната морфология, състав и магнитно поведение със SEM, EDS, XRD, XPS и вибрационен магнитометър (VSM), а чрез FTIR да се уточнят и химичните връзки в атомните групи.

Теоретичната част на дисертацията е разделена на две глави като първата е свързана с ИЧ спектроскопия и е изцяло с образователен характер. Такъв характер има и по-голяма част от втората глава, която включва преглед на методите за изследване на магнитни наноматериали (SEM, EDS, XRD, XPS, FTIR, VSM), но е отделено внимание и на синтеза и охарактеризирането на метални (Co, Ni) и интерметални (Co-Ni) наночастици и въглеродните им нанокompозити.

Началото на експерименталната част съдържа информация относно получаването чрез борхидридна редукция с NaBH_4 и „Template” синтез с GF носител и β -циклодекстрин на Co, Ni и Co-Ni наночастици при Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80, както и данни от SEM, EDS, XRD и FTIR анализите на образците. Представени са заснетите хистерезисни криви и данните за магнитните параметри - максимална намагнитеност и коерцитивна сила на синтезираните Co-Ni наночастици. Сравнени са резултатите от FTIR анализа на повърхностното състояние и процесите на граничната повърхност на Co, Ni и Co-Ni наночастици при отношение Co:Ni=50:50, 80:20 и 20:80 с носител графит в присъствие на β -циклодекстрин и с въглероден носител, както и на Co-Sn наночастици при отношение Co:Sn (35:65, 33:67 и 60:40) и въглеродните им композити и на Ni-Sn наночастици при отношение Ni:Sn (45:55, 60:40 и 75:25) и въглеродните им композити. В края на експерименталната част е представено заключение, заедно с изводи от получените резултати, както и обобщени, научни и научно-приложни изводи.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията.

След сравняване на автореферата и дисертационната работа установих добро съответствие между тях.

Най-съществените експериментални данни и получените резултати по дисертацията са включени в автореферата, което го прави подходящ за оценка на цялостната разработка, като същевременно той има и напълно самостоятелен и завършен характер.

4. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд.

Получените резултати и приносите на дисертационния труд имат научен и научно-приложен характер и се отнасят както до потвърждение на известни факти, така и до получаване на нови експериментални резултати в областта на нанонауката. По мое мнение те могат да бъдат обобщени по следния начин:

- Доказано е, че борхидридната редукция с NaBH_4 в смес на водни разтвори на хлоридни соли ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) е подходящ метод за синтез на метални (Co, Ni) и интерметални (Co-Ni, Co-Sn и Ni-Sn) наночастици и на техни въглеродни нанокompозити при стайна температура, атмосферно налягане и лесно регулиране на технологичните параметри.

- Установена е възможността за осъществяване на “Template” синтез с GF носител на нанокompозити с въглеродна матрица и метални (Co, Ni) и интерметални (Co-Ni) наночастици, при което GF намалява тяхната склонност към повърхностно оксидиране и агрегация, която се редуцира допълнително и чрез добавянето на β -циклодекстрин.

- С помощта на SEM, EDS, XRD и FTIR са изследвани морфологията, състава и състоянието на повърхността на синтезираните наночастици и нанокompозити. Чрез FTIR в средната ИЧ област на спектъра ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) е установено наличие на B-O връзки в BO_3 и BO_4 групи, на O-H връзки в хидроксилни и в карбоксилни групи (COOH , C-OH и $\text{CH}_2\text{-OH}$), на C-H връзки в CH_2 групи, които се дължат на комплексообразувателя - лимонена киселина и на β -циклодекстрина, на C=C връзки, характерни за GF, както и на Me-O връзки при $\text{Me}=\text{Co}$, Ni.

- Проследено е магнитното поведение на получените наноматериали и въз основа на магнитните им свойства те са определени като меки магнити. Специално при Co-Ni наночастици (Co:Ni = 50:50 и 80:20) е регистрирана максимална намагнитеност (M_{max} , етu/g) и коерцитивна сила (H_c , Oe), поради което те са посочени като подходящи за приложение в биомедицинската диагностика и при пренос на лекарства чрез въздействие на външно магнитно поле в случаи на ракови и други заболявания.

5. Мнение за публикациите по темата на дисертационния труд.

По темата на дисертацията инж. Захариев е представил подробен списък на голям брой публикации и участия в международни и национални научни форуми. Три от публикациите са отпечатани в научното списание на ХТМУ (Journal of Chemical Technology and Metallurgy, ISSN 1311-7629), други три - в специализирано международно издание с импакт фактор (Rev. Adv. Mater. Sci.), а един от докладите, преставен на международна научна конференция (International Conference on Nanoscience, Nanotechnology and Advanced Materials - IC2NAM'2018, е публикуван в пълен текст. Посочени са 5 участия в Постерни сесии за млади учени, докторанти и студенти в ХТМУ-София и 6 участия с постери в международни научни форуми, от които 3 – у нас и 3 – в чужбина. Налице е една сериозна научна продукция, която е указание за активното лично участие на дисертанта при провеждане на изследванията и оформяне на резултатите.

6. Критични бележки, коментари и въпроси към дисертанта.

Като цяло мнението ми за дисертацията на инж. Захариев е много добро. Имам някои забележки, които са свързани единствено с начина на оформяне на получените резултати и които не намаляват високата оценка на проведените изследвания.

На първо място намирам, че при представяне на големия по обем експериментален материал, отнасящ се до синтеза и характеризирание на няколкото различни вида наноразмерни частици (Co, Ni, Co-Ni, Co-Sn, Ni-Sn) и композити на тяхна основа, е приложен един строго стереотипен подход. Това, разбира се, до голяма степен улеснява сравнителния анализ на резултатите, но от друга страна създава впечатление за повторемост и схематичност на изложението.

По мое мнение броят на цитираните литературни източници (общо 70) би могъл да бъде значително по-голям като се има предвид утвърденото авторитетно място на повърхностната химия (surface chemistry) в съвременната наука за материалите.

Освен това считам, че използваните в допълнение на FTIR аналитични техники (SEM, EDS, XRD и XPS) намират вече доста широко приложение в материалознанието, поради което са придобили напълно конвенционален характер и тяхното описание в рамките на една дисертация не е необходимо.

Към дисертанта имам следните въпроси:

- При FTIR анализ на метални (Co, Ni) и интерметални (Co-Ni) наночастици са регистрирани трептения, съответстващи на връзките B-O, O-H, C-H, C-OH, C-C (C=C) и Me-O. Получили ли сте данни и за Me-Me връзките?

- При изследване на магнитното поведение на наноразмерните прахове сте определили стойностите на максималната намагнитеност M_{max} . Защо не сте представили информация за стойностите на намагнитеността на насищане M_s ?

7. Лични впечатления за дисертанта.

Не познавам лично инж. Захариев, но съм убедена съм, че изработването и успешната защита на дисертационния му труд ще спомогнат за по-нататъшното му професионално развитие.

8. Общо заключение.

Давам изцяло положителна оценка на дисертацията на инж. Иван Захариев. Считам, че представените изследвания имат собствен принос за развитието на повърхностната химия в областта на наноматериалите.

Дисертационният труд отговаря изцяло на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагането му и Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен Доктор. Въз основа на това, предлагам на Научното жури да присъди на инж. Иван Захариев образователната и научна степен Доктор по научна специалност 5.6. Материали и материалознание (Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи).

29.03.2019 г.

София

Рецензент:

/доц. д-р Е. Кашчиева/