

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд

за придобиване на образователна и научна степен **“доктор”**

Научна специалност 5.10. Химични технологии („Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали“)

Научна организация: Химико-технологичен и металургичен университет

Автор на дисертационния труд: Борис Любомиров Мартинов, асистент

Тема на дисертационния труд: “Синтез на редуциран графенов оксид и нанокомпозитни материали с негово участие”

Изготвил рецензията: Ирена Кирилова Михайлова, доцент, д-р, инж. (ХТМУ)

1. Окомплектоване на предоставените документи

Съгласно Чл. 14. (1) от Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ от 2011 г (ППНСЗАД). „След положително решение на КС (СС) за готовност за защита на дисертационен труд докторантът подава следните документи в отдел „Научни дейности“:

1. заявление до ректора на ХТМУ (по образец); 2. автобиография; 3. диплома за висше образование – нотариално заверено копие; 4. заповед за зачисляване; 5. изпитни протоколи; 6. заповед за отчисляване; 7. списък на научните публикации по дисертацията; 8. дисертация; 9. автореферат; 10. публикации – копия.“

Докторантът инж. Борис Любомиров Мартинов е предоставил на научното жури всички изисквани документи от Правилника на ХТМУ (ППНСЗАД).

2. Удовлетворяване на минималните изисквания, съгласно Правилника

Дисертационният труд, представен от инж. Борис Мартинов съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и показва, че кандидатът притежава задълбочени теоретични знания по научната специалност 5.10. Химични технологии („Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали“) и проявява способности за самостоятелни изследвания. Дисертационният труд е написан на 161 страници (включващи и цитираната литература от 247 източника), съдържа общо 103 фигури (включително схеми и снимки) и 18 таблици. Дисертационният труд съдържа заглавна страница, съдържание, увод, изложение, заключение (резюме на получените резултати) с декларация за оригиналност и библиография. Основните постигнати резултати от проведеното научно изследване са резюмирани в края на дисертационния труд като изводи и приноси. Представен е списък на научните публикации и участия на

конференции на докторанта инж. Б. Мартинов. Дисертационният труд достатъчно пълно отразява получените резултати от докторанта.

Дисертационният труд се основава на три научни публикации в специализирани научни списания, които са реферирани в международно признатата база данни Scopus. Едната е публикувана в Journal of Chemical Technology and Metallurgy, а другите две са в Journal of Physics: Conference Series и са доклади на международни научни форуми, отпечатани в пълен текст. Авторефератът на дисертацията съдържа цели и задачи, използвани методи, получени основни резултати, изводи, заключения и списък на публикациите по дисертацията. Следователно, всички минималните изисквания, съгласно Правилника (ППНСЗАД), посочени в чл. 11 (1)-(5), са удовлетворени.

3. Актуалност на темата на дисертационния труд

Темата на дисертационния труд, разработен от инж. Борис Мартинов „Синтез на редуциран графенов оксид и нанокompозитни материали с негово участие“ е изключително актуална. Едно от доказателствата за това е темпът на нарастване на публикационната активност на научната общност. В международно признатата база данни Scopus при търсене с ключова дума “graphene” (в заглавието, резюмето и ключовите думи) се откриват 190 502 документа от 1985 г. до днес като 189 055 от тях са публикувани след 2007 г. За периода от 2007 до 2020 г. годишният брой на публикациите се е увеличил над 30 пъти, съответно от 772 до 24153. Подобна е статистката и за броя на патентите. Общият брой патенти от 2007 до 2020 г. е 97 393 от общо 107 990 (от 1987 досега). През 2020 г. са публикувани 16 566, което е над 32 пъти повече от публикуваните през 2007 г. 507. Прави впечатление, че най-много, над 70 189 от общия брой на патентите са регистрирани от United States Patent & Trademark Office, следва Japan Patent Office с 16 382 регистрирани патента.

Тези данни, както и инвестициите в международни научни програми (от порядъка на милиарди евро) са показателни за интереса към графеновите материали, който се определя от физичните свойства на тези иновативни материали, които са перспективни за разнообразни приложения и могат да се превърнат в основа за развитие на нови технологии. Въпреки множеството проведени изследвания върху графенови материали, тяхното структурно разнообразие, което рефлектира и върху свойствата и потенциалните им приложения ги прави сложен обект, който открива нови хоризонти за бъдещи научни изследвания.

4. Познаване на проблемите, обект на изследване в дисертационния труд

Обект на изследване в дисертацията, както авторът формулира, са нови обемни графенови нанокompозити с потенциални приложения в електрониката. Във връзка с това са изследвани различни методи за синтез на графенови материали, проведени са редица синтези и са охарактеризирани нови състави обемни графенови нанокompозити с

участието на наноразмерни метални и металооксидни частици. Синтезираните графенови композити са в следните системи: GO-ZnO; RGO-ZnO; RGO-ZnTiO₃; RGO-Cu; GO-ZnO-Cu; GO-ZnO-Ag. Представени са изследвания на антибактериалните свойства на композити GO-ZnO-Cu и GO-ZnO-Ag и на колагенови порести материали с участието на тези композити. Определени са диелектрични характеристики на композити GO-ZnO, GO-ZnO-Cu, GO-ZnO-Ag и RGO-ZnTiO₃. Тези експериментални резултати определят перспективни състави за следващи научни изследвания с оглед приложения на композитните материали в биомедицината, устройства за съхранение на енергия и др.

Представеният литературен обзор по темата, както и анализът и дискусията относно проведените изследвания показват, че Борис Мартинов е навлязъл в същината на изследваната област.

5. Тип на изследванията

В теоретичната част на дисертационния труд, въз основа на проведено актуално литературно проучване, е направен подробен, компетентен и задълбочен анализ на предходните изследвания относно структурата и свойствата на графеновите материали, методите за синтез на графенови материали и на метални и металооксидни наночастици.

Докторантът е навлязъл успешно в изследваната тематика и е получил интересни и полезни в научно-приложен аспект данни. В експерименталната част са детайлно описани проведените синтези на редица материали: графенов оксид (GO) и редуциран графенов оксид (RGO) по различни методи, сребърни и медни метални частици, наноразмерни ZnO и ZnTiO₃, както и 6 серии графенови композити (10 образци GO-ZnO; 5 образци RGO-ZnO; 5 образци RGO-ZnTiO₃; 8 образци RGO-Cu; 4 образци GO-ZnO-Cu; 4 образци GO-ZnO-Ag. Тези серии нови графенови композитни материали в посочените по-горе системи, са получени чрез прилагане на ултразвуково въздействие

Синтезираните материали са охарактеризирани фазово и структурно с комплекс от подходящи методи. Установени са редица зависимости между структурни характеристики и условията на синтез и състава на материалите.

Изследвано е влиянието на концентрацията на разтвора на сребърен нитрат върху размера на сребърни наночастици, получени посредством редукция с L-аскорбинова киселина. Доказано е, че намаляването на концентрацията води до синтез на по-малки по размер наночастици.

Изследвана е връзката между състава и антимикробна активност на водни суспензии на бинарните композити (GO-ZnO и RGO-ZnO) спрямо бактериите *Staphylococcus epidermidis* (ATCC1228) и *Escherichia coli* (BL21DE3, ATCC). Експериментално е установено, че графеновият композит на основата на наноразмерен цинков оксид и 80 % GO има силно изразен антибактериален ефект и може да се използва за медицински приложения.

Аналогично изследване е проведено за колагенови суспензии на композити в системите GO-ZnO-Cu и GO-ZnO-Ag при съдържание на графенов оксид от 70 до 90 мас. %. Доказан е по-добър антибактериален ефект спрямо двете бактерии при всички колагенови суспензии в сравнение с водните. Най-добър антимикуробен ефект е установен за композита със състав 70GO.20ZnO.10CuO. Проследяване на жизнеспособността на клетки *Escherichia coli* ATCC25922 в колагенова суспензия на този композит на 20-тия час от началото на експеримента установи, че преживелите патогенни клетки са близо 7 пъти по-малко отколкото в контролната проба. Материал с подобен състав би могъл да се използва като антибактериално покритие за медицински изделия или повърхности в болнични помещения. На основата на композити от системите GO-ZnO-Cu и GO-ZnO-Ag са получени колагенови порести материали с по-добра антибактериалната активност в сравнение с тази на изходните колагенови суспензии.

Доказано е, че композитът със състав 80GO/20ZnO е с най-подходящи свойства за приложение в устройства за съхранение на енергия (висока диелектрична константа, слабо зависеща от честотата и най-малки диелектрични загуби).

Установено е влиянието на количеството на ZnO върху диелектричните характеристики на синтезираните композити в системите GO-ZnO-Ag и GO-ZnO-Cu. Това позволява контролиране на свойствата им – нарастването му води до намаляване на диелектричните загуби и до стабилизиране на параметрите в изследвания честотен диапазон.

Експерименталните резултати са нагледно представени с подходящи фигури, микрофотографии и таблици.

6. Цели на изследванията

Настоящият дисертационен труд е едно добре планирано и изпълнено експериментално изследване, имащо за цел изследване на различни методи за синтез на графенови материали, както и синтез и охарактеризиране на нови състави обемни графенови нанокompозити с участието на наноразмерни метални и металооксидни частици. Друга цел е изследване на електричните и антибактериални свойства на избрани състави композити. За постигането на заложените цели са формулирани следните конкретни задачи:

1. Да се синтезират GO и RGO чрез различни методи.
2. Да се синтезират и охарактеризират Ag и Cu наночастици, наноразмерни ZnO и ZnTiO₃, необходими за получаването на графенови композити.
3. Да се синтезират и охарактеризират двукомпонентни графенови композити в системите GO-ZnO, RGO-ZnO, RGO-ZnTiO₃, RGO-Cu NPs.
4. Да се получат и охарактеризират серии от състави нанокompозитни материали в тройните системи GO-ZnO-Cu и GO-ZnO-Ag и да се изследва антибактериалната им активност.

5. Да се направят физични измервания с цел определяне на диелектричните характеристики на избрани композити.“

7. Методи на изследванията

Използван е подходящо избран комплекс от експериментални методи за структурно и фазово охарактеризиране на графеновите материали който включва: рентгенодифракционен анализ, инфрачервена спектроскопия, раманова спектроскопия, сканираща електронна микроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, БЕТ анализ и др. Освен това са проведени и експериментални изследвания на антибактериалните и електрическите свойства на някои от синтезираните материали.

8. Приноси на дисертационния труд

Приносите на дисертационния труд на инж. Б. Мартинов са свързани с:

- Разработване на нови методи, както и модификация и оптимизация на известни методи за синтез на материали;
- Получаване и охарактеризиране на нови материали – графенови композити;
- Определяне за зависимости между параметри на синтеза и структурни характеристики на получените материали;
- Определяне на зависимости от типа състав – структура – свойства за синтезираните композитни материали.

Като по-важни приноси могат да се посочат следните:

- ✓ Разработване на нов метод за синтез на GO с по-добри характеристики. Експериментално е доказано, че полученият GO е с по-висока степен на окисление, по-малък брой графенови слоеве, по-добра ексфолиация и по-голяма специфична повърхност, в сравнение с GO, получен по методите на Хамърс и на Тур;
- ✓ Доказана е възможността за замяна на силно токсичния реагент (натриев борхидрид) с екологично съобразната L-аскорбинова киселина при синтеза на RGO.
- ✓ Синтезирани и охарактеризирани са редица оригинални състави графенови нанокмозити: GO-ZnO; RGO-ZnO; RGO-ZnTiO₃; RGO-Cu; GO-ZnO-Cu; GO-ZnO-Ag;
- ✓ Определени са перспективни състави на графенови композити за различни приложения:
 - 80GO/20ZnO за приложение в устройства за съхранение на енергия;
 - 70GO.20ZnO.10CuO има и силно изразен антибактериален ефект и може да се използва за медицински приложения.

Следователно, може да се обобщи, че приносите на дисертационния труд се отнасят към получаване на нови данни и разширяване на знанията за графена и графеновите материали.

9. Оценка на съответствието на автореферата с дисертационния труд;

Представеният автореферат на дисертацията напълно съответства на дисертационния труд.

10. Участие на докторанта при постигане на резултатите в дисертационния труд

Познавам инж. Б. Мартинов като студент в о.к.с. „магистър“ в Химико-технологичния и металургичен университет по специалност “Нанотехнологии и наноматериали” и докторант в катедра „Технология на силикатите“. На своята дипломна защита и на множеството участия на научни форуми за докторанти и студенти в ХТМУ той е демонстрирал своя интерес и ангажираност към темата за графеновите материали. През тези години той показва значително развитие, запозна се и компетентно ползва редица експериментални методи за синтез и охарактеризиране на структурата и свойствата на различни материали. Борис Мартинов е трудолюбив изследовател с подчертан нюх към новото и актуалното в световната наука, който добре презентира, комуникира и работи в колектив. Участва в редица научноизследователски проекти. Консултант е на 8 дипломни работи и като асистент в катедра „Индустриална безопасност“, вече е член на академичния състав на ХТМУ.

Представеният дисертационен труд се базира на общо 3 публикации. Те са отпечатани в научни издания с SJR - две в Journal of Physics: Conference Series 1762(1) и една в Journal of Chemical Technology and Metallurgy. Всички статии са в съавторство, като в две от тях инж. Б. Мартинов е първи автор, в другата – втори. Това свидетелства за личния му принос в публикациите. Освен това, докторантът е участвал като съавтор и в общо 17 доклада по тематиката на дисертационния труд на научни международни, национални с международно участие и университетски форуми. В дванадесет от тях инж. Б. Мартинов е първи автор.

Като докторант кандидатът е участвал в три проекта, финансирани от Фонд „Научни изследвания“, като единият от е пряко свързан с темата на дисертационния му труд.

Считам, че представения дисертационен труд е до голяма степен негово лично дело. Мястото в авторските колективи на публикациите и на представените на научни форуми доклади също отразява неговия значим принос. С изработването на дисертационния си труд асистент Борис Мартинов е повишил значително своята квалификация в изследваната област, което представлява и една от целите на докторантурата.

11. Критични бележки

Представеният дисертационен труд се основава на голям обем от проведени експериментални изследвания, които са коректно отразени и описани, но в някои случаи, дискусиите и анализът са непълни.

Въпреки прецизното оформление на дисертационния труд се забелязват някои пропуски и/или грешки

Веднага обаче искам да отбележа, че констатираните от мен критични забележки по никакъв начин не променят иначе много доброто ми общо впечатление от дисертацията и от извършеното от докторанта.

12. Заключение

От запознаването ми с предоставените материали мога да направя извода, че настоящият дисертационен труд съответства напълно на изискванията на Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности.

На базата на гореизложеното и предвид научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, които представляват оригинален принос в науката, задълбочените теоретични знания на докторанта в областта на химичните технологии и демонстрираната способност за самостоятелни научни изследвания, мога убедено да препоръчам на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на асистент инж. Борис Любомиров Мартинов на образователната и научна степен „доктор” по Научната специалност 5.10. Химични технологии, („Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали”).

София, 28.09.2021 г.

Изготвил рецензията:
/доц. д-р Ирена Михайлова/