

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на:

образователна и научна степен "доктор"	X
научна степен "доктор на науките"	
	вярното се отбелязва със знака "X"

Автор на дисертационния труд:

Ас.		Димитър	Красимиров	Димитров	ХТМУ
акад. дл.	научна степен	име	презиме	фамилия	месторабота

Тема на дисертационния труд:

Функционални тънкослойни покрития с участието на графени

Научна област:

5	Технически науки
шифър	наименование

Професионално направление:

5.10	Химични технологии
шифър	наименование

Научна специалност:

Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали

Изготвил рецензията:

доц.	д-р	Ирена	Кирилова	Михайлова	ХТМУ
акад. дл.	научна степен	име	презиме	фамилия	месторабота

1. Окомплектоване на предоставените документи:

А) Дисертационният труд и документите по конкурса съответстват напълно на Правилника	4 точки	X
Б) Документите са окомплектовани, но не съответстват напълно на изискванията на Правилника	2 точки	
В) Документите не са окомплектовани съгласно изискванията на Правилника	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се описват липсващите документи и нарушените стандарти, ако е отбелязан отг. В

2. Удовлетворяване на минималните изисквания, съгласно Правилника:

А) Кандидатът удовлетворява минималните изисквания	20 точки	X
Б) Кандидатът не удовлетворява минималните изисквания	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се попълва, ако е отбелязан отг. Б. Анализира се публикационната активност на кандидата. Анализира се отзвукът на постигнатите резултати (цитирания)

Димитър Димитров е съавтор в 4 научни публикации (статии) по темата на дисертационния труд, публикувани в специализирани списания, реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация. Съгласно изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ (ППНСЗД) за минимален брой изисквани точки по групи показатели, за научна и образователна степен „доктор“ (Приложение 1ж) е необходимо сумата от точките на показателите от 5 до 11 да е 30 т. Съответната сума за кандидата е 43,71 т.

1. Staneva A.D., **Dimitrov D.K.**, Gospodinova D.N., Vladkova T.G. Antibiofouling Activity of Graphene Materials and Graphene-Based Antimicrobial Coatings, Microorganisms. 2021;9. <https://www.mdpi.com/2076-2607/9/9/1839> - Impact Factor: 4.1; SJR:0.944 **Q2**
2. B. L. Martinov, T.E. Vlahov, A.D. Staneva, S. Slavov, **Dimitar Dimitrov**, Y. G. Marinov, G. B. Hadjichristov, Synthesis and characterization of nanosized ZnTiO₃ doped with of reduced graphene oxide (RGO), Journal of Physics: Conference Series 1762 (2021) 012031 doi:10.1088/1742-596/1762/1/012031 - SJR 0.21; **Q4**
3. Boris Martinov, Stanislav Slavov, Anna Staneva, **Dimitar Dimitrov**, Janna Mateeva, Electric properties of new composites materials based on RGO, nanosized ZnO and Cu nanoparticles, Journal of Physics: Conference Series, 1762 (2021) 012029-SJR 0.21; **Q4**
4. **D. Dimitrov**, A. Staneva, Effects of matrix viscosity on the dispersion of graphene layer separation in epoxy coatings, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, in Press SJR:0.196; **Q3**

Цитирания: общо 36 бр. (съгласно Scopus)

32 бр. са забелязани цитирания на статията, публикувана в Microorganisms.

4 бр. са забелязани цитирания на статия в Journal of Physics.

Прави добро впечатление, че всички публикации на кандидата са в издания, реферирани в Scopus, както и участието в статия в списание с импакт фактор 4.1 в квинтил Q2.

Броят на цитиранията е показателен за широкия отзвук, който са намерили публикациите по темата сред научната общност.

3. Актуалност на темата на дисертационния труд:

А) Темата е актуална и нова (не са известни резултати по темата от други автори)	8 точки	
Б) Темата е актуална и са известни резултати по темата от други автори	6 точки	X
В) Темата не е актуална, но са известни резултати на други автори	2 точки	
Г) Темата не е актуална и не са известни резултати на други автори по темата	1 точка	
Д) Темата не отговаря на нивото на дисертационен труд	0 точки	

		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори
--	--	--

Оценката за актуалността на дисертационния труд се аргументира задължително
Темата на дисертационния труд се отнася до композитни материали - тънкослойни покрития с участие на графени. Актуалността ѝ се определя от следните факти, отнасящи се до обекта на изследване: ✓ Графеновите материали и наноразмерните оксидни частици са обект на усилено изучаване поради техните обещаващи свойства да отговорят на актуални предизвикателства в областта на електрониката, преноса и съхранението на енергия, здравеопазването и здравните грижи; ✓ Тънкослойните материали имат богата история и широко приложение поради незаменимата си роля в оптиката и други области като функционални или защитни покрития; ✓ Актуален подход в материалознанието е съставянето на композити, които съчетават свойствата на различни материали за решаването на задачи, с които изходните компоненти (материали) не биха се справили. Основните предизвикателства са свързани с получаването на подходящи изходни материали и методите за включването им в композити – обект на настоящата работа. Установените цитирания на публикациите (36 бр.) е доказателство за широкия отзвук на изследванията сред научната общност и следователно е гаранция за актуалността на темата на дисертационния труд.

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

А) Докторантът познава детайлно постигнатото от други автори по темата на дисертацията	8 точки	X
Б) Докторантът познава частично постигнатите резултати по темата на дисертацията	4 точки	
В) Докторантът няма предварителни знания за състоянието на проблемите в дисертацията	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се аргументира оценката, ако е отбелязан отг. В
Представеният дисертационен труд демонстрира способността на докторанта да ползва целенасочено актуална научна литература, задълбочено да я анализира, както и логично и ясно да представя постигнатите резултати от други автори в обобщен вид.

5. Тип на изследванията:

А) Теоретични	4 точки	
Б) Приложни	4 точки	
В) Теоретични с елементи на приложения	4 точки	X
Г) Не отговарят на нивото на дисертационен труд	0 точки	

		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори
--	--	--

Задължително се аргументира нивото на изследванията, ако е отбелязан отг. Г

При избора на цел и задачи на дисертационния труд, както и при интерпретацията и обсъждането на резултатите се установява желанието на кандидата да съчетае теоретичните изследвания с реални възможности за приложения.

6.Цели на изследванията:

А) Реалистични и представляват научен и/или приложен интерес	8 точки	X
Б) Реалистични, но не представляват научен и/или приложен интерес	3 точки	
В) Недостижими (нереалистични)	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се отбелязват целите. Аргументира се типа на поставените цели

Целта на проведените изследвания е да се получат и охарактеризират функционални тънкослойни покрития с участие на графенови материали с възможности за приложение в оптиката, като защитни и антибактериални покрития.

Проведените експериментални изследвания са групирани в 4 направления в зависимост от състава на покритията.

1. Получаване на тънкослойни оптични покрития върху полимерни подложки.

Включва подбор на материали и синтез на оптични покрития, съставени от тънки слоеве, по метода на физическо паровофазово отлагане (EBPVD). Покритията се състоят от тънки слоеве SiO₂, ZrO₂, TiO₂ с дебелини от порядъка 10-50 nm. Отговарят на предварително зададени оптични криви, което е доказано със спектрофотометър – получени са просветляващи и огледални покрития.

2. Получаване на силиконови покрития с участието на GO, RGO и наноразмерен ZnO

Обект на изследване са нови състави композитни материали с участието на ZnO, GO, и RGO, които да бъдат включени в силиконови покрития. GO и RGO са синтезирани по модифициран метод на Хъмър, а наноразмерни частици ZnO са получени чрез зол-гел метод. Получените наноматериали са диспергирани в силиконова матрица и са нанесени покрития върху стъклени подложки. Охарактеризирани са чрез XRD, TEM, SEM, което доказва състава и дава информация за морфологията и хомогенността на получените композити. Проведени изследвания за антимикробна активност по метода на дифузия в агар, които показват обещаващи резултати, но и очертават ограниченията на използвания метод за изследване.

3. Получаване на епоксидни покрития с участието на GPL. Влияние на вискозитета на полимерната матрица върху дисперсията и деламинацията на GPL слоевете

Следващата серия от състави изследва диспергирането на графенови нанопласти GPL в полимерна матрица – епоксидна смола на базата на бисфенол-а. Чрез обработка с ултразвук са внесени GPL частици в течна епоксидна смола с различен вискозитет. Направена е хипотеза, че по-високият вискозитет на полимера ще стабилизира суспензията и ще спомогне за запазване на деламинацията на графеновите слоеве. Образците са охарактеризирани чрез TEM и раманова спектроскопия. TEM потвърждава, че най-добре деламинирани са графеновите слоеве в състава с най-голям вискозитет. Засилването на графеновия сигнал от рамановата спектроскопия с увеличаването на вискозитета на матрицата свидетелства за по-голямо количество стабилна суспендирана фракция в точно състояние, което довежда до по-

голямо количество GPL в състава на положените покрития. Направен е и тест за механична устойчивост на покритието по крос-хач метод за изпитване чрез деламинация. Заключено е че добавките не нарушават механичните свойства на покритието в сравнение с изходното епоксидно покритие.

4. Получаване на епоксидни покрития с участието на GO, GPL и ZnTiO₃

Последното изследване сравнява нефункционализиран графенов материал – GPL, с графенов оксид GO. Обект на изследването е разликата в поведението на тези материали като стабилизиращи агенти в състава на композити с участието на наноразмерни частици ZnTiO₃. Съставите са получени и отново нанесени като покрития върху стъклени подложки. Охарактеризирани са с TEM и са направени тестове за антимикробна активност. Заключено е, че в присъствието на GPL частиците ZnTiO₃ по-добре запазват своите размери от порядъка на 10 nm и имат по-малка склонност за агрегация.

7. Методи на изследванията:

А) Адекватни на изследванията и поставените цели	8 точки	X
Б) Частично подходящи, даващи възможност за постигане на част от научните цели и/или приложения	4 точки	
В) Неподходящи методи	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се отбелязват методите. Аргументира се типа на използваните методи

В дисертационния труд са включени многобройни методи за синтез и охарактеризиране на материали, които са подходящо избрани и адекватни на поставените цели. Използвани са следните основни методи за синтез: Електроннолъчево физическо паровозово отлагане (EBPVD метод) за оптични покрития; за получаването на GO е приложен комбиниран Хамърс - Тур метод, а за синтез на наноразмерен ZnO – зол-гелен метод. Всички приложени процедури за синтез и охарактеризиране на материалите са описани прецизно и осигуряват възпроизводимост на получените експериментални резултати. За фазово и структурно охарактеризиране на получените материали са приложени прахов рентгенодифракционен анализ (XRD), Раманова спектроскопия, електронна микроскопия – сканираща (SEM) и трансмисионна (TEM), включително електронна дифракция в избрана област (SAED) и трансмисионна електронна микроскопия с висока резолюция (HRTEM). За оценяване на специфични свойства за тънките слоеве са приложени тест за адхезия и деламинация по стандарт ASTM D3359-23 и тест за антимикробна активност по метода на дифузия в агар.

8. Приноси на дисертационния труд:

А) С траен научен и/или приложен отзвук, представляват основа за нови направления на изследвания и приложения	20 точки	
Б) Представляват значим научен и/или приложен интерес, завършват и/или обобщават предходни изследвания	16 точки	X
В) Представляват научен и/или приложен интерес	12 точки	
Г) Липса на съществени приноси	8 точки	
Д) Липса на приноси	0 точки	

		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори
--	--	--

Задължително се отбелязват приносите. Аргументира се типа на постигнатите резултати

Основните приноси на дисертационния труд са следните:

1. Предложена е методика за получаване на оптични покрития със зададени оптични свойства – висока пропускливост, отразителни свойства – позиция, интензитет и широчина на пика на отражение чрез използване на Електронно Лъчево Физично Парово Отлагане (EBPVD) метод. Усъвършенствана е схема за обработка на подложките преди нанасяне на тънкослойни оптични покрития.
2. Предложена е процедура по заместване на Ti_3O_5 с ZrO_2 – в състава на многослойни оптични покрития при запазване на оптичните свойства в рамките на заданието и са предложени методи за компенсация на възникващите различия в оптичното поведение на покритията.
3. Получени са оригинални състави наноккомпозити на основата на силиконов каучук с участието на RGO и наноразмерен ZnO в различни съотношения. Изследвани са антимикробните свойства на всички състави и са определени най-активните от тях - GO3, Zn1, ZR1, ZR3.
4. Сравнени са свойствата на GO и GPL за асоциация с наноразмерни частици $ZnTiO_3$ и е доказано, че в присъствието на GPL наночастиците са по-стабилни и устойчиви на агрегиране.
5. Оценено е влиянието на вискозитета на матрица върху деламацията на графеновите слоеве и стабилността на суспензията.

Считам, че така посочените от докторанта приноси на дисертационния труд са оригинални и представляват значим научен и/или приложен интерес и завършват предходни научни изследвания.

9. Оценка на съответствието на автореферата с дисертационния труд:

А) Пълно съответствие	4 точки	X
Б) Съответствие в основните части	2 точки	
В) Липса на съответствие в основните части	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се обосновава оценката, ако е отбелязан отг. В

--

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

А) Докторантът има поне равностойно участие	8 точки	X
Б) Докторантът има второстепенно участие	5 точки	
В) Участието на докторанта е незабележимо	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се представят критичните бележки, ако е отбелязан един от отг. Б или отг. В

Дисертационният труд и преките ми впечатления от участия на инж. Димитър Димитров в научни форуми за представяне на резултати по темата на дисертацията, за мен не оставят съмнение за равностойното му участие при постигане на описаните резултати.

11. Критични бележки:

А) Липса на критични бележки	8 точки	
Б) Критични бележки, които имат технически характер	7 точки	X
В) Критични бележки, които частично биха подобрили постигнатите резултати	4 точки	
Г) Съществени критични бележки	0 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Задължително се представят критичните бележки, ако е отбелязан един от отг. В или отг. Г

12. Заключение

А) Оценката за дисертационния труд е ПОЛОЖИТЕЛНА	Оценката се поставя при общ точков актив от най-малко 65 точки	X 93 т.
Б) Оценката за дисертационния труд е ОТРИЦАТЕЛНА	Оценката се поставя при общ точков актив под 65 точки	
		със знака "X" се отбелязва един от посочените отговори

Попълва се при желание на рецензента

Дисертационният труд съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката. Дисертационният труд показва, че кандидатът инж. Димитър Красимиров Димитров притежава задълбочени теоретични знания по специалността „Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали“ и способности за самостоятелни изследвания. Представеният за рецензиране дисертационен труд не само удовлетворява, но и надхвърля изискванията на ЗРАСРБ и ППНСЗАД-ХТМУ за придобиване на ОНС „доктор“.

05.08.2025 г.	Изготвил рецензията:	Ирена Михайлова
дата		подпис