

РЕЦЕНЗИЯ

за получаване на образователната и научна степен „Доктор“ на тема
**„СПЕКТРАЛНИ И ФИЗИКОХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА
АЕРОГЕЛНИ КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ**

по професионално направление 4.2. Химически Науки (Физикохимия)

Дисертант: *Димитър Николаев Шандурков*

Рецензент: *професор д-р Цонко Митев Колев*, Институт по
Молекулярна Биология „Румен Цанев“ - БАН

Докторантът *Димитър Николаев Шандурков*
декларира, че представената дисертация на тема: СПЕКТРАЛНИ И
ФИЗИКОХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА АЕРОГЕЛНИ КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ
е негова собствена разработка в качеството му на докторант в Катедра Физикохимия на
Факултет по химия и фармация. С научен ръководител : Проф. д-р Стоян Иванов
Гуцов, СУ, ФХФ
Той е посочил като постоянен Адрес България, град Габрово, 5300,
бул. “Столетов“ 71
Мобилен телефон +359883300084
dimitar.shandurkov@gmail.com fhds@chem.uni-sofia.bg

Националност българин.

Димитър Николаев Шандурков е завършил ФХФ

ЕГН: 9512012208. роден на: 01.12.1995 г. в гр. Габрово, обл.: Габрово държава: Р.

България, гражданин на: Р България записан 2014 г . завършил 2018 г. Професионално
направление: Химически науки Специалност: ХИМИЯ

Дисертацията е оформена по класически начин.

1. Увод. Написан е на 4 страници и е много информативен, проследяващ развитието на материалознанието от дълбока древност до наши дни. Дисертантът убедително показва, че развитието на цивилизацията е свързано с развитието на технологиите. Той дефинира, че композитните материали могат да се разгледат и като замразени дисперсии (твърди коливни разтвори), като дисперсната фаза може да е микро – или наноразмерна, под формата на влакна или слоеве, за разлика от твърдите разтвори, в които дотиращият примес е диспергиран на молекулно ниво. Контролът на химичния състав и микроструктурата на дисперсната фаза става лост за развиване на функционалността на композитите.

2. Цели и задачи на дисертацията.

Дисертантът определя като основни цели на дисертационния труд намиране на възпроизводим метод за синтез, хидрофобизация и функционализиране на силикатни аерогелни гранули и изследване зависимостта на текстурните и спектралните им свойства от степента на хидрофобизация. Получените системи са серия порьозен аморфен SiO₂ с различна степен на хидрофобност и хибридни композити на тяхна база с комплексите [Eu(phen)₂](NO₃)₃ и [Tb(phen)₂](NO₃)₃.

За изпълнение на тези цели са поставени следните задачи:

- Намиране на възпроизводим физикохимичен метод за получаване и хидрофобизиране на силикатни аерогелни гранули.
- Охарактеризиране на силикатната матрица чрез IR спектроскопия и нискотемпературни изотерми на абсорбция и десорбция.
- Разработване на методика за получаване на хибридни композити на базата на SiO₂: [Eu(phen)₂](NO₃)₃ и SiO₂: [Tb(phen)₂](NO₃)₃.
- Детайлно изследване и описание на спектралните свойства на получените композити чрез спектри в режим на дифузно отражение и спектри на емисия и възбуждане.
- Изследване влиянието на хидрофобността на матрицата върху квантовия добив на получените композитни материали.
- Изследване на микроструктурата на получените нанокompозити чрез дифракционни и микроскопски методи

За целите на дисертацията са получени хибридни композитни материали на база силикатни аерогелове и луминесцентните комплекси бис-фенентролин европиев тринитрат [Eu(phen)₂](NO₃)₃ и бис-фенантролин тербиев тринитрат [Tb(phen)₂](NO₃)₃. Основната цел е да се получат материали, които да комбинират химическата устойчивост на силикатите, ниската термопроводимост на аерогеловите и да предоставят матрица, която да защитава луминесцентните компоненти от околната среда – влага, температура и различни механични въздействия.

Докторант Шандурков накратко описва процеса: при реакцията на поликондензация се образуват силоксанов мост (Si-O-Si) и нискомолекулен продукт – вода или алкохол. Именно този процес води до образуването на силикатни олигомери. При това се повишава вискозитета на зола докато олигомерите или отделни частици не се свържат по между си и образуват гел. При процесът на гелиране се наблюдава рязък скок във вискозитета на системата. Реакциите на хидролиза и кондензация обикновено се катализират от минерални киселини, основи, амоняк, оцетна киселина или флуориди. Скоростта на реакциите се влияе силно от рН на средата, молно отношение вода:прекурсор, температура, разтворител както и от самия прекурсор.

Втора важна стъпка, преди сушенето на гела, е неговото зреене (aging). По време на стареенето на гела се завършват реакциите на хидролиза и поликондензация. Гелът се уплътнява, средният размер на порите му нараства и механичните му свойства се подобряват. Зреенето на гела може да бъде улеснено ако към него се добави вода и/или още мономерни звена (TEOS), които да реагират с нехидролизирани алкоксидни групи или Si- OH групи .

Дисертантът Шандурков се интересува преди всичко от физикохимични им свойства.

Аерогеловите се отличава със своите забележителни физикохимични свойства.

Плътността на скелета на силикатни гелове е близка до тази на обемния силициев диоксид (2.2 g/cm³), но поради високата порьозност, аерогеловите са материалите с най-ниска плътност, които са познати (0.001-0.5 g/cm³) [8,23,24]. Обикновено обемната част на порите е над 95% от обема на монолита и най-често аерогеловите спадат към

мезопорьозните материали, тоест с диаметър на порите между 5 и 100 nm. Този клас материали се отличават и с изключително добре развитата си специфична повърхност 250- 800 m²/g, но са получени и такива със специфична повърхност повече от 1000 m²/g

Аерогелите имат много ниска термична проводимост. При стандартни температура и налягане (STP) тя е около 0.02 W/mK и е по-ниска от тази на въздуха – 0.025 W/mK . Това ги прави едни от най-добрите изолационни материали.

Основен метод за охарактеризиране на продуктите описани в дисертацията е инфрачервената спектроскопия, поради относително простите експериментални техники, лесна пробо подготовка и ясната интерпретация на спектрите на много функционални групи. Тя позволява анализ на известни и неизвестни химични съединения и смеси, определяне наличието на различни функционални групи в материали, изследване структурата и свързването в полимери, керамики и стъкла. Различни експериментални техники позволяват определянето на порьозността и подредбата на структурните елементи на оксидни гелове, стъкла и керамики. Последната област от ИЧ спектъра е близката ИЧ област, която се намира в диапазона 4000-14000 cm⁻¹. Там се наблюдават различни овертонове и комбинационни трептения на молекулите. В българската спектрална литература се използва думата обертон а не овертон. Наличието на комбинационни трептения прави анализа на спектрите в близката ИЧ област труден. Този метод се оказва особено подходящ за проби с известен състав. Това улеснява определянето произхода на ивиците. Близката ИЧ спектроскопия позволява бързо определяне наличието на различни разтворители в пробата.

В ИЧ спектроскопията се наблюдават само преходи, които водят до промяна на диполния момент на молекулата в процеса на нормалното трептене.. При по-голяма промяна на диполния момент, в следствие на съответното трептене, се очаква и по-голям относителен интензитет на съответния преход в ИЧ спектъра на молекулата. Преходи, които водят до промяна на поляризуемостта на молекулата са активни в Раман спектроскопията. Анализ на симетрията на изследваната молекула и поставянето и в определена група на симетрия може да улесни анализа на вибрационните и спектри. Има създадени справочници, в които е изведено всяка група на симетрия, колко разрешени прехода има, брой изродени състояния и кои са ИЧ и Раман активни ивици. Забележки: съществува несъответствие между цитати 31,32 и 33 от Автореферата и Дисертацията. В автореферата липсват източници от 27 до 44.

3. Литературен обзор.

Включва следните подраздели: Аерогелни материали.

Аерогелите са много широк и добре изучен клас съединения за топло-, звуко- и електроизолация, но голямата им порьозност позволява вграждането на други компоненти в порите им. Луминесцентните свойства на европиевите и тербиевите йони са подробно изучени и описани. Известни са много хибридни комплекси, керамики и стъкла, дотирани с тези елементи, които имат луминесцентни свойства. Повечето изследвания са фокусирани върху чистите луминесцентни компоненти или техни разтвори. Подробно са описани съединенията и свойствата на редкоземните йони с 1,10-фенантролина, както и редица негови производни. Избрани са точно тези комплексни съединения поради лесното им получаване. Ниската им рзтворимост във вода и етанол позволява те да се получават чрез минимална химическа подготовка. Смесването на разтвори на редкоземните йони и лиганда 1,10-фенантролин води до бързото утаяване на микрокристали от съответните лантанидни комплекси. Точно това е използвано от Гуцов и съавтори, когато за първи път получават *in situ* и описват този клас композитни

материали. Всички подточки са добре развити в текста на дисертацията за, които давам много добра оценка.

Методи за получаване. Повърхностно модифициране на аерогелни материали.

Физикохимични свойства. Аерогелите се отличават със своите забележителни физикохимични свойства.

Плътноста на скелета на силикатни гелове е близка до тази на обемния силициев диоксид (2.2 g/cm^3), но поради високата порьозност, аерогелите са материалите с най-ниска плътност, които са ни познати ($0.001\text{-}0.5 \text{ g/cm}^3$).

Аерогелни композитни материали, съдържащи лантанидни комплекси. Повечето лантанидни йони имат луминесцентни свойства. Интензитетът и цветът на емитираното лъчение зависят от енергетичната разлика между най-ниското възбудено ниво и основното състояние. За йоните Eu^{3+} и Tb^{3+} най-интензивните преходи са $5D_0 \rightarrow 7F_2$ и $5D_4 \rightarrow 7F_5$, които дават съответно характерния червен и зелен цвят на емисиите на двата йона.

Енергията на прехода за тези йони е 12150 cm^{-1} и 14800 cm^{-1} . Gd^{3+} има много широка забранена зона (32000 cm^{-1}) и излъчва във ултравиолетовата област на електромагнитния спектър, затова негови комплекси не намират приложение сред луминесцентните материали. Dy и Sm излъчват жълта и оранжева светлина, а системи базирани на Nd , Ho и Yb емитират в близката инфрачервена област. Смятам, че в този подраздел добре са представени оптичните свойства на редкоземните елементи.

Функционализиране на аерогелни гранули и прахове.

Спектрални методи за охарактеризиране на оксидни зол-гелни материали.

Инфрачервена спектроскопия. В този подраздел докторантът описва принципите на метода и отбелязва, че пиковете в ИЧ спектроскопията не излизат като линии, а като ивици с определена ширина. Това се дължи на анхармоничности ефекти и нехомогенно уширение. Теоретично ИЧ ивиците се описват добре от Лоренцови криви, често случаят профилът се променя поради особености на оптичната система на спектрометъра и наслагване на повече криви до Гаусов или смесен профил. Дисертантът има много добри познания по вибрационна спектроскопия без да е посещавал специализиран курс.

Инфрачервена спектроскопия на SiO_2 . Модел на централните сили.

Силициевият диоксид е изграден от тетраедри SiO_4^{2-} , които се подреждат в различни структури – вериги и пръстени. Също така, се срещат останали некондензирани $-\text{OH}$ групи и водни молекули в обема на образците. Спектърът на аморфен силициев диоксид A-SiO_2 има редица ивици, дължащи се на различните структури в материала и останала вода. Пикът при 1631 cm^{-1} се дължи на деформационни трептения на водни молекули, а широката ивица при 3440 cm^{-1} отговаря на валентното трептение на връзка $-\text{O}-\text{H}$. Трептенията при 466 , 620 и 800 cm^{-1} са симетрични и антисиметрични деформационни трептения на тетраедрите и хидроксилните групи. Моделът на централните сили предсказва разцепването на ивицата на две – за напречните и надлъжното трептение. Напречните трептения се отместват към 1050 cm^{-1} , а надлъжното около 1200 cm^{-1} . Това води до допълнително уширяване на ивицата, спрямо спектъра на кристален силициев диоксид – кварц.

Физични основи на процесите абсорбция и емисия на светлина.

Абсорбция и емисия на йоните Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Луминесцентна спектроскопия. Първите описани луминесцентни координационни съединения (комплекси), при които един метален йон е обграден от една или повече органични молекули с електрондонорни свойства, са описани през 40-те години от Weissman 1942. Той наблюдава, че абсорбцията на светлина в интервала $320\text{-}440 \text{ nm}$ от органичната компонента на съединението, води до типичните $f\text{-}f$ емисионни ивици на

йона Eu^{3+} . Изучавайки редица хелатиращи агенти като бета-дикетонати, салицилати, бензоати и пикрати, Weissman заключава, че ефективността на възбуждането силно се влияе от природата на органичния лиганд, разтворителя и температурата. Сега този процес на енергиен трансфер от лиганда към активаторния йон е известен като „антена ефект“. Crossby и съавтори доказват, че триплетното състояние на лиганда оказва силно влияние върху процеса на енергиен трансфер .

Квантов добив.

Възбудено електронно състояние може да релаксира до основно чрез редица процеси, а именно, излъчвателно (флуоресценция и фосфоресценция) и безизлъчвателно (вибрационни и ротационни преходи). Също така, луминесценцията може да бъде „угасена“ от различни химични вещества или електронната енергия да бъде предадена на неемитиращ вид. Относителните интензитети на тези процеси се влияят силно от природата на активатора и от околната му среда. Затова измерването на квантовия добив е ценен подход при изследването на фотофизичните свойства на хромофори и ефекта на заобикалящата ги среда . Квантовият добив (QY) се дефинира като отношението на броя емитирани фотони N_{em} към броя абсорбирани такива N_{abs} .

Съществуват два експериментални похвати за измерване на квантов добив, които най-просто могат да се разделят на сравнителен метод и абсолютен метод .

При първия метод, квантовият добив на изследваната проба се получава като се сравни емисионния и спектър с този на известен стандарт. Този метод е много удобен за изследване на слабо поглъщащи изотропни системи, например разредени разтвори, но има сериозни недостатъци. Избраният луминесцентен стандарт трябва да има сходни оптични свойства (абсорбция и емисия) с изследвания материал. Сравнителният метод се оказва неподходящ за анизотропни проби, такива, при които ориентацията и позицията на пробата биха повлияли на измерването.

Квантовият добив се намира експериментално като се използва интегрираща сфера, която може да събере цялата емитирана светлина от пробата. Тази приставка позволява и материали са с диаметър $\ll 5$ nm и няма достатъчно голям обем за формиране на много слоеве.

Физични методи за охарактеризиране на порьозни материали.

Ниско температурни изотерми на абсорбция-десорбция на газ.

Преглед на литературата – композитни и луминесцентни материали. Последните три подраздела са дадени сбито и са доста информативни

4. Експериментална част.

Получаване и охарактеризиране на аерогелни прахове и гранули.

За получаването на силикагелните гранули е използвана двустъпкова зол-гелна технология, описана в литературата. Методиката е модифициран вариант на развитата от Н. Данчова и съавтори като основната разликата е, че всички стъпки са изпълнени при стайна температура. Използвани са следните реактиви: тетраетоксиортоосилан (TEOS) (Sigma, St.Louis, MO, USA), абсолютен етанол (abs EtOH 99.6%) (Sigma), дестилирана вода (dH_2O), триметилхлоросилан (TMCS) (Sigma); ацетонът, n-хексанът, солната киселина и разтворът на амоняк са доставени от местни търговски фирми. Всички използвани реактиви са с чистота ч.з.а и са използвани без допълнително пречистване.

ИЧ спектроскопия – структура и хидрофобност. Чрез ИЧ спектроскопията може да се определят какви структурни елементи се срещат, както и тяхната подредба (силоксанови пръстени и вериги, валентните ъгли между изграждащите тетраедри). От нискотемпературните изотерми може да се извлече допълнително информация за размера на порите, тяхната форма, микроструктура и морфология.

Получаване, фотофизични свойства и структура на луминесцентни композитни материали на база $\text{SiO}_2\text{:}[\text{Eu}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и $\text{SiO}_2\text{:}[\text{Tb}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$. Този подраздел е най-важният тъй като отразява личните приноси на докторанта.

Получаване на аерогелни гранули от SiO_2 с различна степен на хидрофобност.

Хидролизата се извършва за около 1 час под постоянно разбъркване. Втората стъпка е добавяне на 6 ml от алкалния катализатор (cat G), който представлява разтвор на амоняк във вода и етанол с $\text{pH}=11$. В неутрална и слабо алкална среда се промотира реакцията на поликондензация, която води до създаване на силоксанови мостове и получаване на олигомери, тяхното omрежване и свързване.

Пробите гелират за 10 min. Пресните гелове се покриват с 20 mL abs EtOH и се провежда обмяна на разтворителя в порите и зреене на гела за 24 часа. По този начин се премахват част от нереагиралите молекули и образували се соли в порите на гела. Реакцията на поликондензация продължава и гелът става по-омрежен, което подобрява механичните му свойства.

ИЧ спектроскопия – структура и хидрофобност. Чрез ИЧ спектроскопията може да се определят какви структурни елементи се срещат, както и тяхната подредба (силоксанови пръстени и вериги, валентните ъгли между изграждащите тетраедри). От нискотемпературните изотерми може да се извлече допълнително информация за размера на порите, тяхната форма, микроструктура и морфология.

Авторът на дисертацията твърди, че ръонтгеноструктурния анализ показва, че така получените проби са аморфни. Наблюдава се широко аморфно хало и липсват добре дефинираните дифракционни пикове, характерни за кристалните фази. Използването на думата Рентген е доста груба грешка. Големият немски физик Вилхелм Конрад Ръонтген е първият учен физик получил Нобелова награда. Недопустимо е името му да се изкривява! Метода се нарича Ръонтгеноструктурен анализ..

5 Изводи

1. Успешно е развита лабораторна, субкритична процедура за получаване на хидрофобни силикатни аерогелове при стайна температура, при което праховете са със специфична повърхност $800\text{--}1000 \text{ m}^2/\text{g}$, среден диаметър на порите от $5\text{--}10 \text{ nm}$ и плътност $0.2\text{--}0.3 \text{ g/cm}^3$. 2. Анализът на относителните интензитети на ATR-IR пиковете на SiO_2 в интервала $900\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ е ефективен метод за проследяване на повърхностната хидрофобизация на силикатни прахове с TMCS. Относителният интензитет на $\text{vas}(\text{SiOH})$ ATR-IR пик на SiO_2 се понижава при хидрофобизация, което корелира с повишаването на относителния интензитет на $\text{vs}(\text{Si-CH})$ пиковете. Процесът е съпроводен с пренареждане на четири- и шестчленните силоксанови пръстени в аерогелната матрица. 3. Текстурните свойства на получените аерогелни силикатни микропрахове зависят от степента им на хидрофобност. Анализът на адсорбционните изотерми на азот на тези материали при 77 K води до изчислен фрактален коефициент $D_s = 2,80\text{--}2,50$, както и на доказателство за съществуването на два типа нанопори: с форма на бутилка и на дискове. 4. Получените чрез двустъпална процедура на функционализиране на нанокompозити със състав $\text{SiO}_2\text{:}[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$; ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) представляват аморфна, хидрофобна матрица, в която са вградени нанокристали на $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ със среден размер $20\text{--}30 \text{ nm}$. 5. Оптичните свойства (спектри на емисия, възбуждане и квантов добив) на аерогелните нанокompозити зависят от степента на хидрофобност на изходната аерогелна матрица. Луминесценцията на получените материали е доминирана от наличието на пренос на енергия $1,10\text{-фенантролин} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ и на преходи с пренос на товар $\text{O } 2 \rightarrow \text{Ln}^{3+}$. 6. Квантовият добив на хибридните композити се увеличава със степента им на хидрофобност, достигаща стойностите на чистия $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ комплекс при $52 \text{ алфа} = 1.5$. Причината за това повишаване е в химичната реакция на хидрофобизация,

ведеща до отстраняването на повърхностни -ОН – групи. 7. Анализът на люминесцентните спектри на хибридните нанокompозити доказва промяната на симетрията и химичната връзка на молекулно ниво на комплекса $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ при вграждането му в аерогелната матрица. Този резултат е в корелация с ръонтгеноструктурни данни, говорещи за наличието на структурен полиморфизъм на $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$. 8. Получените хидрофобни аерогелни композити имат повишена термична стабилност в сравнение с класическите зол-гелни материали. Функционализацията с $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$, ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) нанокристалити не променя особено текстурните свойства на хидрофобните аерогелни гранули. Физичните свойства на получените нанокompозити са благоприятни за развитието на люминесцентни сензори на тази основа.

6. Приноси в дисертацията.

- За пръв път хидрофобизацията на аморфния силициев диоксид е описана количествено чрез анализ на АТР/ИЧ спектри в интервала 900 - 1300 cm^{-1} и е доказано образуването на нанопори с различна форма при хидрофобизацията на силициев диоксид с ТМCS.
- Публикувана е физикохимична методика за функционализиране на силикатни аерогелни гранули с комплекси на $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$
- Намерена е зависимост на оптичните свойства (спектри на емисия, възбуждане и квантов добив) на аерогелни нанокompозити $\text{SiO}_2: [\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ от степента на хидрофобност на изходната матрица.
- Показани са разлики в микроструктурата на чистите комплекси $[\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$ и на композитите $\text{SiO}_2: [\text{Ln}(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_3$, както и наличието на структурен полиморфизъм.
- Демонстрирана е повишена термична стабилност на получените хибридни аерогелни композити в сравнение с класически зол-гелни композити.
- Доказан е аерогелният характер на получените композити, свойство подходящо за развитието на люминесцентни сензор

7 Публикации, включващи резултати от дисертацията

1. D. Shandurkov, P. Ignatov, I. Spassova, S. Gutzov, Spectral and Texture Properties of Hydrophobic Aerogel Powders Obtained from Room Temperature Drying, *Molecules* 26 (2021) 1796 <https://doi.org/10.3390/molecules26061796>.
2. S. Gutzov, D. Shandurkov, N. Danchova, V. Petrov, T. Spassov, Hybrid composites based on aerogels: preparation, structure and tunable luminescence, *J. Luminescence*, 251 (2022) 119171. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119171>
3. D. Shandurkov, N. Danchova, S. Gutzov, Functional optical materials based on aerogels, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2024 (in press), [doi:10.59957/jctm.v59.i6.2024.XX](https://doi.org/10.59957/jctm.v59.i6.2024.XX)
4. S. Gutzov, D. Shandurkov, N. Danchova, Aerogels – new materials with promising applications, e-Proceedings of the International scientific conference UNITECH 2021, 18.11.2021, Gabrovo, https://unitechselectedpapers.tugab.bg/images/papers/2021/UnitechSP_2021.pdf

8. Участия с доклади на конференции, включващи резултати от дисертацията.

1. Димитър Шандурков, Н. Данчова, В. Петров, С. Гуцов, „Люминесцентни нанокompозитни материали: получаване, структура и свойства“, XXI НАЦИОНАЛНА КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИЯ ЗА СТУДЕНТИ И ДОКТОРАНТИ, 17-19 май 2023 г. СОФИЯ.
2. Dimitar Shandurkov, Nina Danchova, Vesselin Petrov, Stoyan Gutzov, New Sol-Gel Composite Materials With Multicolour Emission: Physicochemical and Luminescent Properties, 8th International Sol-Gel Society Workshop SUSGEM 2023: SUSTAINABLE SOL-GEL ENERGY MATERIALS, 01-04 October 2023, Castelló (Spain).
3. Stoyan Gutzov, Dimitar Shandurkov, Nina Danchova, Functional optical materials, based on aerogels, 8.

Balkan Conference on Glass Science and Technology, 25.09-27.09. 2023, Nessebar, Bulgaria.
4. Димитър Шандурков, Стоян Гуцов, Веселин Петров, Нови композитни материали с многоцветна емисия: физикохимични и оптични свойства, Белчин, 16-18 октомври, 202

9. Цитати на публикации, включени в дисертацията.

Статията: *Molecules* (2021) (SCOPUS) се цитира от 1. Park, J., Jeong, M., Cho, Y.J., Kim, K.J., Tai, T.B., Shin, H., Lim, J.C., Chang, H.S., Investigation of tetrakis(ethylmethanido)hafnium adsorption mechanism in initial growth of atomic layer deposited-HfO₂ thin films on H-/OH-terminated Si (100) surfaces (2023), *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 41 (6), art. no. 062801 . 2. Yahya, E.B., Elarbash, S.S., Ben Moussa, S., Hajri, A.K., Abdullah Alzahrani, A.Y., Khalil, H.P.S.A., Microbial assisted date palm nanocellulose isolation and the fabrication of hydrophobic bioaerogel for oil absorption application, (2024) *Industrial Crops and Products*, 221, 3. Liu, B., Sun, L., Jin, F., Wan, Y., Han, X., Fu, T., Guan, Y., Xie, Z., Cheng, L., Tian, B., Feng, Z., A novel oleogel based on porous microgel from egg white, (2023) *Food Hydrocolloids*, 144, art. no. 109049. 4. Li, Z., Wang, Y., Wu, X., Liu, Q., Li, M., Shi, L., Cheng, X., Surface chemistry, skeleton structure and thermal safety of methylsilyl modified silica aerogels by heat treatment in an argon atmosphere, (2023) *Journal of Non-Crystalline Solids*, 611, art. no. 122335.

Статията в *J. Luminescence* (2022) SCOPUS се цитира от 5. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of two novel Tb (III) complexes with 1, 10-phenanthroline derivatives as ligands, M Tsvetkov, D Elenkova, M Kolarski, R Lyapchev et al - *Journal of Molecular Structure*, 1314 (2024) 138768 6. Scanda K, Salas-Juárez CJ, Guzmán-Silva RE, Beltran HI, Garduño I, Guzmán-Mendoza J. Synthesis and photoluminescent spectroscopic analysis of lanthanum (III) coordinated with 1,10-Phenanthroline: A study of its thermally stable behavior. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2024; 325:125046. doi: 10.1016/j.saa.2024.125046.

Оценявам високо цитатите на 2 от статиите, включени в дисертацията и убедено смятам, че трудът е с висока стойност.

10. Използвана литература. Димитър Шандурков е цитирал 205 литературни източника, което показва неговото познаване на научната област в която работи.

Внимателният анализ на експериментите, включени в дисертацията, показва, че работата на докторант Димитър Шандурков е довела до запознаването му с най-модерните синтетични и инструментални методи за изследване на физичните и спектралните отнашения на аерогелните композитни материали с което е завършена образователната част. Научната част е изпълнена с представянето на дисертационния труд в по-горе посочените научни публикации във импакт факторните специализирани списания.

Критични бележки

При прочита на всички приложени документи не открих съществени грешки. Допуснати са дребни неточности и правописни грешки. Критичните бележки съм отразил на съответните места в рецензията

Заклучение

Въз основа на задълбочения анализ на представените материали убедено заявявам, че докторант Димитър Николаев Шандурков показва, че той е учен с широки интереси, въпреки младостта си, включващи: синтез, спектрално и структурно изследване на АЕРОГЕЛНИ КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ и е изграден специалист, притежаващ добър научен опит. Значителните научни постижения на кандидата, актуалността и перспективността на резултатите от изследователската и дейност ми дават основание убедено да препоръчвам на Научното жури да приеме изцяло предоставените материали в дисертацията, да ги оцени положително, да избере и предложи

докторант **Димитър Николаев Шандурков**

За получаване на образователната и научната степен „Доктор“ . *Област на висше образование 4. Природни науки, Математика, Информатика, Професионално направление, 4.2. Химически науки – Физикохимия.*

София 14.11.2024г.

Подпис:.....

/проф. Цонко Колев/