

## РЕЦЕНЗИЯ

ОТ

Професор дхн Цонко Митев Колев, Химически Факултет на Пловдивски  
Университет „П. Хилендарски”

**Относно:** представения дисертационен труд на докторант НИНА ГЕОРГИЕВА ДАНЧОВА, Химически Факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски”, КАТЕДРА „ ФИЗИКОХИМИЯ” ”**Получаване и свойства на дотирани зол-гелни материали**” за присъждане на образователна и научна степен “ДОКТОР” по професионално направление 4. Природни науки, математика и информатика, 4.2 Химически науки (Физикохимия) с научен ръководител доцент д-р Стоян Гуцов-Химически Факултет, Софийски университет „Св. Климент Охридски”

Със заповед № РД 38-38 от 30.01.2012 г. на Ректора на Софийски университет „Св. Климент Охридски” проф. дин Иван Илчев и на основание на чл.4 от Закона за развитието на академичния състав в Република България 9ОБН.дв, БР. 38 ОТ 21.05.2010 г., изм. ДВ. бр. 81 от 15.10.2010 г., бр. 101 от 28.12.2010.г.) решение на Факултетния съвет на Химическия Факултет от 24.01.2012 г., протокол № 7 във връзка със защитата на Нина Георгиева Данчова, редовен докторант по професионално направление 4. Природни науки, математика и информатика, 4.2 Химически науки (Физикохимия) с научен ръководител доцент д-р Стоян Гуцов-Химически Факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски” съм определен за член на научното жури за осигуряване на процедурата за защита на гореспоменатия дисертационен труд и рецензент на дисертационния труд озаглавен: „**Получаване и свойства на дотирани зол-гелни материали** „

Нина Георгиева Данчова е родена на 02.02.1984 г. в гр. Плевен. Средно образование е завършила в професионална гимназия по електроника и химични технологии „Проф. Асен Златаров” гр. Плевен, специалност технологичен и микробиален контрол. Награда за отличен успех. През периода 2003-2007 г. е студентка в СУ „Св. Климент Охридски” специалност Химия и Физика, бакалавър. Награда на Ректора на СУ за първенец на випуска 2007 г. за бакалавър. От 2007 до 2008 г. е магистър в магистърска програма Материалознание. Награда на Ректора на СУ за първенец на випуск 2007-2008 за магистри.. От 2009 е редовен докторант в Химически Факултет на Софийския университет „Св. Климент Охридски”, КАТЕДРА „ФИЗИКОХИМИЯ”, тема „**Получаване и свойства на дотирани зол-гелни материали**„, с научен ръководител доцент д-р Стоян Гуцов.

Научна и преподавателска дейност- Упражнения по Физикохимия 2 част, специалности Ядрена химия и Екохимия.

Изследователски проекти:

ТК 02 – 26 2009-2012 НФНИ

UNION DO-02-82(2008) 2008-2012 NFNI

EFFiHEAT FP7-SME-2011

Публикации – общо 3 броя само в чужди списания с импакт фактор. Те са цитирани в рецензията на подходящо място. Прави добро впечатление, че научният ръководител не се е съобразил с общоприетите посредствени критерии за защита: 1 публикация в чуждо списание и 1 или две в български списания. Това ми дава основание да квалифицирам труда като научно изследване с високи качества.

Участие в конференции – 5 национални и международни конференции, на които са докладвани части от дисертацията.

Забелязани цитати – общо 4 от които 2 в специализирани международни списания с добър импакт фактор.

Представената ми за рецензия дисертация е изработена в катедра „ФИЗИКОХИМИЯ” на Химическия Факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски”,

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Физикохимия” при Химически Факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски” на заседание, състояло се на 19.01.2012 г.

Дисертационният труд съдържа 128 страници, включващи 10 таблици, 78 фигури, и са цитирани 175 литературни източника.

Представеният от редовен докторант Нина Георгиева Данчова комплект материали на хартиен носител е в съответствие с Правилника на Софийски университет „Св. Климент Охридски” за развитие на академичния състав и включва следните документи:

- автобиография в европейски формат;
- копие от диплома за висше образование ‘магистър’
- заповеди за записване в докторантура
- заповед за провеждане на изпит от индивидуалния план и съответен протокол за издържан изпит по специалността - успех ..отличен - 6 .
- протоколи от катедрени съвети, свързани с докладване на готовност за откриване на процедурата и с предварително обсъждане на дисертационния труд;
- дисертационен труд;
- автореферат;
- списък на научните публикации по темата на дисертацията;
- копия на научните публикации;
- списък на забелязани цитирания;

Докторантката е приложила 3 броя публикации в чуждестранни специализирани списания с импакт фактор, а именно:

1. **N. Petkova**, S. Dlugocz, S. Gutzov “Preparation and optical properties of transparent zirconia sol-gel materials” J. Non Cryst Solids **357** (2011) 1547-1551
2. **N. Petkova**, S. Gutzov , N. Lesev, S. Kaloyanova, S. Stoyanov , T. Deligeorgiev, “Preparation and optical properties of silica gels doped with a new Eu(III) complex” Optical Materials **33** (2011) 1715 - 1720.
2. I.Georgieva, **N. Danchova**, S. Gutzov, N. Trendafilova “ DFT modelling, UV-Vis and IR spectroscopic study of acetylacetone-modified zirconia sol-gel materials” J. Mol. Model (2011) DOI 10.1007/s00894-011-1257-3.

Материали от дисертацията са докладвани на 5 научни конференции. Наукометричните показатели на дисертантката са напълно достатъчни за придобиването на образователната и научна степен “ДОКТОР”.

Забелязани са два цитата в престижни международни списания:

Hu, Z.-J. et al, *Chemical Communications* 47 (2011) 12467-12469 цитира Optical Materials 33 (2011) 1775.

Sulim, I. Y. et al, *Applied Surface Science* 258 (2011) 270-277 цитира J.Non Cryst. Solids 37(2011) 1547.

Дисертацията е оформена по следния начин:

- I. УВОД
- II. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА
- III. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР
- IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ
- V. ИЗВОДИ И ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ
- VI. ЛИТЕРАТУРА

Съотношението на отделните части е оптимално и правилно отразява основната тежест на работата: експерименталното изследване на зол-гелните системи с различни спектрални методи, като основен метод е спектроскопията в ултравиолетовата и видима област. Моята лична преценка за дисертационния труд е: сериозно и задълбочено изследване в областта на хибридните функционални материали.

Докторантката въвежда читателя в уводната част, написана на 3 страници в същността на проблема и неговото значение за съвременните технологии. Дефинирани са хибридните материали – композити, в които едновременно се съдържат както органична, така и неорганична компонента. Хибридните оптични материали (ОМ) имат потенциално приложение като антирефлексни покрития и соларни концентратори, прозрачни и непрозрачни материали, светодиоди, биологични маркери, материали за нелинейната оптика и оптични влакна. Функционалността на ОМ е свързана със способността им да абсорбират, излъчват или разсейват светлина. Към съкращението (ОМ) имам забележка: по-добре е да се използва (ХОМ). Обяснението на зол-гелната технология е точно и ясно. Тя позволява вграждане на органични и неорганични примеси в оксидни матрици (host-guest interactions), което е авангардна област в съвременното физикохимично материалознание. Интензивните изследвания, свързани с вграждането на органични добавки (допанти) в неорганична матрица датират от 1984 г. Друго перспективно направление е получаването на тънки филми с вградени органични добавки. В последните години оптичните изследвания на хибридни органично-неорганични композити включват различни области: изследване на спектроскопските свойства на активаторите, вградени в хибридни материали, изучаване на енергиен трансфер в твърди матрици, използване на луминесцентните свойства като сонда за изучаване на физикохимичните процеси в зол-гелната матрица и разработването на материали със специфични оптични свойства, базирани на свойствата на органични и неорганични хромофори, физикохимичните основи на зол-гелния процес. Описани са търговски продукти базирани на хибридни материали като телевизионните екрани на фирмата Тошиба, които са базирани на индигови багрила вградени в циркониево-диоксидна смесена матрица, органично дотирани зол-гел продукти, продавани от "Spiegelau", зол-гелни матрици с вградени ензими произвеждани от "Fluka" и други. Зол-гелните хибридни покрития се използват и за съхранение на изделия на изкуството. Особено впечатлителен е примерът е защитата на мозайката "Last Judgment Mosaic" от 14 век, разположена над вратата на катедралата Sv. Vitus в замък в Прага. Хибридните материали имат потенциално приложение и като източник на светлина в луминесцентните лампи, монитори, сензори, луминесцентни бои, лазери и др. Основната цел на дисертационния труд е получаването на хибридни оптични материали по зол-гел метода и тяхното спектрално и физикохимично охарактеризиране. Като моделни системи са използвани  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  и хибридни материали на тяхната основа, дотирани с  $\text{Eu}^{3+}$  и органични добавки: ацетилацетон (AcAc),  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ntac, PPhen и 1,10-фенантролин.

За реализиране на тази цел са поставени следните задачи:

1. Да се намерят начини за възпроизводим синтез на прозрачна зол-гелна матрица на основата на циркониеви алкоксиди. Да се опише влиянието на условията на синтез върху оптичните свойства на получените хибридни материали. 2. Да се изследват условията за вграждане на оптично активни примеси на  $\text{Eu}^{3+}$  йони и  $\text{Eu}(\text{III})$  комплекси в  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  матрици, получени чрез зол-гелни техники. 3. Чрез връзката „оптични спектри - структура” да се опише симетрията на  $\text{Eu}^{3+}$  йон в неорганични и хибридни зол-гелни системи. 4. Да се опишат детайлно оптичните свойства на получените хибридни и неорганични матрици: абсорбционни и луминесцентни свойства и квантов добив. 5. Да се разработят експериментални методики за възпроизводимото измерване на спектри на дифузно отражение на прахообразни зол-гелни материали в ултравиолетовата и видимата област. 6. Да се разработи методика за функционализиране на оксидни микрочастици и оценят разликите в луминесцентните свойства на получените материали при метода на импрегниране и зол-гелно дотиране.

В литературния обзор дисертантката е обърнала особено внимание на физикохимичните основи за получаване на хибридни оптични материали и естествено на зол-гелните технологии. Сравнени са предимствата и недостатъците на дотираните с лантанидни йони оксидни стъкла и лантанидните органично-неорганични хибридни композити. Добре са дефинирани основните понятия, употребявани в дисертационния текст като „хибридни”, тъй като в тяхната структура се съдържа едновременно органична и неорганична компонента и е подчертано, че свойствата на хибридният материал обединяват свойствата на органичната и неорганичната компонента, като едновременно с това са налице и нови свойства в резултат на допълнителното взаимодействие между двата компонента. Анализът на природата на химичната връзка в хибридните материали е даден достатъчно добре на съвременното ниво, като не липсват и някои тълкувания на теоретици, различаващи се от тези на експериментаторите. Считаю това явление за напълно нормално, защото това е основен въпрос в съвременната химия.

Актуалността на тематиката на тематиката на дисертационния труд не буди съмнение поради факта, че в световен мащаб изследването на свойствата на хибридните материали продължава и се задълбочава. Целесъобразността на поставените цели и задачи е очевидна и не буди съмнение.

Докторантката познава добре проблема и оценява в достатъчна степен литературния материал, който и е послужил да формулира добре целта и задачите на дисертацията.

Избраната методика на изследване включва:

Измерване на отражателни спектри, които дисертантката нарича „рефлексионни”, като са конструирани няколко държателя. Всеки от тях има приложение за решаване на специфични задачи. Считаю за добро постижение предложената геометрия за измерване на прахови проби. Описаните в литературата геометрии на държатели са за пластични материали, глини и вискозни течности. Избраната методика на изследването позволява постигане на поставената цел и получаване на адекватен отговор на задачите, решавани в дисертационния труд.

Приносителите на дисертационния труд могат да се формулират като доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни проблеми и теории. Получените експериментални и теоретични данни за изследваните системи ми дават

основание да определя дисертацията като насочено-фундаментално изследване. В нея се разглеждат получаването и свойствата на зол-гелните матрици от циркониев диоксид, много добре характеризирани посредством прахов рентгеноструктурен анализ, оптични спектри и теоретични методи. Дискутирана е ширината на забранената зона на образци, получени по различни методки. Зол-гелното дотиране на циркониевия диоксид с лантанидни йони води до получаването на  $ZrO_2:Eu$ . Обстойно са изследвани неговите оптични свойства. Анализът на линиите, съгласно подхода на Vinnemans, показва, че се касае за нецетросиметрично обкръжение, като най-вероятната геометрия е  $C_{2v}$ . Глава IV. Зол-гелни композити с лантанидни комплекси показва нов момент в дисертационния труд. Научният ръководител и дисертантката Нина Данчова излизат извън рамките на неорганичната физична химия и навлизат в тези на физичната органична химия, изследвайки оптичните свойства на  $[Eu(ntac)_3][PPhenDCN]$  комплекс на 4,4,4-трифлуоро-1-(нафтален-2-ил)бутан-1,3-дион (ntac) и пиразино (2,3-f)(1,10-фенантролин-2,3-дикарбонитрил) (pphendcn). Комплексът е вграден в силициево диоксидна матрица и са описани оптичните свойства на геловите дотирани с него. Интензивната червена луминесценция при стайна температура е характерна за комплекса при ниско съдържание на европий. В същата глава се дискутира и **времева и температурна стабилност на композитите. Във всички области на материалознанието този въпрос е ключов. Моето мнение е, че именно в този раздел е голямото постижение на дисертацията.**

Личното участие на докторанта оценявам като значително. В две от работите тя е първи и в една е втори автор, което свидетелства за нейния значителен личен принос.

Авторефератът е изготвен според изискванията и отразява основните резултати, постигнати в дисертацията.

Основните резултати на дисертацията могат да се формулират както следва: Получени са прозрачни зол-гелни композити на базата на  $ZrO_2$ . За първи път е доказано експериментално, че оптичната ширина на забранената зона на нанокристални и аморфни  $ZrO_2$  зол-гелни материали зависи от модификаторите AcAc и  $CH_3COOH$ . Описани са оптичните свойства и микроструктурата на Zr-AcAc композити.

Развита е методика за UV/Vis измервания на прахови проби. Конструиран е държател за прахови проби в рефлексионната UV/Vis спектроскопия, позволяващ възпроизводим, концентрационно зависими измервания в интервала 250-900 nm за проби с ниска концентрация.

Изследвана е моделната система  $SiO_2$ , дотирана с нов хелатен комплекс на  $Eu^{3+}$  -  $[Eu(ntac)_3][PPhenDCN]$ , показваща ефективен енергиен трансфер. От оптичните спектри е намерена симетрията на активатора  $Eu^{3+}$  на молекулно ниво в зависимост от условията на дотиране.

За пръв път са демонстрирани разлики в оптичните свойства на хибридни материали на базата на  $SiO_2:Eu$  - комплекси получени чрез импрегниране на микрочастици и класически зол-гелен метод.

Наблюдавана е промяна на симетрията на  $Eu^{3+}$  центрове на молекулно ниво при функционализиране на предварително дотирани микрочастици и възникването на повече от един  $Eu^{3+}$  център на светене в композити с ефективен енергиен трансфер.

В методично отношение е показано, че анализът на оптичните спектри на Zr-AcAc и  $Eu^{3+}$  комплекси е успешен начин за определяне на симетрията на оптичните центрове в твърди и течни проби. Получени са количествени данни за квантовия добив - между 12% и 48% в изследваните хибридни материали, дотирани с  $Eu(III)$  комплекси.

Критични забележки: Дисертантката използва редица чуждици като рефлексиионни вместо спектри на отражение. Density Functional Theory вместо Теория на Функционала на Плътността. Правейки тези забележки аз съм с ясното съзнание, че защитата на българския език в научната литература е почти загубена кауза, въпреки това все пак се налага спазването на някои езикови норми. Употребата на МАС спектър не смятам за особено удачна (стр. 65). На стр. 69 Фигура 39 не е преведен на български израз: position sensitive detector (PSD). Това би затруднило четенето на дисертацията от неспециалисти. Допуснати са дребни печатни грешки: Не са използвани пълно възможностите на ИЧ спектроскопия за отнасяне на ивиците към съответните нормални трептения, а само са споменати функционалните групи без коментар (стр.77). Един задълбочен анализ на вибрационния спектър на комплексите би дал ценна информация за структурата му и за надмолекулната подредба в някои случаи. Понятието „характеристични линии” във вибрационната спектроскопия не се използва, а се предпочита характеристични ивици. На стр. 39 – уравнение на Кубелка-Мунк е изписано: Index matching без да се преведе поне описателно. На стр. 58 се дискутира произхода на ивицата при 285 нм. За точното изясняване на този пик биха помогнали данните от ИЧ и Раманов спектър.

Всички отбелязани забележки не променят общото ми мнение за високата стойност на дисертационния труд.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Дисертационният труд *съдържа научни, и научно-приложни данни, които представляват оригинален принос в науката* и отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ. Представените материали и дисертационни резултати съответстват на специфичните изисквания на СУ „Св. Кл. Охридски”. Дисертационният труд показва, че докторантката Нина Георгиева Данчова притежава задълбочени експериментални и теоретични знания и професионални умения по научната специалност Физикохимия като демонстрира качества и умения за самостоятелно провеждане на научно изследване.

Поради гореизложеното убедено давам своята **положителна оценка** за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат, постигнати резултати и приноси, и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен ‘Доктор’* на Нина Георгиева Данчова в област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия).

23.03.2012. г.

Пловдив

Рецензент:

/Проф. дхн Цонко Колев./