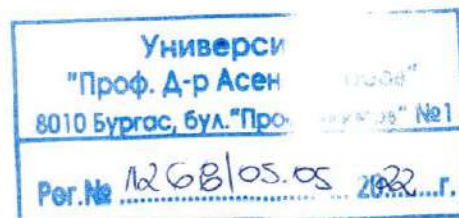


РЕЦЕНЗИЯ



от доц. д-р инж. Анна Дякова Станева,
Химикотехнологичен и Металургичен Университет, гр. София

на дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „доктор“ по научна област 5 „Технически науки“, професионално направление 5.10 Химични технологии, по научната специалност 02.10.12 Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали

Автор на дисертационния труд: маг. инж. Цветалина Христова Ибрева

Тема: „СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИЛОЖЕНИЕ НА ВИЛЕМИТОВИ И ШПИНЕЛНИ КЕРАМИЧНИ ПИГМЕНТИ“

Научни ръководители: Проф. д-р Ирена Марковска и Доц. д-р Цветан Димитров

Основание за изготвяне на рецензията: Участие в Научно жури, утвърдено със заповед № УД-35, 28.02.2022 на Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, гр. Бургас

1. Кратки биографични данни за докторанта

Докторант маг. инж. Цветалина Христова Ибрева е родена на 29.06.1975 г. През 2003 г. завършва бакалавърска степен по специалността „Биотехнологии“ в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас. През 2006 г става магистър по специалността „Биотехнологии“, а през 2017 г завършва втора магистратура по специалността „Технология на силикатите“. На 01.03.2018 г. става докторант по научната специалност „Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали“ в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, гр. Бургас. На 15.12.2021 г. с ректорска Заповед № УД-302/21.12.2021 г. е отчислена с право на защита.

2. Актуалност на дисертационния труд

Темата на дисертационния труд е актуална, тъй като получаването на керамични пигменти по зол-гелна технология представлява интерес, както от научна, така и от приложна гледна точка. От представената литературна справка е направен извода, че материалите, които се получават по този метод, са с много висока чистота и добра хомогенност. Керамичните пигменти, получени на основа вилемит и шпинел с внедрени цветни хромофорни йони в кристалната решетка, са перспективни и с добра приложимост поради своята висока оцветяваща способност, висока температурна

устойчивост и висок коефициент на отражение. Основно предизвикателство пред докторантката е било да синтезира керамични пигменти чрез твърдофазно спичане и чрез прилагане на зол-гелен метод и да извърши полупромишлени експерименти върху приложимостта им в глазури за керамични плочки. Доказателство за актуалността на темата на дисертационния труд е фактът, че представените публикации вече имат 8 цитата, като 5 от тях са в списания с импакт фактор.

3. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е резултат от задълбочена изследователска работа и има напълно завършен вид. Изложен е на 144 страници. В текста са включени 76 фигури и 28 таблици. При провеждането на литературната справка и разработването на труда са използвани 162 литературни източника.

Дисертационният труд съдържа шест основни глави: Литературен обзор, Експериментална част, Изводи, Научни и научно-приложни приноси, Литература и Приложения, които включват списък с научни публикации и списък на забелязани цитати по научните публикации.

Литературната справка е написана в 8 основни раздела, като последният представлява изводи от проведения литературен обзор. В първия раздел са разгледани свойствата и състава на керамичните пигменти. Разгледани са няколко различни класификации, направени въз основа на различни принципи. Във втория раздел са разгледани подробно теоретичните основи на цветообразуването, представени са исторически сведения за цветовете, направена е задълбочена характеристика на цветовете, както и са представени методики за определяне и измерване на цветовете. В третия раздел са разгледани хромофорните свойства на съединенията на някои преходни елементи – кобалт, хром, манган, желязо, никел. В четвъртия раздел са описани съставите, свойствата и структурните особености на вилемитовите пигменти, както и суровините за тяхното получаване и методите за изследване на фазовия състав, структурата, свойствата и физико-химичните характеристики. В петия раздел на литературната справка са представени общи сведения за съставите, структурата, свойствата, суровините и методите за получаване на шпинелните пигменти. В шестия раздел на литературната справка са разгледани основните технологии за синтез на вилемитови и шпинелни пигменти, като основно са разгледани зол-гелните технологии. В седмия раздел са разгледани различните видове минерализатори, принципа на тяхното действие и ролята им при синтеза на пигментите. В осмия раздел са направени изводи от проведената литературна справка и тези изводи са поставили насоките и целта на докторската дисертация, както и основните задачи, чрез които тази цел е била постигната.

Целта на дисертацията е била да се синтезират керамични пигменти с основна минерална фаза – вилемит или шпинел, с участието на различни хромофорни елементи, като се изследват техните свойства и възможности за практическо приложение.

В *експерименталната част* на дисертационния труд са представени избраните състави на вилемитовите и шпинелните пигменти и двете технологии за синтез – твърдофазно спичане и зол-гелен синтез. Използвани са подходящи методи за анализ на материалите при провеждане на експериментите. Охарактеризирането на синтезираните по двете технологии различни серии от състави керамични пигменти е направено с помощта на рентгенофазов анализ, електронен парамагнитен резонанс, мьосбауерова спектроскопия, спектрофотометрично измерване на цвета, микроскопия с гореща фаза (Hot Stage Microscopy – HSM), сканираща електронна микроскопия (SEM) и др. В изводите се твърди, че са синтезирани вилемитови и шпинелни керамични пигменти в разнообразна цветова гама – сини, зелени, розови, жълти, кафяви, виолетови и сиви чрез използване на метода на твърдофазно спичане и зол-гел технология. Докторантката е установила, че пигментите, синтезирани по метода на твърдофазно спичане са с по-интензивни цветови характеристики от тези, получени по зол-гел метода, докато пигментите, синтезирани по зол-гел метода и въведени в глазура, дават по-добро пастелно оцветяване.

Изводите от всички проведени изследвания са представени в две части – по отношение на вилемитовите пигменти и по отношение на синтезираните шпинелни пигменти. От пигментите на основа вилемит са синтезирани 36 състава с участие на различни хромофорни елементи по метода на твърдофазно спичане и по зол-гел технология, като е изследвано влиянието на вида и количеството на оцветяващите йони върху образуването на основния минерал по двата метода. Направена е връзка между състав, структура и свойства на получените пигменти.

Доказано е, че в системата CoO.ZnO.SiO_2 се получават сини на цвят керамични пигменти, като е избран най-подходящ състав ($0,375\text{CoO}.1,625\text{ZnO.SiO}_2$), който има най-добри цветови характеристики. В системата NiO.ZnO.SiO_2 е установено получаването на зелени и синьо-зелени пигменти с избран най-добър състав ($0,375\text{NiO}.1,625\text{ZnO.SiO}_2$) с най-добри цветови характеристики. В системата MnO.ZnO.SiO_2 е доказано получаването на тъмно розови и кафяви пигменти, като с нарастването на концентрацията на MnO яркостта на червения цвят първоначално расте, а след това намалява. Оцветяването е най-ярко е при пигмент със състав $0,375\text{MnO}.1,625\text{ZnO.SiO}_2$. Доказано е, че в системата FeO.ZnO.SiO_2 се получават пигменти с червено-кафяв цвят, като червеният цвят е най-интензивен при пигмента със състав $0,25\text{FeO}.1,75\text{ZnO.SiO}_2$. Доказана е възможността за замяна на чистия

изходен силициев диоксид с такъв, получен от окислени оризови люспи. Установени са оптималните параметри на процеса на синтез при всички изходни състави.

Чрез прилагане на **зол-зелен метод** са синтезирани вилемитови пигменти с участието на Co, Ni и Fe като хромофорни елементи. Доказано е, че при използването на Co като хромофор, интензитета на синия цвят е най-висок (състав $0,375\text{CoO} \cdot 1,625\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$). При използването на хромофор Ni цветът на пигментите е синьо-зелен, като с най-добри цветови характеристики е пигментът със състав $0,375\text{NiO} \cdot 1,625\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$. При пигментите с хромофор Fe, интензитетът на червения цвят е най-висок при пигмента със състав $0,375\text{FeO} \cdot 1,625\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$.

Чрез **твърдофазно спичане** са синтезирани 53 състава *шпинелни пигменти* с обща формула AB_2O_4 , където $\text{A}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$, а $\text{B}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ чрез използване както на химически чисти, така и на отпадъчни суровини. Изследвано е влиянието на вида и количеството на хромофорните елементи Fe, Cr, Mn, Cu и Co, върху образуването на шпинела и цвета на пигментите. При определяне цветовите характеристики на получените пигменти е използван спектрофотометричен метод в производствени условия.

Шпинелни пигменти са синтезирани чрез използване на отпадъчни суровини от „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД и прилагане на твърдофазно спичане. Установено е, че отпадните катализатори могат успешно да се оползотворяват в производството на фасадна керамика, специална керамика, керамични пигменти и други материали. Уточнени са оптималните състави и са определени оптималните условия за синтез на шпинелните пигменти: количество на отпадъка в пигмента, температура на изпичане и време на задръжка при максималната температура, вид и количество на минерализатора.

4. Научни и научно-приложни приноси

Представените научни и научно-приложни приноси са свързани с проведен анализ на структурното поведение на хромофорните елементи в кристалната решетка на вилемита, при което е установено, че Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} образуват твърди разтвори на заместване. Чрез полупромишлени изпитвания е доказано, че синтезираните вилемитови и шпинелни пигменти могат успешно да се прилагат в глазури за облицовъчни плочки и санитарна керамика и могат да бъдат въведени в реално производство.

5. Оценка на личния принос на дисертанта

Не познавам докторантката, но от представените списъци с публикации и участия в конференции се вижда, че тя вероятно е участвала активно в проведените синтеси и изследвания, тъй като тя е автор и съавтор в 5 научни публикации, като в една от тях е

на първо място, в две публикации е на второ място и в две е на трето място. Участвала е в три научни конференции, като в две от тези участия тя е на първо място и вероятно тя е представила докладите.

6. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Към дисертационния труд са представени 5 публикации, от които 4 са отпечатани на английски език и една на руски език. Четири от публикациите са отпечатани в списания с импакт фактор (*Bulgarian Chemical Communications, Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii, Glass and Ceramics, Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, JCBPS*), а една публикация е отпечатана в руско списание „Химически науки“, което се реферира. През 2020 г. е издаден полезен модел “Син керамичен пигмент от отпадни Со-Мо катализатори“, в който докторантката участва заедно със своите научни ръководители и представените материали в патента са част от изследванията, представени в дисертацията.

В приложение към дисертацията са представени цитати на четири от представените публикации на докторантката, което потвърждава, че тематиката е актуална и изследванията на докторантката са получили широк отзвук в научна общественост.

Публикация №1 е цитирана в две публикации в списания с импакт фактор - *Journal of Environmental Protection and Ecology* с импакт фактор 0.577 за 2021-2022 и *Journal of Molecular Structure* с IF 3.196 (2020).

Статия № 2 е цитирана в списание *Journal of Environmental Protection and Ecology*, което е с импакт фактор 0.577 за 2021-2022.

Статия №3 е цитирана в 4 публикации, от които 1 е в списание с IF - *Journal of Environmental Protection and Ecology* с импакт фактор 0.577 за 2021-2022.

Статия №4 е цитирана в списание *Journal of Molecular Structure* с IF 3.196 (2020).

7. Съответствие на автореферата с представения дисертационен труд

Авторефератът отразява вярно същността на изпълнената изследователска програма и напълно съответства на дисертационния труд. Съдържа увод, цели и задачи, описание на използваните методи, получените основни резултати, изводи, заключения, приноси, списък с публикациите и участията в научни форуми на докторантката, както и списък с цитати на 4 от публикациите. Написан е на 40 страници, съдържа 35 фигури и 23 таблици. Написан е съгласно изискванията на „Закона за развитие на академичния състав“ и правилника за неговото приложение.

8. Забележки и препоръки

В дисертационния труд се забелязват някои технически и граматични грешки, които, разбира се, не намаляват стойността на проведените изследвания.

9. Заключение

Представената ми за рецензиране работа има обем и качество на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ и съответства на изискванията на „Закона за развитие на академичния състав“ в Република България и Правилника за неговото приложение. Извършена е голяма по обем експериментална работа и много добре са интерпретирани получените резултати от добре подбраните и комбинирани методи за изследване.

Давам положителна оценка на дисертационния труд и препоръчвам на уважаемото Научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на маг. инж. Цветалина Христова Ибрева по научната специалност 02.10.12 Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали, професионално направление 5.10 Химични технологии, научна област 5 Технически науки.

Дата 29.04.2022 г.

Подпис:.....

Подпис заличен
Чл.2 от ЗЗЛД

/доц. д-р инж. Анна Станева/