

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на тема

“Изследване на електрохимичното формиране на
молибденови оксиди”

**представен за придобиване на образователната и научна степен
„Доктор” по научна специалност „Технология на електрохимичните
производства” на**

инж . Мануела Любомирова Петрова
редовен докторант към катедра НЕП, ХТМУ-София

Научни ръководители: доц. д-р Илия Гаджов, Химикотехнологичен и металургичен
университет, София
проф. дхн Мартин Божинов, Химикотехнологичен и
металургичен университет, София

Рецензент: доц. д-р Радостина Стоянова, Институт по обща и неорганична химия,
Българска академия на науките, София

Представеният изследователски труд от редовен докторант Мануела Петрова за получаване на образователната и научна степен “доктор” е посветен на изучаване на електрохимичните процеси при формиране на молибденови филми във водна среда. Проведените изследвания попадат в една от бързо развиващите се области на съвременната химия на материалите, а именно електрохимично получаване на функционални оксидни филми с потенциално приложение в различни области като катализатори, фотооптични материали, среди за различни видове лазерни устройства, селективни слънчеви абсорбери, газови сензори, електродни материали за литиево-йонни батерии и др.

Докторант Мануела Петрова е родена през 1982 г. в гр. Сандански. Прави впечатление широката област на компетентности, придобити през периода на цялостното ѝ обучение: биология (гимназия „Яне Сандански”), технология на неорганичните вещества (бакалавър, ХТМУ-София), електрохимия и защита от корозия (магистър, ХТМУ-София), информационно осигуряване на бизнеса (допълнителна специалност към ХТМУ). През 2007 г., тя е зачислена като редовен докторант в катедра „Неорганични и електрохимични производства” към ХТМУ-София. Добрата подготовка е в основата на представеният в срок дисертационен труд.

Дисертационният труд е структуриран в рамките на три основни части: литературен обзор, експериментална част и част, описваща получените резултати и тяхното тълкуване. Проведените изследвания се основават на 100 литературни източника. Съдържанието включва общо 37 фигури и 4 таблици.

В литературната част е представен обзор върху електрохимичните процеси за получаване на молибденови филми във водни електролити. Основните предимства на електрохимичното получаване на оксидни филми е свързано с възможността за контрол на тяхната дебелина, хомогенност и морфология чрез вариране на електрохимичните параметри. В този смисъл са разгледани и обобщени процесите на анодно разтваряне и окисление на Мо в зависимост от рН на средата и границите на приложния потенциал. Този подход е използван и при описание на процесите на катодно отлагане на молибденови оксидни филми. Разгледани са още връзката между електрохимичните процеси и редукционните свойства на оксидите на молибдена. Като цяло, докторантката показва добро познаване на материала. Въз основа на литературния обзор са формулирани ясно и точно целите и задачите на настоящото изследване.

В експерименталната част са описани условията на провеждане на електрохимичните експерименти. Изследването на механизма на електрохимичните реакции, както и охарактеризирането на получените оксидни филми, е постигнато чрез използване на два взаимно допълващи се физикохимични методи на анализ: електрохимична импедансна спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Комплексното използване на двата експериментални метода е рационален подход, който дава възможност с достатъчна достоверност да се интерпретират получените резултати.

Основните приноси в дисертацията могат да се обобщат както следва:

- Предложен е физичен модел, който адекватно описва процесите на анодно разтваряне на Мо в слабокисели, неутрални и алкални среди и в широки граници от потенциали. Показано е, че върху Мо се образува тънък оксиден филм с дебелина по-малка от 10 nm и практически независеща от рН на средата и приложния потенциал. Филмът съдържа Мо йони в различни степени на окисление ((Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI)). Чиего съотношение е чувствително към реакционните условия. Процесът на окислително разтваряне включва най-малко две успоредни реакции с образуване на междинни видове Mo(V) и Mo(VI). Изведени са зависимости на кинетичните параметри на отделните реакции от реакционните условия.

- Изучен е процесът на катодно отлагане на молибденови оксиди от воден разтвор на амониев хептамолибдат в алкални електролити и плътност на тока варираща между 0.5 и

4.0 mA.cm⁻². Установено е, че най-висока токова ефективност на електроотлагане се постига при използване на слабо алкални електролити (pH=8) и ниска плътност на тока (под 2 mA.cm⁻²). Процесът на електроотлагане е двустадийен, включващ редукция на молибдатните аниони до молибденови окси-хидроксиди и нестехиометрични молибеднови оксиди. Електричните и електрохимичните свойства на отложените оксиди са определени чрез анодна поляризация в неутрална среда. Показано е, че при тези условия на повърхността на електроотложените оксидни филми се образува полупроводникова фаза от n-тип вследствие на реакции на хидроксилране.

- Една от силните черти на проведеното изследване е съвместното използване на електрохимична импедансна спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия с цел да се анализира процеса на образуване на молибденовите филми.

Обобщавайки, проведените изследвания имат принос, от една страна, към електрохимията на молибдена във водни електролити, а от друга биха имала потенциално практическо приложение при получаването на някои технологично важни молибденови оксиди под формата на тънки филми. Научните приноси в дисертацията могат да се отнесат към “обогатяване на съществуващи знания” в областта на електрохимията на молибдена. Също така дисертационният труд съдържа и нови данни по отношение на характеризане на филмите чрез електрохимична импедансна спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Авторефератът отразява правилно приносите на дисертационния труд.

Дисертацията е изградена върху четири труда, един от които е публикуван в реномираното международно списание *Electrochimica Acta* (IF=3.642), един е в българското списание *Bulgarian Chemical Communications*, един е пълен текст в сборник доклади на Седмата национална младежка научно-практическа сесия на научно-техническите съюзи и един пълен текст в поредицата *Nanoscience and Nanotechnology* с редактори Балабанова и Драгиева. Получените резултати са представени на десет научни форума, от които 4 устни доклади и 6 постерни съобщения. С удоволствие бих отбелязала изнесения устен доклад от Мануела Петрова на Международния симпозиум по електрохимична импедансна спектроскопия в Португалия. Тези факти ми дават пълното основание да приема, че дисертационният труд и приносите в него са в достатъчна степен лично дело на докторанта.

Принципни възражение към материала в дисертацията нямам. Ще направя обаче някои коментари, които имат характера на уточнения или са насоки за бъдеща работа:

- Предложеният физичен модел на анодно разтваряне на Мо възпроизвежда много добре експерименталните стационарни волтаперометрични криви и електрохимични импедансни спектри в слабокисели и неутрални среди, докато в алкални среди се наблюдават отклонения. Този факт заслужава да бъде коментиран по детайлно.

- При катодно отложените филми се стабилизират молибденови йони в различни степени на окисление: Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI). Въз основа на получените данни, интерес представлява докторантката да коментира възможността за насочено получаване на филми, в които молибденовите йони заемат предпочитано едно от окислителното състояние. Това би имало значение за потенциалното приложение на молибденовите филмите.

Тези коментари не са в противоречие с цялостното ми много добро впечатление от дисертационния труд на Мануела Петрова. Отличителна черта на дисертацията е рационалния подбор на методите на характеризиране на оксидните филми. Мануела Петрова показва задълбочени познания в областта на електрохимичното формиране на молибденови филми, което ѝ дава възможност за прецизно тълкуване на получените резултати. Цялостната работа е в съзвучие със съвременната химия на оксидни филми.

З а к л ю ч е н и е

Извършено е съвременно и аналитично изследване върху електрохимичните процеси на формиране на молибденови филми във водна среда. Научните приноси и наукометричните показатели на дисертацията надхвърлят препоръчителните изисквания на Правилника на ХТМУ-София за придобиване на научната и образователна степен “доктор”. Всичко това ми дава основание да предложа на Научното жури да гласува за присъждане на **Мануела Петрова** образователната и научна степен “доктор”.

Рецензент:

доц. д-р Радостина Стоянова

София, 15.12.2011 г.