

С Т А Н О В И Щ Е

по дисертационен труд на тема „Порести оксидни филми върху алуминий,
формиран в сулфатно-флуоридни електролити ”
на маг. инж. Кристиан Асенов Гиргинов,
представен за получаване на научната и образователна степен „доктор”
по специалност 4.2 Химични науки (Физикохимия)

Член на научно жури: проф. дхн Мартин Славчев Божинов

1. Кратки биографични данни за докторанта.

Кристиан Асенов Гиргинов е роден пре 1984 г. в гр. София. През 2007 г. завършва специалността „Химично инженерство” (с преподаване на немски език) на Химико-технологичния и металургичен университет (ХТМУ) и получава образователно-квалификационна степен бакалавър. През 2008 г. получава образователно-квалификационна степен магистър-инженер по „Химично инженерство” (с преподаване на немски език) в същия Университет. През периода 2009-2012 г. е редовен докторант в катедра „Физикохимия” на ХТМУ под ръководството на проф. дхн Мартин Божинов, а понастоящем е асистент в същата катедра.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Дисертационният труд на маг. инж. Кристиан Гиргинов е разработен във важна и перспективна област на модерната електрохимия – получаване и характеризиране на тънки оксидни слоеве с перспективи за приложение като антикорозионни и функционални покрития, матрици за сензори и катализатори. Работата е посветена на изучаването на анодното окисление на алуминий и негови сплави в неутрални сулфатно-флуоридни електролити с цел разкриване на механизма на получаване на подредени нанопорьозни оксиди върху този тип материали. Темата на дисертационния труд е важна и актуална, тъй като в последните десетилетия оксидните филми върху алуминия и негови сплави намират нарастващо приложение като декоративни, светочувствителни и светопоглъщащи покрития, матрици за газови сензори, и катализатори. Тяхната приложимост се дължи на специфичните им електрофизични свойства, силно развита подредена повърхност и голяма стабилност, които могат да бъдат прецизно контролирани чрез параметрите на анодно окисление в съответните електролити. От друга страна, дисертацията е посветена на по-нататъшно обогатяване на познанието в една важна област на електрохимията – анодното разтваряне на метали и формиране на анодни оксидни филми. Този тип изследвания имат съществено влияние върху по-нататъшното усъвършенстване на теорията на корозията и процесите на повърхностна обработка на металите и сплавите, която е тясно свързана с присъствието на тънки оксидни филми върху повърхността на материала.

Най-съществените научни и научно-приложни резултати от дисертационния труд могат да се обобщят накратко така:

1. Чрез електрохимични методи – волтамметрия, хроноамперометрия и импедансна спектроскопия, е изследвано анодното окисление на алуминий и две негови сплави във водни разтвори на основата на 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, съдържащи различни количества NH_4F (0.05, 0.075 и 0.1 M). Електрохимичните импедансни спектри са количествено интерпретирани чрез еквивалентна електрическа схема, основана на приближението на повърхностните товари, като получените резултати са в съгласие с тези на други автори в кисели сулфатно-оксалатни разтвори.
2. Определен е повърхностният състав на оксидите в трите електролита при различни потенциали и концентрации на флуоридните йони. Установено е значимо влияние на приложния потенциал върху количеството флуор, внедрено в оксидния филм. Определено е съотношението на образувалия се оксид и хидроксид. Изчислени са дебелините на формираните филми чрез използване на уравнението за хомогенна двуфазна система (чрез теоретичните моларни плътности и чрез плътността на метала и оксида). С повишаване на потенциала и намаляване количеството добавен NH_4F , дебелините на филмите нарастват.
3. В резултат на проведените изследвания на анодно окисление при високи напрежения е оценен относителният дял на електрохимично и химично разтворения алуминий при вариране на съдържанието на NH_4F в контактния електролит. Определена е порьозността на оксидните филми в началните етапи на поляризация (зараждане на порите) и в областта на нарастване на порьозната структура (при високи напрежения). Получени са стойности за дебелините на филмите както в началните етапи на тяхното формиране, така и след протичане на по-големи плътности на електричния товар.

Като обобщение може да се твърди, че използваните електрохимични методи са съвременни и на високо научно ниво, методите за характеризиране са модерни и добре изпълнени. Авторефератът на дисертацията напълно отговаря на нейното съдържание. Научната стойност на резултатите от дисертационния труд не буди съмнение, а тяхната практическа насоченост показва сериозни възможности за директното им приложение в перспективни области като технологията на функционалните покрития и оптично активните тънки филми.

3. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Обогатяване на съществуващи знания и теории:

1. Количествено е изследвано влиянието на приложния потенциал и концентрацията на флуоридните йони върху анодното окисление на алуминий и негови сплави в сулфатно-флуоридни електролити с рН, близко до неутралното, чрез електрохимични техники в съчетание с оценка на химичния състав на получените оксиди с помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Чрез количествено съпоставяне на електрохимичните импедансни спектри с еквивалентна електрическа схема са оценени някои основни транспортни и структурни параметри, като интензитет на полето в оксида, активационно отстояние, част от потенциала, консумирана на границата филм/разтвор и напречно сечение на рекомбинация на точкови дефекти.

2. Установено е, че формираният върху повърхността на алуминия аноден филм е смес от оксид и хидроксид, значимо дотиран с флуор. Филмът е предимно йонен проводник, като расте в резултат на кислородна проводимост, а разтварянето на алуминий през оксида се дължи на катионната му проводимост. Количествено оценено е влиянието на потенциала и концентрацията на флуоридните йони върху концентрацията на алуминиеви йони в разтвора, получени вследствие разтваряне на метала през оксидния филм.

Научно-приложни приноси

Оценена е частта на електрохимично и химично разтворения алуминий при вариране на съдържанието на NH_4F в контактния електролит. Оценена е порьозността на оксидните филми в потенциодинамичен режим (зараждане на пори) и в потенциостатичен режим (в областта на нарастване на порьозната структура). Получени са стойности за дебелините на филмите както в началните етапи на тяхното формиране, така и след протичане на по-големи плътности на електричния товар и е оценена ефективността на тяхното формиране в зависимост от режима на анодно окисление и концентрацията на флуоридните йони.

Като обобщение може да се отбележи, че приносите на дисертационния труд са съществени както в научно, така и в научно-приложно отношение и представляват по-нататъшно развитие и обогатяване на знанията в областта на електрохимичните методи за получаване на тънки филми от метални оксиди.

4. Мнение за публикациите на докторантката по темата на дисертацията.

Научните резултати на маг. инж. Гиргинов по темата на дисертационния труд „Порести оксидни филми върху алуминий, формирани в сулфатно-флуоридни електролити” са обобщени в четири публикации – две в международното списание на съюза на химиците в България Bulgarian Chemical Communications (5-годишен IF 0.234, 2010 и 2013 г.) и две в сборници на международните научни срещи Nanoscience and Nanotechnology 11 (E. Balabanova, I. Dragieva, Eds., Heron Press, 2010 и 2011). Може само да се съжалява, че поради ангажираността на дисертанта и неговия ръководител в редица други научни и образователни проекти значимите резултати, постигнати в рамките на дисертационния труд, не са публикувани в авторитетни международни списания и поради това не е налице отзвук в научната общност.

Като обобщение може да се твърди, че публикационната дейност по темата на дисертацията отговаря изискванията на закона за израстване на академичния състав и правилника за неговото прилагане в Химико-технологичния и металургичен университет в частта им, отнасяща се до придобиването на научната и образователна степен „доктор”.

5. Лично мнение за докторанта.

По време на докторантурата, маг.инж. Кристиан Гиргинов се представи като интелигентен и старателен научен работник със свой почерк на мислене, като показва ясна насоченост и интерес към експерименталната работа.. Той усвои добре както електрохимичните техники,

така и физичните методи за анализ на повърхности и тънки филми, чрез целенасоченото прилагане на които достигна до значимите резултати на своя дисертационен труд. Като препоръка за бъдещата му научна дейност бих искал да отбележа, че при по-голямо съсредоточаване и задълбочаване в конкретен научен проблем той безспорно би постигнал още по-впечатляващи резултати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Областта, в която са постигнати основните научни резултати на маг. инж. Кристиян Гиргинов, е водеща и перспективна за физикохимията, електрохимията, електрохимичните и енергийни технологии. Научните приноси на инж. Гиргинов са значими, макар и все още недостатъчно представени пред международната научна общност. Налице са предпоставки за по-нататъшно развитие на докторанта като млад преподавател и научен работник със значим потенциал, изявяващ се в модерна област на познанието.

Въз основа на тези факти, убедено препоръчвам на Почитаемото научно жури да присъди научната и образователна степен „доктор” по специалността 4.2 Химични науки (Физикохимия) на маг. инж. Кристиян Асенов Гиргинов.

Дата 01.09.2013 г.

Изготвил становището:



(проф. дхн Мартин Божинов)