

СТАНОВИЩЕ

по дисертационен труд на тема „Механизъм на анодно окисление на титан в етилен гликол - флуоридни електролити” на маг. инж. Мина Йорданова Станчева, 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 докторантката.

Мина Йорданова Станчева е родена пре 1984 г. в гр. София. През 2008 г. завършва с отличие специалността „Химично инженерство” (с преподаване на немски език) на Химико-технологичния и металургичен университет (ХТМУ) и получава образователно-квалификационна степен бакалавър. През 2009 г. получава образователно-квалификационна степен магистър-инженер по „Химично инженерство” (с преподаване на немски език) в същия Университет. През периода 2010-2013 г. е редовен докторант в катедра „Физикохимия” на ХТМУ под ръководството на проф. дхн Мартин Божинов.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Дисертационният труд на маг. инж. Мина Станчева е разработен във важна и перспективна област на модерната електрохимия – получаване и характеризиране на тънки оксидни слоеве с перспективи за приложение като функционални материали – катализатори и фотокатализатори. Работата е посветена на изучаването на анодното окисление на титан в електролити с разтворител етиленгликол, съдържащи малки количества вода и амониев флуорид 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 години оксидните филми върху титана и негови сплави намират нарастващо приложение като материали за газови сензори, функционални светочувствителни и светопоглъщащи покрития, катализатори и фотокатализатори. Тяхната приложимост се дължи на специфичните им електрофизични свойства, силно развита повърхност и биосъвместимост, 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 квантовохимично моделиране и симулация с прилагане на теорията на функционала на плътността (DFT) са изследвани началните етапи на взаимодействие на повърхността на титана с водни молекули, като е оценена енергията на адсорбция

на тези молекули в зависимост от приложения потенциал, определени са предпочитаните ориентации на молекулите на повърхността и е предложен механизъм на дисоциация на водата върху титан в зависимост от потенциала.

2. Чрез комбинация от електрохимични методи и физични техники за характеризиране на повърхности и тънки филми е изследвано анодното окисление и анодното разтваряне на титан квазиеводни електролити с разтворител етиленгликол, съдържащи амониев флуорид, в широк диапазон от приложения потенциали, концентрации на водата и флуоридните йони в електролита. Установено е, че тънките анодни филми върху титан са нестехиометрични и хидроксилирани на границата с електролита.
3. Анодното окисление и разтваряне на титана в горепосочените среди е успешно описано с количествен физикохимичен модел, като са оценени кинетичните параметри на основните стадии, които могат да бъдат идентифицирани по електрохимичен път. Моделът се основава на паралелно протичане на пространствено разделени реакции на окисление на титан и разтваряне на титанови йони през оксидния филм и представлява разширение и адаптиране на предложеното по-рано приближение на повърхностните товари.
4. Оценени са формалните скоростни константи и привидните порядъци на елементарните стадии на окисление и разтваряне на границата филм/електролит по отношение на концентрациите на водата и флуоридните йони, в резултат на което е предложено обяснение на нехомогенното влияние на водата върху тези процеси.

Като обобщение може да се твърди, че използваните квантовохимични и електрохимични методи са съвременни и на високо научно ниво, методите за характеризиране са модерни и прецизно изпълнени. Авторефератът на дисертацията напълно отговаря на нейното съдържание. Високата научна 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 оптично активните продукти и фотоелектрокатализаторите.

3. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Теоретични приноси

1. В дисертационния труд е направено успешно обобщение на поведението на титана и неговите нанопорьозни оксиди, като са очертани областите на по-нататъшни изследвания в областта на анодното окисление на този метал и оптимизиране на свойствата на оксидите с цел приложението им в областта на фотоелектрокатализата..
2. Чрез квантовохимични пресмятания е определена ориентацията, конфигурацията и механизъмът на дисоциация на адсорбираните върху титанова повърхност водни молекули, както и зависимостта на енергията на адсорбция от приложения потенциал.
3. Предложен е количествен физикохимичен модел на анодното окисление на титана в квазиеводни електролити с разтворител етиленгликол в широк интервал от потенциали. Процесът протича по два паралелни реакционни пътя с два междинни

продукта, като е оценена зависимостта на стационарните повърхностни концентрации на тези междинни продукти от потенциала, концентрацията на водата и флуоридните йони.

Обогатяване на съществуващи знания и теории:

1. Изследвани са процесите на анодно разтваряне на титан в квазиеводни електролити с разтворител етиленгликол и широк интервал от потенциали (0.1..5.0 V спрямо сребърнохлориден електрод) чрез електрохимични техники в съчетание с оценка на химичния състав на получените оксиди с помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).
2. Установено е, че формираният върху повърхността на титана оксиден филм е нестехиометричен, съдържащ предимно Ti(IV), известно количество Ti(III) и малко количество Ti(II), както и определена концентрация от кислородни ваканции и хидроксилни аниони. Филмът е предимно йонен проводник, като расте в резултат на кислородна проводимост, а разтварянето на титан през оксида се дължи на катионната му проводимост.

Като обобщение може да се отбележи, че приносите на дисертационния труд са съществени както във фундаментално-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. Станчева по темата на дисертационния труд „Механизъм на анодно окисление на титан в етилен гликол - флуоридни електролити ” са обобщени в три публикации –една в *Electrochimica Acta* (излязла през 2012 г., издание на Elsevier, импакт фактор за 2010 г. 3.832), една в *J. Solid State Electrochemistry* (излязла през 2013 г., издание на Springer, импакт фактор за 2012 г. 2.131), и една в сборника *Nanoscience and Nanotechnology 11* (E. Balabanova, I. Dragieva, Eds., Heron Press, 2011). Въпреки скорошните дати на публикуване, в литературата са намерени вече 6 цитирания на първите две работи, което показва актуалността и динамичното развитие на научната област, в която е изработен дисертационният труд, а така също допълнително потвърждава качеството на публикувания материал.

Като обобщение може да се твърди, че публикационната дейност по темата на дисертацията на практика надхвърля 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 докторантката.

По време на докторантурата, маг.инж. Мина Станчева се представи като високоинтелигентен и старателен научен работник със свой собствен почерк на независимо мислене, като показва ясна насоченост към теоретични обобщения. Тя усвои много бързо

сложните квантово химични и електрохимични методи, както и физичните методи за анализ на повърхности и тънки филми, чрез творческото прилагане на които достигна до значимите резултати на своя дисертационен труд. В тази връзка е необходимо да отбележа, че редица изследвания, които са съществена част от нейната дисертация, бяха нейна идея.

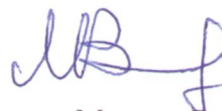
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Областта, в която са постигнати основните научни резултати на маг. инж. Мина Станчева, е водеща и перспективна за физикохимията, електрохимията, електрохимичните и енергийни технологии. Научните приноси на инж. Станчева са съществени и са представени в значима степен пред международната научна общност. Налице са сериозни предпоставки за по-нататъшно развитие на докторантката като млад научен работник със сериозен потенциал, изявяващ се в модерна и важна област на познанието.

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

Дата 01.09.2013 г.

Изготвил становището:



(проф. дхн Мартин Божинов)