

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд „Механизъм на анодно окисление на титан в етилен гликол-флуоридни електролити“, представен от маг.инж. Мина Йорданова Станчева, редовен докторант при катедра „Физикохимия“ на ХТМУ, София за присъждане на образователната и научна степен „доктор“, по професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия)

*От проф. дхн Асен Гиргинов,
катедра Физикохимия, ХТМУ*

Дисертационният труд на инж. Станчева е посветен на изучаване на процесите на формиране на нанопорьозни анодни оксидни филми върху титан в електролити на основата на етилен гликол с добавка на флуоридни йони и вода.

Актуалност на проблема

Необходимо е да се отбележи, че задачите поставени за изследване в дисертационния труд са както много важни, така и много актуални.

Проведените изследвания са важни, защото разширяват познанията в един основен раздел на електрохимията - формирането на пасивни филми върху металите. Изучаването на кинетиката и механизма на образуването на тези филми има съществено значение за изясняването на пасивността, транспасивността и корозионната устойчивост на металите. Тези оксидни филми са интересен обект и за фундаментални изследвания, защото дават възможност да бъде изучена миграцията на електрични товари (йони, електрони, дефекти) през тънки диелектрични и полупроводникови филми в условия на силни електрични полета.

Те са актуални, защото при анодното окисление на титан във подходящи електролити се формират самоорганизиращи се нанопорьозни оксидни филми. Тези филми притежават уникална архитектура в сравнение с наноструктурите върху други метали. Тези оксиди намират все по-нарастващо приложение като сензори, фотокатализатори, соларни клетки, батерии, в медицинската практика и др.

В последно време съществува голям интерес и към използването на флуор-съдържащи електролити за формиране на порести оксидни филми върху различни метали в това число и върху титан. Анодното окисление на титан в този електролит позволява да бъдат получавани нанопорьозни оксидни филми, чийто параметри (форма, брой и размери на порите) могат прецизно да бъдат контролирани чрез параметрите на анодното окисление (приложен потенциал, състав на електролита, рН, хидродинамика и др).

В дисертационния труд е изследвано анодното окисление на титан в електролити с разтворител етилен гликол при широко вариране на приложения потенциал, концентрацията на флуоридните йони и водата.

Обща характеристика на дисертационния труд и приноси

Дисертационният труд на инж. Станчева е написан на 102 страници, съдържа 51 фигури, цитирани са 127 литературни източници. Дисертацията се състои от седем части: въведение (1), литературен обзор (2), цели на дисертационния труд (3), експериментални методи (4), квантовомеханично моделиране на системата Ti/H₂O (5), експериментални изследвания и кинетично моделиране на анодното окисление на титан (6) и основни изводи от проведените изследвания (7). В литературния обзор е направен задълбочен преглед на методите за получаване на оксидните филми върху титан, както и на техните електронни свойства. Описани са също така съществуващите представи за растежа на нанопорести оксиди върху титан и основите на модела на смесената проводимост (MCM). Маркирани са и главните насоки на приложение на тези оксидни филми. В раздела експериментални методи са описани използваните електроди, електролити, електролизна клетка, методите на изследване (електрохимични и физични), както описание на използваната апаратура. След стегнато и логично изложение на получените експериментални резултати, дисертационният труд завършва с основните приноси, цитираната литература, както и със списък на научните публикации и доклади на дисертантката.

Дисертационният труд е написан логично, на издържан научен език. Композирането и оформлението му в пълна степен улесняват читателя.

Научни публикации и доклади на които е изградена дисертацията

Дисертационният труд на инж. Мина Станчева се основава на три публикации: две от които са в реномирани международни специализирани списания с висок импакт фактор (*Electrochim. Acta*, *J. Solid State Electrochem.*) и една в издание на БАН (*Nanoscience&Nanotechnology*). Материали от дисертационния труд са включени в пет доклада на международни (Франция, Холандия) и локални (София, Варна) научни конференции.

Експерименталната методика и достоверност на резултатите

Изследванията са проведени чрез използването на съвременна експериментална техника. Широко са използвани класически електрохимични методи (волтамметрия, електрохимична импедансна спектроскопия) и физични (XPS) методи. За пресмятане на електронната структура (електронната плътност) на междофазовата граница титан/вода е приложен квантовомеханичен метод (теория на функционала на

плътността). За изчисляване на електронните енергии на молекулите и аналитични градиенти е използван специализиран симулационен софтуерен пакет.

Използваната експериментална техника и изчислителни процедури са гаранция за високата достоверност на получените резултати.

Осведоменост на дисертанта

Проведените изследвания са планирани на основата на един обстоен и задълбочен литературен обзор. В него са систематизирани известните в литературата данни, като е направен критичен анализ на методите за получаване на анодни оксидни филми върху титан, както и на техните електронни свойства. Обсъдени са моделните представи за растежа на нанопорести оксиди върху титан, свързани с процесите на електрохимично разтваряне (в нехомогенно електрично поле), появата на локални пробиви (изтъняване) на бариерния филм, пертурбация на повърхността и др. Представени са също така и основните принципи на анодното окисление, както и моделът на смесената проводимост, описващ процесите на нарастване и разтваряне на пасивни филми върху вентилните метали

Представеният литературен обзор ясно показва, че докторантката е запозната много добре със съвременното състояние на поставените за изследване задачи. На основа на обзора строго са ограничени и ясно дефинирани задачите на дисертацията: изследване анодното окисление на титан в електролити на основа етиленгликол, съдържащи различни количества амониев флуорид и вода; детайлно изучаване на влиянието на приложния потенциал; определяне химичния състав и дебелината на получаваните филми; разработване на количествен кинетичен модел, описващ анодното окисление на титана и оценка на неговите параметри; съпоставка на модела с данните за химичния състав и дебелината на титановите оксидни филми.

Заслужава да се отбележи логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите в дисертационния труд:

1. Структурата на титана освен с класическите индекси на *Милер* (hkl) е характеризирана и с един допълнителен индекс (i). Адсорбцията на водната молекула върху повърхността на метала е изучена на основа на построени и изследвани структури с различна ориентация на адсорбираната молекула. Чрез теорията на функционала на плътността е моделирана системата $Ti(0001)/H_2O$ като са създадени послойни модели на суперклетки с различен брой на слоевете (3, 5, 7 и 9).
2. Определена е адсорбционната енергия и промяната на геометрията на водната молекула (дължина на връзките и ъгълът между атомите) при различни ориентации на адсорбираната молекула.

3. Чрез симулации са определени вълновите числа на адсорбираните водни молекули, както и стабилните конфигурации в изследваната система.
4. Изучено е влиянието на концентрацията на флуоридните йони и водата (при равни други условия) върху процесите на растеж на филма и разтварянето на титан през него.
5. Определен (чрез XPS) е химичният състав на формираните филми.
6. Импедансните спектри са интерпретирани въз основа на количествен модел.
7. Получени са данни за дебелините на филмите и стойности за интензитета на полето по време на анодното окисление.

Приноси на дисертационния труд

Справката за научните приноси, която инж. Мина Станчева е представила, вярно и достатъчно пълно отразява научните и научно-приложни приноси в дисертацията. Тъй като тази справка ще бъде представена на защитата, едно повторно и отделно коментиране на тези приноси и в рецензията считам за нецелесъобразно. Ето защо, най-общо и в най-съкратена форма ще резюмирам само най-основните резултати в дисертационния труд:

1. Чрез теорията на функционала на плътността (DFT) е моделирано влиянието на приложения потенциал в системата $\text{Ti}(0001)/\text{H}_2\text{O}$ в началните етапи на окисление на титановата повърхност. Установено е, че в зависимост от стойността на потенциала (по отношение стойността на потенциала на нулевия товар) дисоциацията на водата протича по различна реакционна схема. При по-отрицателните потенциали се констатира (OH^-) -йони, адсорбирани върху титановата повърхност и (H^+) в течната фаза. При по-високите потенциали се формира адсорбиран върху повърхността на титана кислород, хидроксилни (OH^-) и хидроксониеви (H_3O^+) йони в течната фаза. Оценена е енергията на адсорбция в зависимост от стойността на потенциала.

2. Чрез електрохимични методи (волтамметрия и електрохимична импедансна спектроскопия) експериментално е изследвано анодното окисление на титан в електролити на основата на етилен гликол при вариране на концентрацията на флуоридния йон и водата в широк интервал от потенциали.

3. Установен е (чрез ренгтенови фотоелектронни спектри) химичният състав на анодните оксидни филми, формиращи върху титан в изследваните електролити при различни концентрации на водата и флуоридния йон в електролита и при различни потенциали. Намерено е, че филмите представляват нестехиометричен Ti (III,IV) оксид, хидратиран на фазовата граница филм/електролит.

4. Представена е една вероятна картина на процесите на образуване и израстване на нанопористия титанов оксид. Тази представа се основава на една комбинация от процесите на израстване на филма, директното му химично разтваряне на фазовата граница оксид/електролит, както и на разтварянето на титана чрез транспорт на катионни ваканции през оксида. На основа на тези представи е разработен количествен кинетичен модел на процеса на анодно окисление на титан в изследваните електролити. Предложена е изчислителна процедура за оценка на кинетичните и транспортни параметри на модела. Стойности на тези параметри са определени за електролити с различна концентрация на водата и флуоридния йон. Оценени са привидните порядъци на реакционните стадии на границата филм/електролит по отношение на водата и флуоридния йон.

5. Моделът количествено възпроизвежда експериментално сметите стационарни криви ток/потенциал и импедансните спектри в целия изследван интервал от потенциали, концентрации на водата и флуоридния йон. Предвижданията на модела са в количествено съответствие с експерименталните данни за химичния състав и дебелината на оксидните филми.

В заключение, убедено може се твърди, че в представения дисертационен труд са получени интересни теоретични и приложни резултати. Тези резултати са безспорен принос в познанията за пасивното състояние на металите и в частност тези свързани с израстването на самоорганизиращи се порести оксидни филми върху титан.

Личен принос на дисертанта

Имам непосредствени впечатления от работата на дисертантката. В периода на разработката на дисертационния труд, тя придоби солидни познания и умения в теоретичните и приложни аспекти на анодното отнасяне на металите и свойствата на анодните оксиди. Инж. Станчева овладя редица съвременни електрохимични и аналитични методи, както и специфичната експериментална техника, използвана при този тип изследвания. Тя показва, че може да анализира и обобщава получените резултати, както и да оформя научни публикации и доклади. Инж. Станчева има много добра компютърна грамотност и езикова подготовка. Фактът, че както в публикациите, така и в докладите включени в дисертационния труд тя неизменно е първи автор, е очевидно свидетелство за нейния личен принос.

Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания

Към рецензирания труд имам и някои несъществени забележки и препоръки:

1. Считаю, че експерименталното доказване на някои разтворими междинни продукти на окислението на титана, би представлявало една допълнителна подкрепа на предложения модел за механизма на окисление.
2. С оглед на по-пълното характеризирание на ефекта на съдържание на водата върху кинетиката на анодно окисление на титан е препоръчително да се проведат експерименти в по-широк интервал от концентрации на вода.

Автореферат

Авторефератът на дисертацията е направен съгласно изискванията, като напълно и вярно отразява получените в дисертацията резултати и нейните приноси. Дисертантката е представила всички необходими за защитата документи.

Заклучение

В заключение ще отбележа, че представеният дисертационен труд съдържа значими научни и научно-приложни приноси. Той представя инж. Мина Станчева като умел експериментатор и изграден млад учен със задълбочени познания в областта на пасивните филми върху металите. С този труд тя показва, че е способна да поставя и успешно да решава научни задачи в тази важна и интересна област на електрохимията. Включените в дисертацията изследвания и научните трудове върху които е съставена дисертацията напълно отговарят на правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

Всичко това ми дава основание с увереност и удоволствие да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури да гласуват за присъждането на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия) на инж. Мина Йорданова Станчева.

29.08.2013

Подпис:

