

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Гинка Н. Байкушева-Димитрова на тема: „Изследване на телуритите на редкоземни елементи”, представена за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

В последните години от развитието на технологиите и производството на нови неорганични материали и композити на тяхна основа все по-голям интерес се проявява към съединенията на редкоземните елементи /РЗЕ/, поради проявяваните най-често специфични свойства. Тук особено място заемат телуритите на РЗЕ поради очертаващите се перспективи за приложение в микроелектрониката, получаването на полупроводници и др. материали. Развитието на методите за синтез и разширяване на областите на приложение на тези съединения е пряко свързано с предварителното изучаване на техните термодинамични характеристики. Това и фактът, че няма пълно и системно изследване на тези параметри на телуритите от типовете на $\text{Ln}_2/\text{TeO}_3/3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ определят актуалността на поставената тема и проведените изследвания.

Гл. ас. инж. Гинка Байкушева е родена на 07.01.1954г. в гр. Обзор. През 1978г. завършва ВХТИ – Бургас с магистърска степен по технология на органичния синтез и горива. От 1978 до 1981г. работи в НХК – Бургас. От 1981 до 1988г. е хонорован асистент по „химия”, а през 1988г. става редовен асистент по същата дисциплина в катедра „Неорганична и аналитична химия” на ВХТИ – Бургас. Последователно е повишавана в ст. ас. /1991г./ и гл. ас. /1994г./, каквато длъжност заема и понастоящем. През 2008г. е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка към катедра „Обща и неорганична химия” на ХТМУ по специалност 01.05.02 – НХ. Има общо 27 научни статии, от които 5 в списания с IF, както

и 6 цитата на свои трудове. Владее добре английски и руски език и притежава добра компютърна подготовка.

Представената дисертация е в обем от общо 140 стр. и включва 31 фигури, 34 таблици, 118 цитирани литературни източници и 14 приложения.

Във връзка с поставената тема гл. ас. Байкушева прави изчерпателен и аналитичен литературен обзор, в който разглежда: структурата и свойствата на оксидите на РЗЕ и TeO_2 ; фазови диаграми на системите $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$ и изотерми на разтворимост на системи $\text{Ln}/\text{NO}_3/3 - \text{Na}_2\text{TeO}_3 - \text{H}_2\text{O}$; методи за получаване и термична устойчивост на телуритите на РЗЕ; рентгеноструктурен анализ /РСА/ и кристалохимични характеристики на телуритите на РЗЕ; изчислителни методи за определяне на термодинамични величини. Направеният литературен преглед и анализ на наличната научна информация по темата, по която работи дълги години, показва, че гл. ас. Байкушева задълбочено и професионално е навлязла в нея и може умело да борава и използва научната литература. Всичко това е позволило да обоснове и направи съществени изводи и на тяхна основа правилно да формулира целта и конкретните детайлни задачи за нейното постигане.

В изследователската част на работата се разглеждат прилаганите известни и разработени методи на изследване като: вакуумен ампулен синтез; определяне състава на синтезираните телурити и тяхното произведение на разтворимост; експериментално определяне на специфичен моларен топлинен капацитет C_p ; методи за облаботка на експерименталните данни при изучаване на термодинамични величини – определяне на C_p , енталпия, ентропия и енергия на Гибс, както и интерполационните формули на Нютон и регресионен анализ.

В проведените изследвания е постигната последователност като се синтезират и изучават: състава на два типа телурити на РЗЕ, техните кристалографски

параметри, температура на топене, енталпия и ентропия на фазови преходи, определяне експериментално и по изчислителни методи на C_p , определяне опитно и изчислително на стандартните енталпии на образуване, определяне на стандартните ентропии по изчислителни методи и експериментално определяне на произведението на разтворимост на някои малко разтворими телурити. При разработване на тези въпроси дисертантката усвоява и успешно прилага редица съвременни физикохимични методи на изследване – PCA, ДТА, DTG, DSC, а също така и посочените по-горе изчислителни методи на определяне на термодинамични величини. Много добро впечатление прави и умелият и задълбочен анализ и обсъждане на получената коректна и много полезна научна информация. На нейна основа се формулират обосновани и правилни изводи, които показват успешното решаване на поставените в дисертацията задачи и направените научни приноси.

Основните оригинални приноси в дисертацията имат научно-приложен характер, свързани са с получаване на нови научни факти и могат да се обобщят както следва:

1. Разработени са вакуумно-ампулен метод за синтез на телуритите на РЗЕ от типа $\text{Ln}_2/\text{TeO}_3/3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ и метод за определяне на произведението на разтворимост на малко разтворими телурити, които могат да се прилагат и при други неизучени неорганични съединения. Те са използвани за синтез на телурити на 16 РЗЕ и за определяне на произведението на разтворимост на телуритите от вида $\text{Ln}_2/\text{TeO}_3/3$ на скандия, итрия и лантана.

С помощта на PCA на синтезираните телурити от типа $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ са определени сингонията, пространствената група и параметрите на елементарната кристална клетка.

2. Прилагайки DSC калориметър за първи път са определени специфичните моларни топлинни капацитети на двата типа телурити на итербия, ербия и итрия и са изведени

емпирични уравнения за температурната зависимост на C_p . Доказано е, че експериментално измерените и изчислените с линейна регресия C_p съвпадат с добра точност и това позволява да се предсказва C_p за температури, за които няма експериментални данни, както и да се определят температурните зависимости на ентропията, енталпията и енергията на Гибс.

3. Експериментално с помощта на DSC са определени стандартните енталпии на образуване на двата вида метални телурити на лантана, гадолиния, тербия, диспросия, тулия и итербия, които са сравнени с изчислените по три известни метода и е установено добро съвпадение между тях.

4. По четири метода за първи път са изчислени стандартните ентропии на 15 от синтезираните телурити на РЗЕ от вида $Ln_2/TeO_3/$. Определени са средноаритметичните стойности и са установени малко стандартно отклонение и относителна % грешка, което потвърждава добрата точност на приложените методи.

Отбелязаните постижения върху изследване на телуритите на 16 РЗЕ, тяхното публикуване в основната си част в реномирани специализирани списания с IF и появилите се върху тях вече 6 цитата дават пълно основание да обобщим, че с дисертационния труд се прави значителен принос в разработването на термодинамичните основи, необходими за създаване на нови методи за синтез на две групи телуритни съединения и получаване на целеви продукти с определени свойства за различни приложения. Всичко изложено дотук показва, че дисертацията е разработена на високо научно и техническо ниво, а дисертантката е придобила висока теоретична, специална и експериментална подготовка в областта на химията и физикохимията на неорганичните съединения, както и умения и способности за самостоятелна изследователска работа.

Резултатите от изследванията са намерили отлично отражение и популяризиране в литературата и на научни конференции у нас и в чужбина. Представени са 8 доклада на конференции и симпозиуми и са публикувани 4 статии в международни специализирани списания с IF /J.Thermal Analysis and Calorimetry и J/Oxydation Communications/, 2 в наши специализирани издания /Год. на ВХТИ – Бургас и Химия и индустрия/ и 4 публикации в сборници от международни симпозиуми и конференции. Публикациите са основно в съавторство с научните ръководител и консултант – проф. Господинов и проф. Високов и една е самостоятелна. Тези данни показват, че са изпълнени изискванията на Правилника на ХТМУ за публикуване на резултатите, а инж. Г. Байкушева има съществен принос за тях.

Пи дисертацията имам следните бележки и препоръки:

1. На отделни места са допуснати неточности, технически грешки и пропуски както следва: стр.7, фиг.1 и стр.10, фиг.3- на координатите няма измерения на величините; стр.11, фиг. 4- евтектичният състав между TeO_2 $\text{Er}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ видимо е при по-малко съдържание на Er_2O_3 от 2,5мол.%; стр. 23, 2 ред отгоре – пропуснато означение на M_3 ; стр. 24 – второто и третото ур. За зависимостта $C_p = f(T)$ напълно еднакви; стр.31, фиг. 9 – милivolтметъра е поз.6, а поз.5 е дюаровия съд; стр. 76-77, табл. 19 и 20 в анкетките вместо - ΔH°_{298} на TeO_2 следва да се цзапише съответно - $3\Delta H^\circ_{298}$ и - $4\Delta H^\circ_{298}$; стр. 94 – не е обозначен параметъра α_A в ур. V.16.

2. В изводите от литературния обзор се констатира, че няма достатъчно данни за кристалографските параметри на $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, за C_p , H , S и ΔG на телуритите на РЗЕ от типа $\text{Ln}_2/\text{TeO}_3/3$ и $\text{Ln}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ и за произведението на разтворимост на телуритите от типа $\text{Ln}_2/\text{TeO}_3/$, но в самия обзор не се посочва конкретно какви макар и частични данни съществуват.

3. В работата не се дава обосновка за направения избор на методите за изчисляване на термодинамичните параметри на лантаноидните телуриди: метод на Кели за стандартните моларни ентропии /стр.63/; трите метода за определяне на стандартните енталпии на образуване /стр. 77/; четирите метода за изчисляване на стандартната ентропия /стр.84/ при наличие на други такива.

4. При определяне на абсолютната грешка между средноаритметичната стойност на стандартната енталпия и изчисленията по трите метода се отчита и включва в табл. 22 само разликата между най-високата изчислена стойност и средноаритметичната, но не се имат предвид по-ниските от нея стойности, които в някои случаи дават по-голяма абсолютна и съответно относителна грешка от посочените в таблицата.

5. Твърдението, че зависимостта на произведението на разтворимост и разтворимостта от рН на разтвора на телуридите на La, Y и Sc от вида $\text{Ln}_2/\text{TeO}_3/3$ е линейна следва да се коригира, тъй като правите линии на фиг. 26-29 са получени в полулогаритмична координатна система $\lg K_s^\circ / \lg S / - \text{pH}$.

Направените бележки и препоръки не засягат същността на представения труд и не намаляват отличното впечатление и високо ниво на извършените изследвания и получените при тях оригинални резултати и разработени методи на изследване.

Дисертационният труд е много добре подреден, структуриран и оформен. Написан е на издържан научен стил език. Представеният автореферат пълно и точно отразява съдържанието и научните постижения и приноси на труда.

Заклучение

Представената дисертация представлява завършен научен труд, който съдържа по-горе посочените научно-приложни приноси върху синтеза и изследване на термодинамичните характеристики на два типа телурити на 16 РЗЕ. Тя е разработена на високо научно и техническо ниво, а докторантката е овладяла и може успешно да прилага съвременни методи на изследване, придобила е задълбочени теоретични и специални познания и експериментална подготовка в областта на химията и физикохимията на неорганичните съединения, както и умения и способности сама да си поставя научни задачи и успешно да ги разработва. Всичко това ми дава пълно основание да считам, че докторантурата е изпълнила образователната и научна цел, а представената дисертация напълно отговаря на ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и Правилника на ХТМУ, поради което с дълбока убеденост предлагам на научното жури да присъди на инж. Гинка Николова Байкушева – Димитрова образователната и научна степен „доктор”.

20.06.2011г.

Рецензент: 

София

/проф. дтн. инж. Иван Николов

Грънчаров/