

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на тема

“Механизъм на анодно окисление на титан в етилен гликол-флуоридни електролити”

представен за придобиване на образователната и научна степен
„Доктор” по професионално направление 4.2 Химически науки
(Физикохимия)

инж. Мина Йорданова Станчова
редовен докторант към катедра Физикохимия, ХТМУ-София

Научен ръководител: проф. дхн Мартин Божинов, Химикотехнологичен и
металургичен университет, София

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

Представеният изследователски труд от редовен докторант Мина Станчова за получаване на образователната и научна степен “доктор” е посветен на изучаване на електрохимичните процеси при анодно окисление на титан в електролити съдържащи амониев флуорид и разтворител етилен гликол. Вникването в механизма на анодно окисление на титан представлява интерес не само от научна, но и от приложна гледна точка поради възможността за получаване на самоорганизиращи се наноструктурирани филми с контролирани фотокалатични и биологични свойства, йонна и електронна проводимост. В този смисъл, проведените изследвания могат да се причислят към една от бързо развиващите се области на съвременните химически науки, а именно нанотехнологии за дизайн на функционални материали с приложение в медицината, фотокатализата и сензорните технологии.

Мина Станчева е зачислена като редовен докторант в катедра „Физикохимия” към ХТМУ-София. В периода на обучение тя е била на две специализации във водещи университети във Франция (Университета „Пиер и Мария Кюри” в Париж и Бургундския университет в Дижон), където е усвоила нови познания в областта на изчислителната химия. Добрата научно-изследователска база в катедрата, както и цялостното обучение на докторанта в ХТМУ-София, е в основата на извършената в срок научно-изследователска дейност.

Дисертационният труд е структуриран в рамките на три основни раздела: литературен обзор, експериментална част и част, описваща получените резултати и тяхното тълкуване. Проведените изследвания се основават на 127 литературни източника, като над 65% от тях са публикувани след 2000 г. Съдържанието включва общо 57 фигури и 7 таблици.

В литературната част е представен обзор върху синтеза, свойствата и приложението на наноструктурирани филми на основата на титан. Разглежданията са фокусирани върху предимствата на анодното окисление на титан като лесен и възпроизводим метод за получаване на нанотръби с контролирани размери и форма. В този смисъл, специално внимание е отделено на взаимовръзките между електрохимичните параметри (като вида на електролита и потенциалните граници) и структурните и морфологични особености на нанопорьозните филми. Представени и обсъдени са различните модели, използвани в литературата за описание на формирането и растежа на наноструктурирани титаново-оксидни филми. В основата на тези модели са дефектната структура и електричните свойства на титановите оксиди, които също са разгледани в литературния обзор. Изтъкнати са недостатъците на всеки от моделите по отношение на зараждането на нанопори и тяхното преобразуване в наноструктурирани филми. Като цяло, докторантката показва добро познаване на материала, въз основа на което 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. Адсорбцията на H_2O молекули върху кристална равнина (0001) на Ti в зависимост от приложения потенциал е моделирана в рамките на теорията на функционала на плътността. Този подход позволява да се изучи окислението на титан в началните етапи на електрохимичната реакция. Комплексното използване на експерименталните методи и квантовохимични изчисления е рационален подход, който дава възможност с достатъчна достоверност да се интерпретират получените резултати.

Основните приноси в дисертацията могат да се обобщат както следва:

- На базата на квантовохимични пресмятания е показано, че адсорбцията на H_2O молекули върху повърхността на титана протича по дисоциативен механизъм, като съставът на адсорбираните продукти зависи от приложения потенциал. При потенциали

под 3 V, водните молекули се дисоцират до адсорбирани хидроксилни групи на повърхността и протони в течната фаза, докато над 3 V – на повърхността се формират кислород и хидроксилни групи и хидроксониеви йони в течната фаза. Последователната адсорбция на кислород-съдържащите частици разкрива, че в изследваната област от потенциали се извършва окисление на повърхността на титана. Квантовохимичният подход може да бъде приложен и при изследване на адсорбцията на вода върху други видове метали.

- Изучен е процесът на анодно окисление на титан в електролити съдържащи амониев флуорид, етилен-гликол и вода. Показано е, че върху Ti се образува тънък оксиден филм с дебелина по-малка от 10 nm. Филмът съдържа Ti йони в различни степени на окисление (Ti(IV), Ti(III) и Ti(II)), чистото съотношение е чувствително към състава на електролита и приложения потенциал. На фазовата граница филм/електролит е установено наличието на хидроксилни и флуоридни йони, като концентрацията им зависи от условията на електрохимичния експеримент. Процесът на анодно окисление включва най-малко две конкурентни реакции на растеж на филма и разтваряне на титана през него, които могат ефективно да се контролират чрез промяна на състава на електролита.

- Предложен е кинетичен модел, който адекватно описва процесите на анодно окисление на титан. В основата на модела са реакциите на генериране и транспорт на кислородни и катионни ваканции, както и тяхната рекомбинация. Моделът възпроизвежда стационарните волтаперометрични криви и електрохимични импедансни спектри и предсказва в задоволителна степен химичния състав и дебелината на филма в зависимост от приложения потенциал и концентрацията на флуоридните йони и водни молекули в електролита. Определените кинетични параметри, както и тяхната зависимост от електрохимичните параметри, дават възможност да се разберат отделните етапи на електрохимичната реакция в системата „метал-оксиден филм-електролит“, което от своя страна е от значение при потенциалното приложение на модела за предсказване на условията, водещи до зараждане на нанопорьозни структури.

- Съвместното използване на електрохимична импедансна спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия с цел да се анализира процеса на анодно окисление на титан е една от най-силните черти на проведеното изследване.

Обобщавайки, проведените изследвания имат принос, от една страна, към електрохимията на титана в електролити с полярни органични разтворители, а от друга биха имала потенциално практическо приложение при получаването на някои технологично важни титанови оксиди под формата на тънки наноструктурирани филми.

Научните приноси в дисертацията могат да се отнесат към “обогаляване на съществуващи знания” в областта на електрохимията на титана. Също така дисертационният труд съдържа и нови данни по отношение на характеризиране на филмите чрез електрохимична импедансна спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Авторефератът отразява правилно приносите на дисертационния труд.

Дисертацията е изградена върху три труда, два от тях са публикувани в реномираните международни списания *Electrochimica Acta* (IF=3.777) и *Journal of Solid State Electrochemistry* (IF=2.279), един е пълен текст в поредицата *Nanoscience and Nanotechnology* с редактори Балабанова и Драгиева. Получените резултати са представени на пет научни форума, три от които с международно участие. Тези факти ми дават пълното основание да приема, че дисертационният труд и приносите в него са в достатъчна степен лично дело на докторанта.

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

- Квантовохимичните пресмятания описват добре адсорбцията на вода върху метален титан, но за пълнота е необходимо да се представи по-ясно протокола на изчислителната схема (като вид на базиса и функционала), използван при моделиране на системата.

- Оценката на дебелината на оксидния филм се основава на отношението на $Ti(IV)/Ti(0)$, определено от фотоелектронната спектроскопия. Доколкото на повърхността присъстват и други йони (като $Ti(III)$ и $Ti(II)$), то те също биха имали принос в оценката на дебелината на оксидния филм. Освен това, интерес представлява докторантката да коментира приложимостта на уравнението за хомогенна двуфазна система в случаите на формиране на нанопорьозни филми.

Тези коментари не са в противоречие с цялостното ми много добро впечатление от дисертационния труд на Мина Станчова. Ключовият момент в изпълнението на дисертацията е рационалният подбор на методите на характеризиране на титаново-оксидните филми, както и тяхното прецизно тълкуване. Мина Станчова показва задълбочени познания в областта на електрохимичното формиране на титанови филми, което ѝ дава възможност за прецизно тълкуване на получените резултати. Цялостната работа е в съзвучие със съвременната физикохимия 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 титаново-оксидни филми в органични електролити. 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 **Мина Станчова** образователната и научна степен “доктор”.

Рецензент:

проф. д-р Радостина Стоянова

София, 28.08.2013 г.