

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд на инж. Мануела Любомирова Петрова - редовен докторант в катедра «Неорганични и електрохимични производства» при ХТМУ-София - на тема «Изследване на електрохимичното формиране на молибденови оксиди», представена за придобиване на образователната и научна степен “ДОКТОР” по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на електрохимичните производства 02.10.03)

Рецензент: проф. дхн инж. Димитър С. Стойчев, Институт по физико-химия – БАН

1.Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на докторанта

Ще започна с кратка творческа биография на докторантката. Г-жа М.Петрова е родена през 1982 г в гр. Сандански. След завършване на средното си образование в гимназия “Яне Сандански” в родния ѝ град, през 2001 г е приета за редовен студент във ХТМУ-София. Дипломира се като бакалавър по специалност “Технология на неорганичните вещества” през 2005 г, а като магистър (по специалността “Електрохимия и защита от корозия”) - след защита на дипломна работа на тема “Катодни и анодни отнасяния на кобалт в слабо-кисели електролити” - през м.Ноември 2006 г. От м.Юли 2007 г е редовен докторант в катедра НЕП при ХТМУ-София.

Научно-изследователската ѝ работа и професионалните ѝ интереси са ориентирани преимуществено в областта на електрохимичното формиране на оксидни и метални слоеве и тяхното електрохимично и физично охарактеризиране.

Научната продукция, въз основа на която е написан дисертационния труд, включва 2 публикации в специализирани научни списания с ИФ (Electrochim. Acta и Bulg.Chem.Commun.) и 3 доклада, публикувани в пълен текст в сборници от научни мероприятия с редактори. Отделни части от дисертационния труд докторантката е докладвала (устно и под формата на постери) пред общо 10 национални и международни форуми.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд на инж.М.Петрова се отнася до актуални и интензивно изследвани както в теоретичен, така и в технологичен аспект, проблеми от областта на *електрохимията, химията и физиката*. Те са свързани с възпроизводимото и дефинирано електрохимично (анодно) формиране и (катодно) отлагане на тънки молибденови оксидни слоеве, намиращи важно приложение при: защитата от корозия (молибденът и оксидите му при изработката и експлоатацията на неръждаеми и термоустойчиви стомани); катализа и електрокатализа; турбино, самолето- и ракетостроенето; в някои специални производства и редица други.

Известно е, че въз основа на електричните, фотоелектричните и електрохимичните свойства на молибденовите оксиди се планира все по-широкото прилагането на тези слоеве като: системи с многофункционално действие в хетерогения и електрокатализа; проектирането, конструирането и производството на слънчеви селективни абсорбери; като подходящи носители за определени

класове лазери, благодарение на луминисцентните им свойства и др. Накрая, но не последно място, бих отбелязал и важноста на защитната, антикорозионна роля на тези оксиди, ако те биха били формирани допълнително върху средни и високолегирани стомани, в които (скъпият) молибден не присъства като обемен компонент, а неговите оксиди се нанасят в ниски концентрации само на стоманената повърхност. В този смисъл конкретните изследвания, извършени в рецензираната дисертация, безусловно са изключително актуални както от фундаментална, така и от научно-приложна гледна точка.

Дисертационният труд се състои от: кратко *“Въведение”*; *“Литературен обзор”*, характеризиращ синтетично, ясно и точно моментното състояние на проблема, в т.ч.: съществуващите представи за механизма за анодното окисление и анодното разтваряне на молибдена; корозионното и анодното му поведение; методите за катодно получаване и охарактеризиране на молибденови оксиди; ясно формулирани *“Цели и задачи на дисертационния труд”*; раздел *“Апаратура и експериментална процедура”*; глави 5 и 6, съдържащи собствени резултати и озаглавени *“Изследване на процесите на анодно разтваряне на молибден”* и *“Катодно отлагане на молибденови оксиди”*, написани на 50 стр.; *“Изводи”*; *“Основните приноси на дисертационния труд”*; *“Списък на цитираната литература”* и *“Списък на публикациите и докладите, включени в дисертацията”*.

Дисертацията е написана на общо 104 страници, илюстрирана е с 37 фигури - графики и схеми, и 4 таблици. Цитирани са 100 литературни източника. Както бе отбелязано по-горе, тя е изградена на базата на 2 публикации в специализирани научни списания с ИФ (Electrochim. Acta и Bulg.Chem.Commun.) и 3 доклада, публикувани в пълен текст в сборници от научни мероприятия с редактори. Отделни части от дисертационния труд докторантката е докладвала (устно и под формата на постери) пред общо 10 национални и международни форуми. Нито една от тези публикации не е използвана в друга дисертация за получаване на научната и образователна степен “доктор”. Т.е., наукометричните показатели на дисертационния труд на инж.М.Петрова удовлетворяват критериите на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, респ. Правилника за придобиване на научната степен “доктор” на ХТМУ-София.

На това място бих искал изрично да отбележа, че начинът на поднасяне и направените коментари и изводи на съществуващите до момента знания по проблема за електрохимичното формиране и охарактеризиране на молибденови оксиди в *“Литературния обзор”*, говорят за едно сериозно и задълбочено навлизане, познаване, творческа и критична оценка на литературния материал от страна на дисертантката. Специално искам да подчертая и удовлетворението си от езиковата и граматична грамотност на докторантката, което, за съжаление, вече е все по-рядко срещано явление.

3. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд

Научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, според мен, се отнасят към сферата на *“доказване и решаване с нови средства на съществени страни в съществуващи научни проблеми”* с цел *“създаване на нови*

технологии”, респ. материали. Накратко формулирани, приносите на работата може да бъдат представени така:

а) Въз основа на системни изследвания върху основните процеси при анодното разтваряне на Мо и влиянието на рН и потенциала върху стационарните волтамперометрични зависимости и електрохимичните импедансни спектри е установено, че:

- в широк интервал от потенциали плътността на тока (при постоянен потенциал) нараства с повишаване на рН, като в неутрална и алкална среда са установени два различни наклона на поляризационните зависимости, което е указание за промяна на механизма на процеса, а регистрираната независимост на тока от хидродинамичния режим на електролита в целия изследван интервал от потенциали е довела до еднозначния извод, че транспортът в електролита не е скоростоопределящ;

- въз основа на проведените импедансни изследвания е установено фазово отместване на импеданса като функция от честотата, което е указание за наличието на поне три времеконстанти, даващо основание да се предполага наличието на поне два междинни продукта на процеса на анодно разтваряне. А от оценката на капацитета, свързан с най-високочестотния процес в кривите на фазовото отместване като функция от честотата, е направен извода, че формиранят аноден филм е много тънък и/или проводим, което еднозначно говори за това, че импедансните спектри в изследваните области от потенциали и рН се доминират само от процесите на междуфазовата граница;

б) Въз основа на XPS изследвания са оценени химичния състав и дебелината на анодно формираните Мо оксидни филми. При това е доказано, че:

- те се състоят от поливалентни (вероятно проводими) оксиди, съдържащи три валентни състояния на Мо (Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI)), чието съотношение е функция на потенциала и рН;

- от определените атомни съотношения на сумарния кислород и окисления Мо е установено, че това съотношение варира в интервала между 1.8 и 3.1, което е още едно доказателство, че анодно формиранят Мо оксид има смесена валентност;

в) Предложен е количествен модел, респ. брутна реакция, за анодното окисление на Мо в слабокисели, неутрални и слабоалкални електролити, интерпретиращ получените експериментални данни. При това

- във връзка с установеното отсъствие на формиращ се бариерен филм е прието, че йонният и електронен транспорт през MoO₂ филм не са скоростоопределящи, въз основа на което е направено заключението, че приложният потенциал изцяло се разпределя на междуфазовата граница филм/разтвор;

- въз основа на обобщените електрохимични и XPS данни е постулирано, че сумарната скорост на реакцията на окисление на Мо се лимитира от скоростта на преминаване на Мо катиони през оксидния филм, както и че окислителното разтваряне на Mo(IV) на интерфейса оксид/разтвор определя сумарната скорост на процеса в изследваните области от потенциали и различни рН. Важно, от практическа гледна точка, е и заключението, че дебелината на формиращите се оксидни филми практически зависи много слабо от рН на средата и приложения потенциал;

- предложени и решени са системи от уравнения, описващи математически предложения физичен модел, при което са получени стойности за кинетичните параметри на модела и е направена оценка за неговата адекватност. Тяхното съпоставяне с експерименталните резултати от XPS анализите и изчислените стойности за степените на запълване на различните валентни видове на Мо, изчислени в зависимост от рН, се намират в едно разумно съответствие, което потвърждава експериментално валидността на предложения модел.

г) Въз основа на кинетични изследвания са установени оптимален състав на (амонячен) електролит и режим за (катодно) електроотлагане на (удовлетворяващ по качество и състав) молибденов оксид върху чужда (предварително третиран в цинкатен разтвор Al) подложка;

д) Чрез XPS анализи е дефиниран химичния състав на отложените слоеве (те съдържат Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI) оксиди и хидроксиди в съотношения O/Mo и OH/Mo съответно ~ 1.8 и ~ 1.5), въз основа на което слоевете са охарактеризирани със следната брутна формула $\text{MoO}_{1.8}(\text{OH})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}$. На тази основа е оценена количествено зависимостта на добива по ток от плътността на тока и рН на изследваните електролити, респ. влиянието на времето на отлагане върху съотношенията оксид/хидроксид/вода като компоненти на молибденовооксидния слой;

е) Предложен е двустадиен механизъм на редукционния процес при електроотлагането на Мо оксид от изследваните електролити, при което първият стадий включва реакция на редукция на молибдат до молибденов бронз, а вторият – редукция на Mo(VI) до по-нисковалентно състояние – Mo(V) и Mo(IV). Направен е извода, че едновременно протичащата реакция на редукция на вода играе съществена роля, особено при високи плътности на катодния ток, т.к. тя обуславя включването на водород в Мо оксидните слоеве, който може да повлияе съществено върху образуването на мобилни кислородни ваканции в тях;

ж) Установено е, че електрохимично отложените MoO слоеве при поляризация (несъществено отместване в положителна посока от стационарния потенциал) в неутрален боратен буфер се отнасят като смесени проводници. Резултатите относно зависимостта на ЕИС от потенциала показват, че най-вероятно се формира тънка n-тип полупроводникова бариера, която затруднява анодния пренос на товар през интерфейса филм/разтвор. За обяснението на този ефект е предложен механизъм на проводимостта на MoO, който е свързан/обяснен с повърхностното им хидроксилиране.

4. Критични бележки и коментари

Много добрите ми впечатления от дисертационния труд биха били още по-пълни, ако в него присъстваха и структурни изследвания. Все пак, в дисертацията се представят и обсъждат резултати, касаещи не само електрохимичното поведение на Мо оксидни слоеве, които са изучени и дискутирани на едно отлично електрохимично ниво, но и претенции за дефиниране на химичен и фазов/химичен, респ.стехиометричен, състав. В този смисъл, наред с данните от XPS, даващи информация за химичния състав и химичното състояние на елементите във формираните слоеве (и индикациите за стехиометрични съотношения), едно онагледяване и доказване на тези претенции с рентгеноструктурен анализ и

електронна микроскопия биха затвърдили още по-еднозначно направените въз основа на XPS и EIS изводи.

Също така, от изложението в експерименталната част (п.4.7) и Гл.6, п.6.2., за читателя не става напълно ясно как, при определяне на дебелината на катодно отлаганите Мо оксидни слоеве, се извършва коректното отчитане (при тегловните експерименти) на загубите в теглото на подложката при нейната цинкатна обработка. Известно е, че при нея протичат спрегнати реакции на *разтваряне* на Al субстрат и химично *отлагане* на цинк. (Така модифицираната Al повърхност е катодната подложка, върху която в дисертацията се отлагат Мо оксидни слоеве). Въпросът ми във връзка с това е – как са били определяни m , респ. Δm (стр.44), на отложения филм? И по-конкретно, кога (в кой момент) и как е определяна масата (изходната) на субстрата, върху който се електроотлагани Мо оксидни слоеве?

В този аспект са и моите препоръки при продължаване на тези изследвания в бъдеще.

5. Лични впечатления от докторанта

Познавам инж.М.Петрова от нейното представяне пред Държавната изпитна комисия, пред която тя защити преди около четири години магистърската си дипломна работа. Още тогава бях силно впечатлен от отличното ѝ представяне и дълбочината, в която тя бе успяла да навлезе в областта на катодните и анодните отнасяния на кобалта в слабо-кисели електролити. Сега, четейки нейната докторска дисертация, се убедих още веднъж, че тя е един млад, много задълбочен, системно самообразоващ се и активно работещ млад научен работник, който се е справил успешно с овладяването на сложна и изискваща комплексни знания област от електрохимичната наука и пред когото се разкриват сериозни перспективи.

6. Отношение към Автореферата

Авторефератът отразява точно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

Заклучение

В заключение считам, че представеният ми за рецензиране дисертационен труд по обем, методично ниво, научни приноси и наукометрични данни напълно отговаря на законовите и препоръчителните изисквания на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, респ. Правилника за придобиване на научната степен “доктор” на ХТМУ-София за придобиване на образователната и научна степен “ДОКТОР”.

Като имам предвид всичко гореизложено и като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд и тяхното значение за електрохимията на анодно и катодно формираните молибденови оксиди, и постигнатото ниво на квалификация на докторанта, с убеденост и задоволство препоръчвам на почитаемите членове на Научното жури да гласуват единодушно за присвояване на образователната и научна степен “ДОКТОР” на инж. Мануела Любомирова Петрова.

05.12.2011 г, София

Рецензент -

