

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за получаване на научната степен
“доктор на химическите науки”

Автор на дисертационния труд:

доц. д-р Цветина Венкова Доброволска, ИФХ - БАН

Тема на дисертационния труд:

“Електрохимично получаване, структура и свойства на двойни сплави от сребро, индий, кадмий и кобалт”

Рецензент:

Професор, дхн, инж. Димитър Спасов Стойчев, ИФХ- БАН

Кратки биографични и професионални данни за дисертанта

Доц. д-р Доброволска е завършила Московския химико-технологичен институт “Д.И.Менделеев” през 1991 г с квалификация “инженер-химик”. В периода 2002-2005 г е редовен докторант в ИФХ-БАН и през 2006 г, след защита на дисертационен труд на тема “Електрохимично отлагане, структура и свойства на сплав сребро-индий”, ѝ е присъдена образователната и научна степен “Доктор” по специалността “Електрохимия, вкл.Химични източници на тока” (шифър 01.05.14). През същата година е избрана за “научен сътрудник I ст.”, а през 2010 г за старши научен сътрудник II ст. (доцент) в секция “Електрохимично отлагане на метали и сплави” на ИФХ-БАН. През 2012 г е избрана за Научен секретар на ИФХ-БАН. Основните ѝ научно-изследователски интереси са в областта на изучаването на процесите на електроотлагане и свойствата на сребърни сплави, изследването на кинетиката на протичащите електродни реакции при отлагането и разтварянето на тези сплави с различни електрохимични, химични и физични методи, както и изясняването на явленията на самоорганизация в сплавни системи. Участвала е като ръководител на НАТО реинтеграционен грант (2005-2008 гг) и изпълнител на договори с “Юмикор галванотехник” (2006-2014 гг) и по линията на рамково споразумение БАН-ДФГ по темата “Електроотлагане на сплави”. От 2013 г е ръководител на редовен докторант.

Актуалност на проблематиката на дисертационния труд

Интензивното развитие на съвременната техника и технологии включва все по-широкото използване на сплавни материали. Относителната простота, икономическа ефективност и контрол на желания химичен състав налагат електроотлагането на сплави като един от най-предпочитаните методи за тяхното получаване. Макар че електроотлагането и практическото приложение на сплави, например сребърни и месингови (Елкингтонови, Рулц, Якоби), започва още в периода 1840-1844 гг, първите системни изследвания върху широк спектър от електрохимично отложени сплави, в частност на среброто, са публикувани в средата на 30-те години на 20 век, а количествено аргументирани резултати и изводи за интимния механизъм на тяхното електроотлагане и фазов състав, в т.ч. установените ефекти на периодични пространствено-времеви структури – в края на 20 и началото на 21 век. Продължаването на тези изследвания и понастоящем разкрива нови възможности за достигането на желани химични, физико-механични и електро-физични свойства на електроотложените сплавни материали. Доколкото проведените в дисертационния труд

изследвания и получените експериментални резултати са ориентирани в такъв аспект, считам, че те са актуални и полезни.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 174 страници, съдържа 148 фигури, снимки и схеми, 10 таблици и 7 уравнения. Цитирани са 147 литературни източника. Дисертацията се състои от: кратък Увод; Дефиниции на поставената цел и задачи; Описание на използваните експериментални методи; Пет глави (NoNo4-8), посветени на собствените резултати върху изучаване на електроотлагането, състава (химичен и фазов) и някои свойства на бинарните сплави сплави Ag-In, Ag-Co, Ag-Cd, Cd-Co и In-Co. Всяка от тези глави започва с кратко систематизиране и критична оценка на съществуващите в литературата данни за разработените до сега електролити и режими за получаване на тези сплави, както и на експерименталните резултати, представи и теории относно механизма на електрохимичното им отлагане и свойствата им .и завършва с кратки изводи; Списък на цитираната литература и Описание на авторските Приноси в дисертационния труд (девет броя).

Наукометрични данни

В дисертационния труд са включени следните публикации: **1** глава от книга, представляваща обзор върху електроотлагането на сребърно-индиеви сплави (Издадена от Nova Science Publishers), 18 статии в списания с ИФ и SJR, между които специализираните и авторитетни J.Appl.Electrochem., J.Electrochem.Soc., J.Electroanal.Chem., J.Solid State Electrochem., Russian J.Electrochem., Electrochim. Acta и др.; **4** в Bulg.Chem.Commun., **2** от които в периода след 2009г, когато това списание има ИФ, **5** статии в реферирани международни списания без ISI импакт фактор, **2** от които в специализираното и високоуважавано списание Galvanotechnik; **3** доклада в пълен текст - в сборници от международни конференции (с редатор). Нито една от тези публикации не е използвана в друга дисертация за получаване на научната степен “доктор на химическите науки”. До официалното представяне на дисертационния труд, по публикациите включени в него, авторът е забелязъл 55 цитата. Т.е. наукометричните показатели на дисертационния труд на доц.Доброволска удовлетворяват изискванията на Правилника на ИФХ-БАН за условията и реда за придобиване на научната степен “**доктор на химическите науки**”, изискващи “най-малко 25 публикации, от които поне 15 в специализирани чуждестранни списания с ИФ и не по-малко от 50 цитирания в чуждестранната литература”.

3. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд, формулирани въз основа на представените резултати и направените от автора изводи

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:

Относно изследванията, свързани със сплавта Ag-In:

а) Въз основа на системни изследвания върху оптимизиране на метода на D.Gray е разработена процедура за получаване на стабилни (не образуващи утайки, водещи до опалесценция по време на продължителна експлоатация) цианидни и цианидно-хидроксидни електролити (съдържащи в качеството на допълнителен комплексообразувател широко използваната в практиката D(+)-glucose) за електрохимично отлагане на качествени индиеви покрития при висока използваемост

на тока. При това е постигнато точното изпълнение на изискването за оптимални молни съотношения на KCN и KOH със солта, съдържаща In йони. Установено е, че стабилността на електролита се дължи на образуването на индиев комплекс в цианидния разтвор, в който най-вероятно разпадните продукти на D(+)-glucose са най-близко разположените до индиевия йон лиганди;

б) Дефинирана е ролята на разпадните продукти на D(+)-glucose и в калиево-сребърен цианиден електролит, което е позволило разработването на цианидни и цианидно-хидроксидни електролити за електроотлагане на хетерогенни сплавни Ag-In покрития, в които по-положителният елемент е Ag, а съдържанието на In може да достигне до 60 тегл.%;

в) При отлагането на хетерогенни сплавни слоеве (при съдържание на In над 15-17 тегл.%) са регистрирани случаи, при които се образуват периодични пространствено-времеви структури под формата на прави вълни, спирални и пръстеновидни структури, подобни на наблюдаваните при реакцията на Белоусов-Животински. АФМ изследванията на определени места на подреденост са дали основания да се предположи, че някои от наблюдаваните ефекти по-скоро се дължат на влиянието на конвективни потоци. Въз основа на резултати, получени в галваностатичен режим от моделен цианиден електролит (изходната сол за получаването на който е $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), обаче, е направен извод за наличието на пряка връзка между осцилациите на потенциала и образуването на периодичните пространствено-времеви структури, регистрирани със СЕМ и АФМ изследвания на сплавното Ag-In покритие. Този извод е подкрепен и от еднозначно направеното заключение за доминиращата роля на плътността на катодния ток и съотношението на концентрациите на йоните на двата метала в електролита при възпроизводимото образуване на периодични пространствено-времеви структури както в стационарен, така и в принудително разбъркван електролит;

г) Установено е, че повишаването на плътността на катодния ток води до образуването на по-богати на In фази (In_4Ag_9 , AgIn_2), което следва да се предполага от получените резултати за кинетиката на протичащите редукционни реакции. Този принос можеше да бъде още по-значим, ако беше направен и анализ на промяната на порядъка на реакциите на редукция на Ag и In комплекси с повишаване на плътността на катодния ток;

д) Подбран е електролит (12 M LiCl и 0,1 M HCl) за провеждане на анодна линейна сканираща волтаперометрия, детектираща пиковите на разтваряне на далеч отстоящите (~600 мВ) чисти Ag и In, както и разположените между тях междинни фази $\gamma(\text{Al}_3\text{In})$, $\epsilon(\text{In}_4\text{Ag}_9)$ и $\phi(\text{AgIn}_2)$ в регулярното сплавно покритие, както и α -фазата на Ag в спиралните пространствено-времеви структури (всички доказани рентгенографски);

е) Получени са данни за вътрешните напрежения на сплавните Ag-In покрития (те са положителни), което ги доближава по този параметър до чистите сребърни покрития (т.к. чистите In покрития се характеризират с относително високи отрицателни вътрешни напрежения);

ж) Получени са данни за електрическото контактено съпротивление на сплавните Ag-In покрития, въз основа на които е направен извод, че то се понижава с повишаване на съдържанието на In в сплавта. Установено е също така, че с повишаване на съдържанието на In в сплавта нейната микротвърдост се понижава, а грапавостта им се повишава;

з) Получени са насърчителни резултати относно изготвянето (при излишък на тиоцианатни и йодидни йони) на стабилни при експлоатация нецианидни електролити за отлагане на сплавни Ag-In покрития. Установено е, че и в получената от този тип електролити сплав среброто е по-благородния метал, като регистрираните осцилации

на потенциала в тиоцианатния електролит най-вероятно се дължат на образуване/разрушаване на пасивен слой на електродната повърхност. И в този случай е наблюдавана поява на пространствено-времеви структури.

Относно изследванията, свързани със сплавта Ag-Co:

а) С метода на цикличната волтамперометрия са получени резултати за кинетиката на протичащите катодни и анодни процеси при отлагането/разтварянето на Ag, Co и сплавни Ag-Co покрития от подбрани (въз основа на литературни данни) цианидно-пирофосфатни електролити, при вариране на молното съотношение на основните компоненти на електролита ($KAg(CN)_2$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2P_2O_7$). Въз основа на наблюдаваните промени в появата и трансформациите на характеристичните катодни и анодни пикове (по място, форма и интензитет) е предположено, че:

- електроотлагането на сребърно покритие вероятно се осъществява от смесен цианидно-пирофосфатен комплекс;

- електроотлагането на кобалтово покритие (в отсъствие на сребърни йони) вероятно протича съгласно предложението от Пурин механизъм, съгласно който се осъществява разпадане на пирофосфатния комплекс в прикатодното пространство и образуване на пасивен филм от хидроксокомплекси и хидроксида на кобалта, докато в присъствие на сребърни йони (осъществено чрез добавяне на сребърен цианиден електролит към пирофосфатен електролит, съдържащ кобалтови йони), електроотлагането на сплавни Ag-Co покрития се осъществява на основата на електрохимична редукция на цианидно-пирофосфатни комплекси на сребърния йон и пирофосфатно-хидроксидни комплекси на кобалтовия йон;

б) Охарактеризирано е влиянието на режима на електролиза (плътността на катодния ток и температурата на електролита), концентрацията на сребърните и кобалтовите йони и добавянето на буферни йони (амониев оксалат) върху цвета, химичния състав, фазовия състав, повърхностната морфология, хетерогенността на електроотлаганите Ag-Co покрития;

в) Получени са данни за влиянието на концентрацията на кобалта в Ag-Co покрития върху техните вътрешни напрежения, контактното им електрическо съпротивление и силите на осъществяване на контакт щифт-букса, микротвърдостта, микрограпаваостта и абразивната им устойчивост, както и окуражителни предварителни резултати за магнитосъпротивлението на електроотложени (с прилагане на магнитно поле) "гранулирани" Ag-Co слоеве;

г) Успешно е приложен е т.нар. Jet-plating метод за високоскоростно отлагане на Ag-Co слоеве, при което е установена възможност за многократно повишаване на прилаганата плътност на катодния ток, респ. на скоростта на отлагане на сплавта (до 3 $\mu m/min$), от електролити с много ниска концентрация на металните йони.

Относно изследванията, свързани със сплавта Ag-Cd:

а) Чрез потенциодинамични, хроноамперометрични и кулонометрични изследвания на електроотлагането на кадмиеви, сребърни и сплавни сребърно-кадмиеви покрития от съответните им цианидни електролити, е регистриран и изучен осцилационния ход на получените зависимости/криви ($E-j$, $j-t$ и $E-t$) – ефект, който е установен по-рано за галваностатичен режим и от други автори. Приведените в дисертацията данни от проведените от автора поляризационни ($E-j$) изследвания с вертикално разположен и с дисков ротиращ електрод, както и XPS анализи, които доказват формирането на пасивен филм върху растящата Cd и Ag-Cd повърхност, обогатяват и допълват до сега съществуващите представи за влиянието върху осцилационните процеси на отделящия се водород, периодично променящата се

“работна” катодна повърхност и обедняването на прикатодния слой на метални йони. Направен е еднозначен извод, че осцилациите при отлагането на сплавното Ag-Cd покритие се доминират от осцилациите, обусловени от процесите, протичащи върху кадмиевата компонента на сплавта;

б) Установено е, че в потенциостатичен режим на отлагане на сплавта се образуват фазите: Ag, Ag₃Cd, AgCd, AgCd₃ и Cd, докато при галваностатичен режим фазите Ag₃Cd и AgCd₃ отсъстват, но се появява фазата Ag_{1.05} Cd_{3.95}.

в) Въз основа на установени подходящи съотношения на молните концентрации на солите на металите, включени при изготвянето на цианиден електролит за електроотлагане на сплавни покрития Ag-Cd, за първи път са наблюдавани периодични пространствено-времеви структури в тях, съдържащи повече от една фаза. Установено е, че пространствено-времевите структури се появяват в областите от потенциали, в които се наблюдават осцилационни ефекти на тока/потенциала. При високи стойности на потенциала (потенциостатичен режим, E>1,5V) те са изглеждат като доминираща структурно-морфологична характеристика, съдържаща само фазите Ag_{1.05}Cd_{3.95} и чистата Cd фаза, които имат висока степен на преимуществена ориентация по оста <101>;

Относно изследванията, свързани със сплавта Cd-Co:

а) Основавайки се на оскъдните в съществуващата литература данни за електролити и режими за електроотлагане на сплавни Cd-Co покрития, са оптимизирани молните съотношения на CdSO₄.8/3H₂O, CoSO₄.7H₂O и H₃BO₃ за приготвянето на подходящи състав на електролит и режим за получаването им с висок добив по ток;

б) Дефинирани са отделителните потенциали на Cd и Co при формиране на сплавното покритие, както и потенциалите на разтваряне на Cd и Co компоненти на сплавта. При охарактеризиране на анодното поведение на сплавта е регистриран добре изразен трети пик, разположен между пиковете на разтваряне на Cd и Co, който е свързан с анодното разтваряне на неизвестната (неустановена и във фазовата диаграма) фаза в получената сплав, която, съгласно проведените микросондови изследвания, е по-богата на Co и не може да бъде дефинирана като интерметално съединение (Cd₂₃Co₃), за каквото в литературата има данни.

Относно изследванията, свързани със сплавта In-Co:

а) Проведени са предварителни изследвания върху установяване на възможностите за електрохимично получаване на сплавни покрития In-Co от цитратни и тартаратни електролити. В тази връзка са анализирани съществуващите в литературата данни за образуващите се комплекси между йоните на двата метала и асемблирането на подходящи електролити. Въз основа на построените потенциодинамични поляризационни криви за три нецианидни състава на електролити са дефинирани зоните от потенциали, в които съотлагането на двата метала е възможно;

б) Охарактеризирано е влиянието на плътността на катодния ток (в т.ч. в Jet-lab режим) върху: химичния и фазовия състав (In, CoIn₃, Co) на получаваните покрития, и скоростта на отлагането им;

в) За първи път е установена появата на пространствено-времеви структури в несъдържаща сребро сплав - In-Co - които са характерни за случаите, когато сплавта съдържа високи концентрации на In в определени участъци на растящата сплавна повърхност.

4. Критични бележки и коментари

4. Критични бележки и коментари

I. Добрите ми впечатления от дисертационния труд биха били още по-пълни, ако в него не присъстваха множество неточни изрази и определения, които граничат с неприемлива (бих си позволил да я нарека жаргонна) форма за написан официален (дисертация или друг вид публикация) документ. Ще приведа няколко примера:

- "...Приготвяне на **чисти** електролити..."- стр.12; "...**осигуряване бистрота** на разтвора..." –стр.14; "...разтворът е **жълтеникав**..." – стр.18; "...**0,15 М In**..." (вместо 0,15 М In(NO₃)₃ – стр.20 (Фиг.4.5 и към практически всички останали фигури и в болшинството подобни текстове, напр. на стр.151 «...количеството от кобалта (който е 0,2 и 0,4 М)...»); "...**огромно** молно съотношение на комплексобразователя към **металния йон**..." стр.14; "...Приложеното магнитно поле не влияе **сериозно** на образуването и растежа на..." – стр.83; "...голямата разлика в **потенциалите** на двата метала..." (кои, по-точно, потенциали?) стр.88; "...Двата елемента са диспергирани и смесени в **цялото** покритие" – стр.117; "...покритие, отложено в отсъствие на **сребро**..." – стр.129, Фиг.6.8 и др.; "...сребърните йони **са сами** в разтвора..." – стр.131; "Среброто е по-положителния метал и **затова се отлага в началото на процеса**. С цел по-добро визуализиране на **случващите се осцилации**..." – стр.132; "...**осцилациите на сплавната система се дължат на природата на кадмиевите осцилации**..." – стр.133; «Необходимо е време, да бъде формирано **значително количество от този филм**, за да може активната повърхност да бъде блокирана. ... плътности на тока, **осигуряващи потенциали**..." – стр.148; "...съдържанието на **металните компоненти** е подбрано с така, **че по-благородния метал**, в случая - **кадмий (0,01 М и 0.02 М)** да е в много **по-малко количество от кобалта (който е 0,2 и 0,4 М)**..."- стр.151...(очевидно, става дума за концентрации на съответните метални соли); "**В зависимост от състава на сплавта и количеството Cd и Co в сплавта, неизвестната фаза може да преобладава в сплавта.**" – стр.158; "**Типично** стойностите на вътрешните напрежения за чист индий са много ниски" – стр.168; "...отлагане в **спокоен** електролит..." – стр.173; "Хетерогенните покрития се получават в случай на хаотично **или** подредено разпределение на двете фази." – стр.172 и др.

II. Считаю, че провеждането на анализ на промяната в порядъка на реакциите на редукция на Ag и In йони с повишаване на плътността на катодния ток би дал елегантното обяснение на експериментално установеното повишаване на концентрацията на In в сплавното покритие.

III. При охарактеризиране на механизма на електродните процеси, респ. комплексобразуващото действие на цианидния, хидроксидния и пирофосфатния йони, върху електроотлагането на сплавта Ag-Co, дисертантът, в качеството на доказателствени аргументи, се основава на:

1) Приемането, че "...много здравият комплекс на среброто ($K_{Ag(CN)_2}^{-1} = 8 \times 10^{-22}$) е частично отслабен/разрушен, поради високата концентрация на другия комплексобразувател..."(стр.92). Имат се предвид P₂O₇⁴⁻ йоните, чиято константа на неустойчивост, обаче, е с около 10 порядъка по-малка. В тази връзка възниква въпросът доколко такава конкуренция между пирофосфатния и цианидния комплексобразуватели е възможна и повишаването на температурата на електролита от 25 до 50°C е причината за това. При това трябва да се има предвид, че докато влиянието на темепературата (50°C) върху деполяризиращият ефект по отношение на редукцията на Ag(CN)₂¹⁻ йон в присъствие на P₂O₇⁴⁻ е ~160 mV, за кобалтово-пирофосфатния комплекс той също има място и е дори по-голям (Цитат 25, стр.94);

2) При отбелязаното по-горе приемане за "...образуване на нов, по-слаб смесен цианидно-пирофосфатен комплекс...), като друг аргумент в дисертацията се използват данните от кривите на разтваряне (Фиг.5.5. и 5.8.). На стр.94 (и 96) се дава следното обяснение: "В присъствие на свободни цианидни йони в пирофосфатния разтвор (Фиг.5.3., крива 2), пикът на разтваряне на среброто е изместен с повече от 250 mV в отрицателна посока и това е резултат от силния комплексообразуващ ефект на цианидните йони спрямо сребърните". Какво се има предвид с това твърдение? Как образуването на комплекс в електролита (което е вторичен процес) влияе на първичния (окисление на компонентите на сплавта), който е зависим единствено от приложения аноден потенциал, се свързва с изменението на стойността и мястото (потенциала) на пика на разтваряне на отложената сплав/нейните фази?

IV. На стр.84 е направен следното заключение: «Измерените стойности на електрическото контактно съпротивление на сплавните покрития намаляват с увеличаване плътността на тока, респ. на съдържанието на индий в сплавта. Това се дължи на понижената твърдост на покритието и **деформирането на повърхността на образеца при измерването**». Доколко меродавни в този случай са получените резултати и може ли да бъдат използвани като характеристика на получената сплав?

V. Бих си позволил и още една забележка/препоръка. Извършени са изследвания върху върху пет интересни и перспективни от техническа гледна точка двойни сплави. Подходът при това е бил екстензивен и е останал на ниво оптимизиране на моделни електролити, респ. режими. Получени са някои данни за свойствата на изследваните сплави. Липсват обаче изводи и препоръки за реалното им практическото получаване.

5. Лични впечатления от докторанта

Познавам доц.Ц.Доброволска от постъпването ѝ като редовен докторант в ИФХ-БАН.. Още тогава бях впечатлен от нейната активност, целеустременост, работоспособност и желанието ѝ за бързо навлизане и изява в проблематиката на електроотлагането на сребърни сплави. В този, вече близо 13 годишен период на упорита работа и докладванията ѝ пред специализирания Колоквиум по електрохимия и на други форуми, имах възможност да следя нейното възходящо развитие и да затвърждавам първоначалните си впечатления. Сега, четейки голямата ѝ докторска дисертация, се убедих още веднъж, че тя е един вече изграден, задълбочен, системно самообразоващ се и активно работещ научен работник, който се е справил успешно с овладяването на сложната и изискваща комплексни знания и експериментални техники област от електрохимичната наука. Несъмнено, нейното професионално развитие може да служи за пример на колегите от нейната и по-младата генерация учени в ИФХ.

6. Отношение към Автореферата

Авторефератът отразява вярно 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 отговаря на законовите и препоръчителните изисквания на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, респ. Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и научни звания на ИФХ-БАН – в случая - за придобиване на научната степен "ДОКТОР НА ХИМИЧЕСКИТЕ НАУКИ".

Като имам предвид всичко гореизложено и като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд и тяхната полезност за електрохимията на катодното отлагане на сплави, и постигнатото ниво на квалификация на дисертанта, с удоволствие препоръчвам на почитаемите членове на Научното жури да гласуват единодушно за присвояване на научната степен “ДОКТОР НА ХИМИЧЕСКИТЕ НАУКИ” по научното направление 4.2. Химически науки, Електрохимия на доц. д-р Цветина Венкова Доброволска.

26.08.2014 г, София

Рецензент -