

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научната
степен „доктор на химическите науки“

Автор на дисертационния труд: д-р инженер-химик **Цветина Венкова Доброволска**,
доцент в Института по физикохимия „Академик Ростислав Каишев“ при БАН.

Тема на дисертационния труд: „**Електрохимично получаване, структура и
свойства на двойни сплави от сребро, индий, кадмий и кобалт**“.

Рецензент: **Стефан Атанасов Армянов**, професор, дхн, асоцииран член на
Института по физикохимия „Академик Ростислав Каишев“ при БАН.

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата.

Доцент д-р Цветина Венкова Доброволска е родена през 1967 г. Средното си образование е получила в математическата гимназия “И. Димитрова”, г. Шумен през 1985 г. Първото си висше образование е завършила в Московския химико-технологичен институт ”Д. И. Менделеев” в Русия със специалност инженер-химик по технология на електрохимичните производства през 1991 г. След това е следвала във Факултета по счетоводство и контрол на Висшия финансов институт “Д. Ценов” в г. Свищов. Завършила го е през 1993 г. със специалност икономист-счетоводител.

От 1991 до 2001 г. е работила в г. Шумен. През 2002 г. постъпва като докторант в ИФХ, БАН. Защищава дисертация на тема: „Електроотлагане на сплав сребро-индий“ и получава научната и образователна степен „доктор“ през 2006 г. От 2006 г. е научен сътрудник, а от 2010 г. е доцент в същия институт. През 2012 г. е избрана за научен секретар на института, която длъжност изпълнява успешно досега. От 2014 г. е избрана за член на НС на ИФХ.

Специализирала е в Полша. Участвала е в договор с Юмикор Галванотехник, Германия на тема „Електроотлагане на сплави“ както и в проект по линия на БАН-ДФГ 2005-2011 г. Ръководи докторант.

2. Описание на представените материали

Дисертационният труд съдържа осем глави: увод, експериментална техника, а след това електроотлагане на сплавите, както следва: сребро-индий (76 стр., 68 фигури, 5 таблици и 64 цитирани източника), сребро-кобалт (31 стр., 28 фигури, 2 таблици, 33 източника), сребро-кадмий (30 стр., 27 фигури, 1 таблица, 25 източника), кадмий-кобалт (8 стр., 7 фигури, 1 таблица, 11 източника) и индий-кобалт (14 стр., 12 фигури, 1 таблица, 15 източника). В последната глава са представени приносите.

Дисертацията е основана на 18 работи в международни списания с импакт фактор (предимно електрохимични), 4 в български с импакт фактор, 5 в международни списания без импакт фактор и 3 в материали на международни конференции, както и на публикувана през 2010 г. глава от книга (24 стр.). В 17 от указаните статии д-р Доброволска е на първо място сред съавторите, в 13 на второ и в една на трето място. Това показва, че броят и качеството на публикациите отговарят на изискванията на правилника на ИФХ БАН за тази научна степен. От приложените документи се вижда, че общата публикационна активност на д-р Доброволска (с добавяне на статиите ѝ извън дисертацията) е още по-голяма.

От общо 55 забелязани цитата 53 се отнасят за работи, включени в дисертацията, т.е. прагът от изискванията за цитати е надминат.

3. Обща характеристика на дисертацията.

Електроотлагането на сребро намира приложение за декоративни и функционални цели, а, както е добре известно, във физикохимичните среди се използва за моделни изследвания на процесите на електрокристализацията. Галваничното получаване на покрития от някои от сплавите на среброто обаче е слабо изследвано главно поради трудности в отлагането им. Основната причина за това е голямата разлика в стандартните потенциали на съставляващите ги елементи. Водена от интереса към формирането на периодични пространствено-времеви структури, а също така и от нововъзникнали възможности за приложения, д-р Доброволска се е насочила към електрохимичното получаване, структурата и свойствата на сребро-индий, сребро-кобалт, сребро-кадмий, кадмий-кобалт, а също и на сплавта индий-кобалт.

Съвсем естествено най-напред ѝ се е наложило да се заеме с трудната задача за композиране на подходящи електролити за тяхното получаване, което заема голяма част от дисертацията. Изследвани са електродните процеси на отлагане на металите поотделно и заедно, влиянието на условията на електролиза върху състава и структурата на получените покрития. След това допълнителни усилия са били необходими, за да се стигне до наблюдаване на интересните необичайни структури. Явленията на самоорганизация (периодичните пространствено-времеви структури) заемат централно място в дисертацията. Изследването им е наложило съчетаването на няколко методики: рентгеноструктурен анализ, анодна линейна сканираща волтаперометрия, сканираща електронна микроскопия с енергийна дисперсия и рентгенов флуоресцентен анализ за състава. Макар и епизодично, но умело са използвани ядреният магнитен резонанс, рентгеновата фотоелектронна спектроскопия, атомно-силов микроскоп, диференциална сканираща калориметрия. Изучавани са и свойства на покритията. Измервани са микротвърдостта, износоустойчивостта, вътрешните напрежения, контактното електрично съпротивление, грапавостта и антифрикционните свойства на получаваните слоеве.

Благоприятно впечатление правят изводите в края на всяка глава, както и таблиците, в които съставът е представен както в г/дм^3 така и в мол/дм^3 .

4. Основни научни и научно-приложни приноси.

Показано е, че явленията на самоорганизация (появата на периодични пространствено-времеви структури) на повърхността на електрода са регистрирани при системите, във фазовата диаграма на които има интерметални съединения. Тези явления са наблюдавани при сребро-индий, а за пръв път при сребро-кадмий и индий-кобалт, като последната е система без сребро. За да се реализира тази възможност са композирани стабилни разтвори и са подбрани подходящи условия на отлагане (съотношение на компонентите, плътност на тока, разбъркване). Установени са условията за възпроизводимост на тези явления при електроотлагане на сребро–индий (фиг. 4.37). Трябва да се отбележи, че за да се стигне до най-подходящия състав на ваната за сплавта сребро-кобалт са изпитвани шест електролита (Таблица 5.2), а за индий-кобалт – седем разтвора (Таблица 8.2.).

Освен с рентгенови методи фазовият състав на електроотложените сребро-индиеви, сребро-кадмий и кадмий-кобалт сплавни покрития е охарактеризиран и чрез анодна линейна сканираща волтамперометрия. Това е ключов нов за нашия институт подход в изучаване на сплавообразуването. Използването на този метод изисква подбор на условия за неговото провеждане за всяка сплав. В настоящето изследване прилагането на метода на анодната сканираща линейна волтамперометрия в някои случаи е сравнено с рентгенова дифрактометрия и сканиращата микроскопия, което, съгласно литературните данни, не е правено от други за тези системи. Това дава възможност да се изяснят въпроси, свързани с установяването на фазите, от които са съставени отделните зони на периодичните пространствено-времеви структури.

Изследвана е ролята на конкретни интерметални фази за формирането на периодичните пространствено-времеви структури. За сребро-индий е предположено, че те се състоят от α -фазата (твърд разтвор на индия в среброто) и една от фазите с малко индиево съдържание, такива като Ag_4In или Ag_3In . За покритията сребро-кадмий е установено, че те са формирани от чист кадмий и много добре ориентирана фаза Cd_3Ag . За системата индий-кобалт се предполага ролята на In_3Co .

Показано е, че отлагането на сплавни сребърно-кадмиеви покрития при потенциали в областта на осцилациите на тока води до образуването на периодични пространствено-времеви структури. Резултатите от рентгеноструктурните изследвания на тези образци свидетелстват за съществуването на много силна текстура в направление $\langle 101 \rangle$ на две фази: $Ag_{1.05}Cd_{3.95}$ и кадмий.

Хомогенни и блестящи покрития сребро-кобалт, подходящи за изследване на физикомеханичните и електрични свойства на сплавта, се получават в цианидно-пирофосфатен електролит, модифициран с диамониев оксалат. Това става както при стационарни условия, така и в инсталация за високоскоростно отлагане. Установено е наличието на магнитно съпротивление (4%) в тънки гранулирани филми със съдържание на кобалт 20 т. %.

Най-общо в дисертацията преобладава установяването на нови факти, което е плод както на проведеното обширно изследване, така и на използването на съвременни методики.

5. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература.

Сухите числа за забелязаните цитати, представени в т. 2, не отразяват пълно интереса към описаните в дисертацията явления на самоорганизация в електроотложените сплави. Свидетел съм бил на вниманието, с което докладите на доцент Доброволска са били посрещани на международни форуми. Друг пример е появилата се през миналата година статия в *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 467-479(2013), в която е предложен модел за възникване на пространствено-времева организация в електроотложени сплави. Там са цитирани 10 от работите на Доброволска и, разбира се, още 7 други публикации на групата на проф. И. Кръстев.

6. Критични бележки и препоръки към дисертационния труд.

На стр. 68 е посочено, че ϵ -фазата In_4Ag_9 се появява около 1 час след отлагането на образца. На стр. 70 се казва, че се извършва „процес на фазова трансформация, в резултат на която се е появила ϵ -фазата.“ Това е In_4Ag_9 и действително на рентгенограмата от много неясната фиг. 4.57 се вижда, че тя се появява допълнително. За мене това е интересно явление, на което не е обърнато достатъчно внимание.

Твърди се, че в електроотложени покрития от сплав кадмий–кобалт с помощта на анодни поляризационни криви освен разтварянето на чист кобалт и чист кадмий е установено съществуването на неизвестна интерметална фаза, формирана на основата на кобалта (стр. 155-157). Значението на подобен резултат трябва да се оценява, като се има предвид, че за тази двойна система няма публикувана фазова диаграма (Н. Okamoto, Н. Baker (ed.), ASM Handbook, Vol. 3, ASM International, Materials Park, 1992; Диаграммы состояния двойных металлических систем, Справочник, том 1, под общей редакцией академика РАН Н.П. Лекишева, Москва, Машиностроение, 1996). Както е известно обаче, нови фази се доказват окончателно с рентгеноструктурни изследвания и аргументите за пренебрегването им, изложени на стр. 157, за мене са неприемливи. Още повече, че както беше вече отбелязано, освен нея има само чист кобалт и чист кадмий.

След като е намерен начин някои от фигурите със спиралите да са цветни, струва ми се, че анодните поляризационни криви на фиг. 4.53 и дифрактограмите на фиг. 4.57, съдържащи важни за обсъждането резултати, също трябваше да бъдат цветни.

За съжаление, въпреки интересните резултати в дисертацията се забелязват елементи на прибързаност. Ще спомена само някои от тях. На стр. 36 се казва: „Тези структури се появяват след определено изтощаване на електролитите, чийто начален състав е показан на фиг. 4.22.“ Обаче в подфигурния текст на фиг. 4.22 пък е посочено, че съставът е в Таблица 3.1а. В крайна сметка се оказва, че такава таблица няма. Добре е, че в подфигурните текстове на следващите фигури съставите на ваните са указани. На стр. 72 алфа фазата е указана като чисто сребро, а съгласно фазовата диаграма (Фиг. 4.42) и казаното на стр. 54 е твърд разтвор на негова основа. Има пропуснати букви, сгрешени думи, понятието „магнитна плътност“ (стр. 160) за мене е странно.

Авторефератът, макар и с текст заимстван от дисертацията, има своя относителна самостоятелност, логика на изложението и е необходимо да притежава цялостност. Не е допустимо там да има указани и понякога даже коментирани фигури, които се намират само в дисертацията. (фиг. 4.54 на стр.12, фиг. 4.42 на стр. 15, фиг. 5.27 на стр. 22, фиг. 6.28 на стр. 29, фиг. 7.4.b на стр. 31, фиг. 7.6.a и фиг. 7.6.b на стр. 32, фиг. 8.1 и фиг. 8.2 на стр. 35.).

Подробното разглеждане на електрохимичните изследвания понякога има фрагментарен характер, като се губи общата линия. Тежестта пада върху феноменологичното описание. Приносите не са представени по най-подходящия начин.

Вероятната причина за всичко това е, че може би дисертантката не се е отдалечила достатъчно от емоциите, свързани с преодоляването на редицата експериментални трудности. Така, образно казано, вниманието е било насочено към дърветата и тя не е могла да се отдалечи достатъчно, за да види гората като цяло, дисертацията да придобие по-строен вид и да се стигне до повече обобщения.

Наличието на указаните пропуски и спорни моменти не могат да променят общото благоприятно впечатление от дисертацията. Посочването им обаче е неотменна част при дискусия на една докторска дисертация.

7. Лични впечатления на рецензента за кандидата.

Познавам лично госпожа доцент д-р Цветина Доброволска и съм впечатлен от увлечението ѝ в научната дейност и от предаността ѝ към работата, на която се е

посветила. Свидетел съм и на развитието на изследванията, представени в дисертацията, голямата част от които са изпълнени от нея лично.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дисертацията и автореферата е изложено обемно и системно изследване, като са получени оригинални и ценни резултати. Те са публикувани в международни списания и са докладвани на международни форуми в повечето случаи от самата докторантка. Изводите, справката и авторефератът правилно отразяват научно-изследователските постижения на дисертантката.

Всичко гореизложено ми позволява да препоръчам на уважаемото жури да гласува положително за присъждане на научната степен „доктор на химическите науки“ на госпожа д-р инженер-химик Цветина Венкова Доброволска, в направление 4.2. Химически науки Електрохимия (вкл. химични източници на ток).

София, 19 август 2014 г.

Рецензент:

(професор дхн С. А. Армянов)