

## РЕЦЕНЗИЯ

за дисертационен труд на **Николай Божидаров Йорданов** на тема „**Анализ и характеризирание на проводящи застъкляващи системи с електрохимични методи**” за придобиване на образователната и научна степен „доктор” в професионално направление: 4.2 “Химически науки” (физикохимия) от члена на научното жури: **професор дхн Стефан Атанасов Армянов.**

Аморфните материали обхващат широк клас от неорганични и органични вещества с важно приложение в съвременните техника и бит. Аморфното състояние на веществата се характеризира преди всичко с липсата на далечен порядък, присъщ на кристалните структури. Така например, разглеждайки атомната подредба в една от разновидностите на аморфните материали - метални стъкла, напоследък се говори за „short-to-medium range order“. Останалите определения като „втвърдена преохладена течност“, свързани с вискозитета или други свойства имат допълнителен характер и отразяват историческото развитие на знанието за стъкловидното състояние. Предмет на особен научен и практичен интерес са процесите на застъкляване и девитрификация. Определянето на термодинамичните характеристики на аморфните материали заема съществено място в тяхното характеризирание.

Николай Йорданов е роден в края на 1977 г. През 2000 г., след завършване на Факултета по органични технологии на ХТМУ, София е придобил специалност магистър „инженер-химик“. От 2001 до 2004 г. е бил асистент в катедрата по атмосферна химия на Института по физикохимия и теоретична химия при Университета на Дуйсбург - Есен, Германия. Занимавал се е с изследвания на хигроскопичните отношения и свойства на електролитни единични аерозолни микроапки. Прилагал е лазерно - оптична левитационна техника и Раман спектроскопия. Ръководил е упражнения и практически занятия със студенти.

Дисертацията е написана на 82 страници и съдържа 7 таблици и 44 фигури. Цитирани са 49 литературни източници. По идея на консултанта на дисертанта, акад. Иван Гуцов, в дисертацията се цели определяне на важните термодинамични функции на проводящи стъклообразуващи материали въз основа на измерена потенциална разлика на електрохимичната система кристал / стъкло. Разгледани са три случая: експлозивен антимон, стъкловиден въглерод и електроотложени аморфни Ni-P слоеве.

При експлозивния антимон дисертантът се спира на два ключови момента. Първият е определяне на замразената ентропия,  $\Delta S_g$ . Използва се определената от Cohen, Strengers (1905) и посочена от Steinwehr, A. Schulze (1930) стойност от 0.018 В на електрохимичната клетка  $[(+)\text{Sb}_{\text{крист.}}|\text{SbCl}_3|\text{Sb}_{\text{експлозивен}}(-)]$ . Ако пренебрегнем възможните особености, влияещи по принцип на подобно електрохимично измерване и приемем тази стойност за меродавна, следва да се използва уравнение (2) от дисертацията, в което е включена замразената ентропия  $\Delta S_g$ :

$$\Delta E_{g/cr} = \Delta G_g / zF = -(\Delta H_g - T \Delta S_g) / zF$$

Замествайки:  $\Delta H_g = 9934 \text{ kJ/mol}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $z = 3$  и  $F = 96485 \text{ C/mol}$ , ще получим  $50.8 \text{ kJ/mol}$ . В дисертацията обаче е дадена друга стойност за  $\Delta S_g$ , а именно  $60.2 \text{ kJ/mol}$ . Тя е посочена и в работата в съавторство с двамата консултанти и на Фиг. 13 в дисертацията, както на същата фигура в публикацията. Очаквайки разяснения по този въпрос, бих искал да отбележа, че  $50.8 \text{ kJ/mol}$  е по-близо до очакваното значение на инварианта на стъклообразуване  $\Delta S_g / \Delta S_m \approx 1/3$  (уравнение (11)) отколкото  $60.2 \text{ kJ/mol}$ .

Другият интересен и оригинален момент е представянето на кинетиката на застъкляването на Фиг. 14. От диаграмата на Фиг. 2 са взети граничните стойности на плътностите на тока ( $i$ ) на прехода към експлозивния антимон за съответните състави и температури на системата експлозивен Sb / неексплозивен Sb. Тъй като движещата сила при съответните температура и състав (wt. %  $\text{SbCl}_3$  в  $\text{SbCl}_3/\text{HCl}$ ) е плътността на тока, то е логично да се търси активиращата енергия на процеса в координати  $\log i - 1/T$ .

Тук обаче са уместни две уточняващи забележки. Първата е, че горепосочената обосновка не е изложена достатъчно ясно в текста на дисертацията. Освен това сравнението с кинетиката на застъкляване по Бартенев следва да се даде на отделна графика, тъй като там координатите са  $\log q - 1/T$ , където  $q$  е скоростта на охлаждане. Ясно е, че размерностите на двете величини  $q$  и  $i$  са различни. Независимо от забележките следва да се подчертае, че подобна съпоставка се прави за пръв път и по този начин се илюстрира общността на закономерностите при процесите на застъкляване и девитрификация. Надявам се, че при представянето на дисертацията пред научното жури тези забележки ще бъдат отчетени.

Най-впечатляваща е частта от дисертацията, свързана със стъкловидния въглерод. Най-напред в литературния обзор е представена подробно статията на Das и Nuske (1975) за експериментално определяне на конфигурационата свободна енергия на прехода графит - стъкловиден въглерод. Правилно е отбелязано, че изхождайки от термодинамични свойства, стъкловидният въглерод трябва да се



разглежда като широк клас от материали. Много важно е също така, че стойността на замразената енталпия,  $\Delta H_g$ , се определя от протичащи релаксационни процеси в стъкловидните електроди, докато изменението на замразената ентропия,  $\Delta S_g$ , се дължи на безпорядък на атомно равнище, сравнен с подредена кристална структура на сравнителния електрод - графит. Трябва да се допълни към дисертацията обаче, че това е установено в резултат на проведените в работата рентгенови изследвания и подчертава значението на структурата за отнасянията на аморфните материали, за което стана дума в началото на рецензията.

В дисертацията е проведен числен анализ на термодинамичните свойства на различни кристални и аморфни модификации въглерод. Най-напред чрез линейно екстраполиране на енталпите на топене  $\Delta H_m(T)$  на елементите от четвърта група по метода на Менделеев е определена тази на въглерода при 4300 K – 110 kJ/mol. Използвайки тази стойност, е конструиран ходът на основните термодинамични свойства енталпия, ентропия и свободна енергия с температурата или иначе казано, построява се Нернстова диаграма в безразмерни координати. Въз основа на представите на Гуцов и Шмелцер е изобразен ходът на термодинамичните параметри и на неравновесните фази, формирани при застъкляване. Така Нернстовата диаграма става цялостна. Приемам това като принос на дисертацията.

Използвайки опита на Das и Nuske (1975), в дисертацията е представено конструирането на галванична клетка за характеризиране на различни кристални и аморфни модификации въглерод чрез електрохимично изгаряне. Това е едно съществено постижение на дисертанта. Изправността на конфигурацията е проверена чрез установяване на нулева потенциална разлика между два еднакви графитови електрода. Клетката е приложена за определяне на потенциалната разлика между графитов електрод и стъкловиден електрод.

На фиг. 21 е представена зависимостта между измерената от дисертанта ЕДС на единадесет модификации на въглерода по отношение на графита и данни за енталпия на изгаряне в калориметър. Мисля, че е редно такива данни да бъдат представени и в табличен вид с ясно обозначение не само на стойностите, но и на източниците за всяко значение. Още повече, че това е един от приносите на дисертацията.

За електрохимично получаване на аморфни сплави от системата Ni-P са използвани два разтвора. Единият представлява Уотсов електролит, към който е добавен хипофосфит. Отложени са аморфни слоеве с подевтктичен състав. Изследвани са транзienti при галваностатично отлагане и чрез рентгенови дифрактограми е доказано аморфното състояние на покритията. Построена е

зависимост на съдържанието на фосфор, определено чрез рентгенова енергийна дисперсия, от плътността на тока. Ясно изразената тенденция за намаляване на съдържанието на фосфора с плътността на тока не е сравнена с наличните в литературата данни и не е съпоставена с представите за съотлагането на фосфора в този случай. Очаквам да бъдат внесени допълнителни разяснения по този въпрос.

Въз основа на данните получени с DTA е извършен кинетичен анализ на процеса на девитрификация (Фиг. 31). Читателят следва да се досети сам, че под  $q$  тук се има предвид скоростта на нагриване. Освен това полученото значение за енергията на активация (196.8 kJ/mol) не е съпоставено с наличните литературни данни, получени например с DSC. На стр. 76 в изводите е казано: „Кинетичният анализ на температурата на застъкляване,  $T_g$ , дава стойност на активираща енергия на застъкляване, която е в очаквания интервал.“ Първо, в анализа на Фиг. 31 всъщност е определена активираща енергия на девитрификация. Второ, както вече стана дума, не е указан никъде този „очакван интервал.“

За получаване на аморфни покрития с по-високо съдържание на фосфор е използван втори сулфатен разтвор с добавени ацетатни и цитратни йони. Доколкото ми е известно, за електроотложени покрития от втория разтвор досега няма съобщения в литературата. Получени са покрития в по-широк интервал от плътности на тока (от 10 до 80 mA/cm<sup>2</sup>), снети са транзенти, направени са електронно-микроскопски снимки и рентгенови дифракционни изследвания. Установено е, че определеното чрез рентгенова енергийна дисперсия съдържание на фосфора остава постоянно в рамките 21-26 ат. % (надевтектичен състав), независимо от плътността на тока. Този факт също е оставен без коментар.

В края на дисертацията са направени две интересни съпоставки на потенциодинамични корозионни криви. Установено е пълно съвпадение на такива криви на аморфни Ni-P слоеве с еднакъв състав, получени електрохимично от дисертанта и чрез бързо закаляване по данни от литературата. Показано е, че вследствие на девитрификацията при 400°C корозионният потенциал на електроотложените Ni-P покрития се променя от 360 на 308 mV, а корозионният ток от  $4.2 \times 10^{-6}$  на  $6.4 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>.

Приведен е списък от 4 работи върху темата на дисертацията. Приемам, че само две от тях, публикувани в *Journal of Non-Crystalline Solids* през 2012 г. и 2013 г., са в органична връзка с дисертацията. Следва да се отбележи обаче, че обемът на втората статия е 17 страници и обхваща теоретичната обосновка и резултатите за експлозивния антимон и въглерода. Всъщност това са три отделни статии, съединени в една. Досега първата работа е цитирана 3 пъти, а втората веднъж. Освен тези две

публикации г-н Йорданов е съавтор в още девет. В приложение 2 на дисертацията има списък на 11 научни форума, на които следва да са докладвани резултатите от дисертацията. Тъй като не са посочени нито заглавия, нито автори ми е трудно да взема отношение по този списък.

Дотук в рецензията бяха изложени съответни забележки. Има и някои дребни неточности, на които няма да се спирам. Общото впечатление е, като че ли дисертацията е писана повече за ползване от самия ѝ автор, отколкото за читатели. Както вече указах, новите и съществени моменти не са достатъчно открити и подчертани. Това важи с особена сила за автореферата. Той е прекалено кратък и няма достатъчно самостоятелен характер, както се изисква. Така например означенията на Фиг. 7 даже не са дешифрирани. И една забележка за правописа: частиците за сравнителна и превъзходна степен „по“ и „най“ се пишат полуслято със следващото прилагателно или наречие, т. е. разделени само с малко тире.

Имам отделни лични впечатления от г-н Йорданов. Той е възпитан и културен. Мисля обаче, че не е достатъчно инициативен, активен и задълбочен. Бих му препоръчал настоятелно да се интересува повече от новостите в областта, в която работи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертацията на докторанта Николай Йорданов представлява интересно изследване. Резултатите са представени в 2 публикации и са докладвани на национални и международни форуми у нас и в Германия. Поставените цели са постигнати и налице са приноси. Общият брой на публикациите, в които е съавтор, е единадесет. От казаното е ясно, че са удовлетворени изискванията за придобиване на образователната и научна степен “доктор”.

Всичко това ми дава основание да препоръчам уважаемото Научно жури да гласува „ЗА” присъждане на образователната и научна степен “доктор” в професионално направление: 4.2 “Химически науки” (физикохимия) на Николай Божидаров Йорданов.

13.09.2017 г.

Рецензент:

(

Професор д-р Стефан Армянов