

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационния труд на **Светла Ленинова Нинева**, редовен докторант при Института по физикохимия “Акад. Р. Каишев”, БАН представен за получаване на образователната и научна степен „доктор” по специалност 01.05.14 „Електрохимия” (вкл. Химически източници на ток)

Рецензент: проф. дхн Асен Ангелов Гиргинов

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата

Светла Нинева, като редовен докторант при ИФХ, БАН е представила всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

Биографични данни

Светла Нинева е родена на 24.08.1975 г. в гр. София. Придобила е две магистърски квалификации в СУ „Св. Климент Охридски”: Магистър по биология и химия (2001 г.) и Магистър по стопанско управление (2007 г.). От 2008 г. е редовен докторант в Института по физикохимия на БАН - секция ЕЛХИМ.

Специализации

Светла Нинева е била неколккратно на краткосрочни специализации в Германия (Юмикор Галванотехник), Полша (Университет за наука и технологии, Краков). Освен това е участвала в школа по електрохимично инженерство (Университет на Кастиля Ла Манча, Испания) и в курс по „Микро и нано отлагане” (Атина, Гърция).

Експертна дейност:

Тя е участвала в изпълнението на международен проект, била е рецензент на научни статии представени за публикуване в *Journal of Physical Chemistry*, а също и член на Докторантския съвет към БАН.

Учебна дейност

Освен научно-изследователската си работа, Нинева има педагогическа дейност – изнесени лекции пред студенти от ХТМУ по време на учебно-производствена практика.

2. Описание на представените материали

Тематика на дисертационния труд

Дисертационният труд на Светла Нинева е посветен на изследвания върху електрохимичното отлагане, структурата и свойствата на покрития от сребро-кобалт.

Необходимо е да се отбележи, че поставените за изследване в дисертационния труд задачи са както много важни, така и много актуални.

Те са важни, защото в последните години към покритията от сплави на сребро се наблюдава все по-нарастващ интерес. При отлагането на тези покрития се намалява разходът на сребро, като в същото време почти не се

променят основните ценни свойства на среброто, свързани с неговата отлична електро и топлопроводност. От друга страна, тези покрития показват редица нови характеристики и интересни свойства.

Те са актуални, защото сплавните покрития сребро-кобалт са намерили и ще намират важни приложения в областта на електрониката и изчислителната техника. Тези приложения са свързани главно с техните електрични, магнитни и механични свойства.

Дисертационният труд се отнася до един важен раздел на електрохимията – формирането на функционални сребърно-кобалтови покрития. Изучаването на механизмът на тяхното формиране и изграждане има съществено значение за изясняването на тяхната структура, фазов състав и свойства.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд на Нинева е написан на 115 страници, съдържа 58 фигури, цитирани са 145 литературни източници. Дисертацията се състои от шест глави, включващи литературен обзор, цели и задачи на изследванията, експериментални методи, експериментални резултати, изводи и основни приноси. След краткото въведение в дисертацията е представен обстоен литературен обзор (глава № 1). На негова основа са дефинирани целите и задачите на дисертационния труд (глава № 2). В глава № 3 е описана използваната експериментална техника (електроди, електролити, апаратура, методи на изследване) и експерименталните процедури. В глава № 4 са изложени получените резултати, техния анализ и тълкуване. Направените изводи и заключения са представени в глава № 5 на дисертационния труд. В края на дисертацията са представени основните приноси (глава № 6), както и цитираната литература.

Като цяло, дисертационният труд е оформен много добре, като е написан логично на добър и ясен научен език.

Научни публикации и доклади, върху които е изградена дисертацията

Дисертационният труд на г-ца Нинева се основава на 4 публикации, една от които е отпечатана в специализираното международно научно списание (*J. Appl. Electrochem.*), три публикувани в *Bulg. Chem. Comm.* Част от резултатите представени в дисертационния труд са били докладвани и отпечатани в пълен текст (2 броя) на международни конгреси – *Nanoscale Phenomena and Structures NPS'08*, София, България (2008 г.) и “*Engineering, Materials and Management in the Processing Industry*”, Яхорина, Босна и Херцеговина (2009 г.).

Осведоменост на дисертанта

Проведените изследвания са планирани на основата на един обстоен и задълбочен литературен обзор. В него са систематизирани известните в литературата данни за електрохимичното получаване на сребърни, кобалтови покрития, както и на бинерни състави от тези два метала. Предвид задачите на дисертационния труд главно внимание е обърнато на сплавните покрития от сребро-кобалт. Систематизирани са сведенията за използваните електролити, условията на електролиза и някои свойства на тези покрития. Представеният литературен обзор показва ясно, че докторантката е запозната много добре със

съвременното състояние на проблема. На основа на този обзор строго са ограничени и ясно мотивирани задачите на дисертацията: подбор на подходящ електролит за получаване на сплавни покрития сребро-кобалт, изследване влиянието на приложения потенциал и състава на електролита върху електродните процеси на отлагане и разтваряне на среброто и кобалта по отделно и съвместно, влияние на условията на процеса върху върху състава и морфологията на сплавните покрития, както и определянето на някои техни свойства.

Последователност в провеждане на изследванията

При детайлното запознаване с дисертационния труд ясно се вижда логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите. Тази последователност може да се представи накратко както следва:

- Обоснован подбор на компонентите и тяхното съотношение в различните модификации на цианидно-пирофосфатния електролит.
- Изясняване на вероятните взаимодействия в използваните електролити, като са охарактеризирани комплексите от които се отлагат покритията както по отделно за среброто и кобалта, така и тези в електролита от който се формират сплавните покрития.
- Изучаване влиянието на компонентите върху електродните процеси при отлагането на сребро и кобалт, самостоятелно и съвместно от т.нар. «сплавен електролит». Детайлно изследване на влиянието на концентрацията на модифициращата добавка от диамониев оксалат върху електрохимичните процеси (скоростта на отлагане) и свойствата на получаваните покрития от сребро-кобалт.
- Изследван е химичния и фазов състав, както и структурата на получаваните покрития в зависимост от условията на формиране.
- На получаваните покрития са определени редица физико-механични свойства (вътрешни напрежения, микротвърдост, микрограпавост, износоустойчивост, сили на осъществяване на контакт щифт-букса) и физико-електрични (контактно електрично съпротивление и магнитосъпротивление).
- Проведени са експерименти по високоскоростно отлагане на тези покрития.

Експериментална методика и достоверност на резултатите

Изключително впечатление прави, че при проведените изследвания са използвани многобройни експериментални методи и съвременна апаратура. Електродните процеси на отлагането и разтварянето на металите е изучено с класическите електрохимични методи (циклична волтаметрия и линейна поляризация). Получаваните сплавни покрития са изследвани чрез модерни методи като инфрачервена спектроскопия, ядрено-магнитен резонанс, рентгенова дифракция, рентгенов микроанализ, рентгенов флуоресцентен анализ. За характеризиране на физикомеханичните свойства на покритията (вътрешни напрежения, микротвърдост, грапавост, износоустойчивост) са използвани специфични методи и оборудване. Снети са и някои електрични характеристики на покритията (контактно съпротивление, магнитосъпротивление).

3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата

Основни резултати от проведените изследвания

Показано е, че компактни покрития от електрохимично отложена сплав сребро-кобалт могат да бъдат получени от цианидно-пирофосфатен електролит. Двата метала са диспергирани и смесени в обема на цялото покритие. Направено е предположение, че електроотлагането на сплавта се осъществява от цианидно-пирофосфатни комплекси на среброто и пирофосфатно-хидроксидни комплекси на кобалта.

Определени са формите на съществуване на елементите в цианидно-пирофосфатен електролит използван за електрохимичното отлагане на сплавните покрития.

Установено е, че с повишаване на плътността на тока се повишава съдържанието на кобалт в покритията, като при това намалява размера на кристалитите на двата метала.

Модифицирането на цианидно-пирофосфатния електролит с добавяне на диамониев оксалат значително разширява диапазона от използваните плътности на тока и подобрява качеството на покритията. В зависимост от условията могат да бъдат получавани покрития със съдържание на кобалт в широки граници. В този електролит могат да бъдат формирани покрития както в стационарни условия, така и в инсталации за високоскоростно отлагане.

При подбор на оптимална температурата и хидродинамични условия, е възможно да се формират качествени покрития в сравнително широк диапазон от плътности на тока в инсталациите за високоскоростно отлагане.

В галваностатичен режим в модифицирания цианидно-пирофосфатен електролит могат да бъдат получени гранулирани тънки сребърно-кобалтови филми с 4% магнитосъпротивление.

Намерено е, че вътрешните напрежения в покритията нарастват с повишаване плътността на тока, респективно с увеличаване на съдържанието на кобалт в покритието. Микротвърдостта, износоустойчивостта и електрическото съпротивление, на сплавните покрития зависят линейно от съдържанието на кобалт.

Проведените изследвания показват възможности за отлагане на сплавни покрития сребро-кобалт и от тиосулфатно-тартаратен електролит. За това свидетелстват получените сведения както за електродните процеси, така и за морфологията на отложените покрития.

Основни научни и научно-приложни приноси

Анализът на получените резултати представени в дисертационния труд показва, че като цяло те са целенасочени и обхващат изследванията в областта на подбора на подходящи електролити, теоретичните аспекти на формирането, свойствата и евентуалното приложение на покритията от сплав сребро-кобалт. Основните приноси в дисертационния труд могат да бъдат обобщени:

1. Изучено е влиянието на състава на електролита върху електродните процеси при отлагането на сребро и кобалт, самостоятелно и съвместно.

2. Установено е, че в присъствие на пирофосфатни йони при редукцията на среброто съществува деполяризация, която вероятно се дължи на формирането на различен по състав смесен цианидно-пирофосфатен комплекс. При кобалта най-вероятно отлагането се осъществява от модифициран пирофосфатно-хидроксиден комплекс

2. Чрез термодинамичен йон-асоциативен модел са определени формите на съществуване на елементите в цианидно-пирофосфатен електролит в който се извършва електрохимичното отлагане на сплавните сребро-кобалт покрития. Методът се основава на представите за термодинамично равновесие на комплексните и прости йони в разтвора.

3. Предложена е модификация на цианидно-пирофосфатния електролит за отлагане на сплавни покрития сребро-кобалт, чрез добавка на различни количества от диамониев оксалат. В тези модифицирани електролити е възможно значително да се разшири диапазона от плътности на тока, като се постигне по-висока скорост на отлагане на покритието. С тази добавка се подобрява значително външния вид на покритията (гладкост, хомогенност). Така получените функционални покрития могат да намерят директно практическо приложение.

4. Чрез наличието на два ефекта е дадено едно вероятно обяснение за модифициращия ефект на диамониевия оксалат: единият ефект е свързан със специфичната адсорбция, която влияе върху размера на образуваните кристали. Вторият ефект се свързва с буферното действие на тази сол върху свойствата на фазовата граница електрод/електролит.

6. Установена е възможността за отлагане на сплавни покрития със високо съдържание на кобалт. При това е намерено силно влияние на съотложения кобалт върху някои основни свойства на сплавните покрития: вътрешни напрежения, контактно съпротивление, микрограпавост, микротвърдост, износоустойчивост и сили при контакта „щифт-букса”.

7. Получените в галваностатичен режим тънки сребърно-кобалтови филми (при 20 тегл.%, съдържание на кобалт) показват интересни стойности на магнитно съпротивление.

5. Показано е, че модифицираният цианидно-пирофосфатен електролит може успешно да бъде прилаган в инсталациите за високоскоростно отлагане.

Научно-изследователска дейност на Нинева има и определена практическа насоченост. Проведените изследвания и получените покрития могат да се окажат от първостепенен интерес при получаването на материали за електрониката и за потенциални биомедицински приложения.

4. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

Известно е, че в един дисертационен труд не може да бъде даден отговор на всички въпроси. В този смисъл към рецензирания труд имам две забележки:

1. Малко информация е представена за катодните материали върху които се отлагат сплавните покрития. Известно е, че природата на катодния материал, както и предварителната обработка на електродната повърхност също влияе върху процесите на отлагане.

2. За да се проследи влиянието на добавката на амониев оксалат върху микротвърдостта, микрограпавостта и износоустойчивостта на сплавното покритие добре би било да бъдат представени данни за тези величини и за покритията получени в същият електролит но без тази добавка.

5. Лични впечатления на рецензента за кандидата.

За съжаление, нямам лични впечатления от Светла Нинева. Запознаването ми, обаче с представените материали ме убеждава, че тя е добър и ерудиран изследовател, с широк спектър от интереси и висока компетентност в областта на електрохимичните технологии. Дисертационният труд представя Нинева като изграден млад изследовател със задълбочени познания в областта на получаването, охарактеризирането на структурата и свойствата на функционалните покрития от електроотложени сребро-кобалтови сплави. Много добро впечатление прави и обстоятелството, че г-ца Нинева има определена визия за по-нататъшната си изследователска работа, свързана както с отлагане на сплавта сребро-кобалт от други електролити, а така и с отлагането на тройни сплави на сребро (сребро-кобалт-никел и сребро-мед-кобалт), представляващи определен интерес за практиката.

За нейното научно развитие важна роля е изиграла съвместната работа с проф. Иван Кръстев (научен ръководител) и доц. Цветина Доброволска, които са утвърдени учени в изследваната област. С дисертационния си труд Нинева показва, че е способна успешно да решава задачи в тази важна и приложна област на електрохимията.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторефератът на дисертацията е направен съгласно изискванията, като вярно отразява получените в дисертационния труд резултати и неговите приноси.

Включените в дисертационния труд резултати по своя обем, качество и значимост на проведените изследвания напълно отговарят на високите изисквания на Правилника на ИФХ "Акад. Р.Кайшев" към БАН за придобиване на научни степени.

Ето защо, си позволявам да препоръчам на Почитаемото научно жури да предложи на Научния съвет на ИФХ да присъди на **Светла Ленинова Нинева** образователната и научна степен „доктор” по специалност 01.05.14 „Електрохимия” (вкл. Химически източници на ток).

София
27.12.2011

Рецензент: