

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен „доктор“ по специалност 01.05.14 – Електрохимия (вкл. химически източници на тока)

Автор на дисертационния труд: **Светла Ленинова Нинева**, редовен докторант в ИФХ БАН.

Тема на дисертационния труд: „**Електрохимично отлагане, структура и свойства на покрития от сплав сребро-кобалт**“.

Рецензент: професор, дхн **Стефан Атанасов Армянов**, специалност 01.05.14 – Електрохимия (вкл. химически източници на тока)

Г-ца Нинева е завършила Биологическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ (СУ) със специалност магистър по химия и биология през 2000 г. До края на 2006 г. е работила като търговски представител и мениджър. През 2007 г. е придобила квалификация магистър по стопанско управление от Стопанския факултет на СУ. Тя е постъпила в ИФХ БАН през януари 2007 г. и отначало е работила като химик. От август 2008 г. е редовен докторант. Специализирала е в Германия, участвала е в лятна школа по електрохимично инженерство в Испания. По време на учебно-производствена практика на студенти от ХТМУ София е изнасяла лекции с практически демонстрации по електрохимия в продължение на няколко години. Участвала е в изпълнението на договори с наша и чужда фирма. От казаното по-горе става ясно, че докторантката е проявила значителна научно-изследователска активност, в допълнение към задължителната докторантска програма за обучение, като е завършила работата си в отредения ѝ тригодишен срок, което е един много положителен резултат.

Изследването на различните аспекти на електроотлагането на среброто и неговите сплави се провежда успешно в ИФХ БАН от групата на професор Иван Кръстев вече в продължение на много години. Както е известно, досега са получени както много полезни, така и неочаквано интересни резултати. На пръв поглед рецензираната дисертация е само по-нататъшно развитие на тази тематика. Бих искал да отбележа обаче съществените предизвикателства, пред които се е изправила докторантката. Най-напред от гледна точка на металознанието, това е практическата взаимна неразтворимост на двата компонента в двойната система сребро-кобалт. В електрохимичен аспект това е съществената разлика в равновесните електродни потенциали 0.799 V (Ag) и -0.277 V (Co) . И най-накрая следва да се отбележи и невъзможността да се приготвят стабилни електролити с висока концентрация на металните йони в тях.

Тези обстоятелства обясняват сравнително слабото изследване на електроотлагането на покрития от сребро-кобалт досега. Напоследък интересът към тях в известна степен нарасна заради възможността да се изготвят материали с така нареченото гигантско магнитосъпротивление. Те се отличават с периодична структура: обогатената на кобалт фаза е под формата на гранули, разположени в матрица от сребро или слоеве, обогатени с единия от двата метала. В различните случаи ефектът е най-висок при съдържание на кобалта от 20 до 30 ат. %.

Дисертационният труд съдържа 115 страници и 58 фигури. Цитирани са 145 литературни източника. Литературният обзор е развит на 22 страници и е посветен главно на условията за получаване на покрития от сребро, кобалт и сребро-кобалт. В концентриран вид са представени получените досега резултати за използваните бани и за някои свойства на получените от тях слоеве. Ясно са формулирани и целите на дисертацията (с. 26).

Въз основа на проведения анализ на използваните в литературата разтвори за отлагане на покрития от сребро-кобалт са избрани пирофосфатните електролити и с тях са проведени основните изследванията в дисертацията. Посочени са и мотивите за това (с. 34). Както личи и от литературния обзор, като цяло процесите при съвместното отлагане на сребро и кобалта са сложни и досега много от страните им остават неизяснени. До голяма степен това съждение може да бъде отнесено и към избраните за изследване в дисертацията електролити. Всичко това заедно с предизвикателствата, посочени по-горе прави задачата на докторантката трудна, но тя се е справила много добре. В този контекст бих искал да отбележа следните резултати, получени в дисертацията:

Изяснена е причината за появата на раздвояване на втория пик в анодната област. Това става, защото разтварящото се сребро, когато е в малки количества, се свързва с освободения по време на редукцията в катодния период цианид (с. 46).

Проведените с ЯМР изследвания дават основание да се предположи, че електроотлагането на сребро вероятно се осъществява от смесен цианидно-пирофосфатен комплекс (с. 50). Това е причината и за деполяризацията на този електроден процес в присъствие на кобалт (с. 56). Направеният анализ дава основание да се предполага, че кобалтовите йони намаляват силата на връзките между сребро и цианидните лиганди и това води до образуването на нов смесен цианидно-пирофосфатен комплекс на сребро (с. 57).

От проведените експерименти се налага предположението, че отлагането на кобалта вероятно се осъществява от смесени хидрооксо-фосфатен комплекси (с.53-55).

Добавянето на диамониев оксалат към пирофосфатните електролити води най-напред до частично предотвратяване на алкализирането близо до границата електрод-електролит. За това свидетелства изчезването на кислорода от покритията при ЕДС анализите, който по-рано се е откривал в слоевете, отложени от пирофосфатните електролити без диамониев оксалат (с.73). Освен това наличието на диамониев оксалат подобрява външния вид на покритията и разширява диапазона на плътности на тока за получаване на хомогенни на външен вид покрития (с. 78). От пирофосфатни електролити, съдържащи диамониев оксалат (електролит 3), са приготвени и слоевете, чиито свойства са изследвани. От рентгеновите дифрактограми на тези слоеве личи, че с нарастването на съдържанието на кобалта при 50 % изчезват рентгеновите пикове на среброто и се появява хало. За съжаление за тези покритията от електролит 3 не са показани и напречни шлифове. Това би било особено интересно особено за покритията, за които е измерено 4% магнитно съпротивление, което само по себе си е един добър резултат.

Резултатите, изложени в дисертацията, са публикувани в 3 работи в *Bulgarian Chemical Communications* и една в *Journal of Applied Electrochemistry*, която е под печат. И двете списания са с импакт фактор. Изискването, залегнало в новоприетия правилник на ИФХ БАН, за „чуждестранни списания с импакт фактор” следва да се прецизира, защото има редица чуждестранни списания с по-нисък импакт фактор в сравнение с национални, издавани на английски език.

Заедно с общото много добро впечатление от дисертационния труд бих искал да отбележа и някои пропуски и недостатъци. Прието е концентрацията на разтворите да се изразява преди всичко в мол/л и след това в г/л. Както в първоначалния вариант на автореферата, така и в дисертацията липсва списък на публикациите, обхващащи материала ѝ. Не навсякъде е указано какви са процентите: тегловни или атомни – например на Фиг. 41с и Фиг. 41d. Поради мащаба и качеството на Фиг. 50 читателят не би могъл да приеме показаното там като илюстрация на съжденията, изложени на с. 94.

Всички експериментални резултати в дисертацията са получени извънредно добросъвестно. Има обаче съществена разлика не само в обема на електрохимичната част и на тази за свойствата на покритията, но и в анализа на получените резултати. Така например няма задоволително обяснение, защо с нарастването на съдържанието на кобалта

се увеличават напреженията на опън (с. 84). Промените на контактното електросъпротивление в покритията се обяснява с неясното понятие „повърхностна хетерогенност”. В този аспект е интересно да се съпоставят данните за покрития, получени от електролит 3, показани на Фиг. 43 и Фиг. 46. С нарастване на съдържанието на кобалт контактното съпротивление нараства (Фиг. 43), а микрограпавостта намалява (Фиг. 46). Бих попитал също така: има ли връзка между микротвърдостта (Фиг. 45) и силите на осъществяване на контакт щифт-букса (Фиг. 44).

От общуването ми с г-ца С. Нинева съм останал с впечатление, че тя се отнася много сериозно и задълбочено към изследователската работа. Освен това тя е твърде контактен човек и не случайно е работила успешно в редица изследователски групи (включително и международни) и е била член на докторантския съвет към БАН.

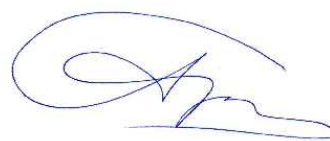
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертацията, представена от редовен докторант г-ца С. Нинева представлява обемно и интересно изследване в трудна област, която досега не е била предмет на много проучвания. Резултатите са представени в четири статии в списания с импакт фактор. Поставените цели са постигнати и налице са несъмнени приноси. Те отговарят напълно на изискванията за придобиване на образователната и научна степен “доктор” по специалност 01.05.14. Електрохимия (вкл. химически източници на тока).

Всичко това ми дава основание да препоръчам с удоволствие на уважаемото Научно жури да гласува ЗА присъждане на образователната и научна степен “**доктор**” по специалност **01.05.14. Електрохимия (вкл. химически източници на тока)** на **Светла Л. Нинева** от секция “Електрохимично отлагане и разтваряне на метали и сплави” на Института по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев” БАН.

7.12.2011 г.

Рецензент:



Професор дхн Стефан Армянов