

СТАНОВИЩЕ

относно защита на дисертационния труд: **“Хетерогенни структури в нетрадиционни боратни стъкла”**

за придобиване на образователната и научна степен **“Доктор”**

по научна специалност: **5.10 Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)**

с кандидат: **инж. Даря Младенова Илиева**

изготвил становището: **доц. д-р Ивайло Боянов Гугов**

Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем

Оценяваната дисертация разглежда фазовото разслояване в дву-, три- и многокомпонентни боратни стъкла съдържащи оксиди на преходни метали като Mo, Cu, W, Mn, Co и Fe както и други оксиди-стъклообразуватели като TeO_2 , GeO_2 и V_2O_5 . Част от изследваните материали могат да намерят приложение за изработването на сензори, катализатори, електроди за литиеви батерии и др., което ги прави интересни от практическа гледна точка. Поради сложния им състав фазовото разслояване в изследваните материали се влияе от редица кристалохимични, физикохимични и кинетични фактори. Поради това тези материали са интересни при проверката на валидността на съществуващите теоретични модели и хипотези за фазовото разслояване в стъкла.

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Литературният обзор е направен на основата на 182 цитирани литературни източника, а при интерпретирането на резултатите от експерименталната част са цитирани още 160 публикации. Цитирането е направено коректно, компетентно и изчерпателно. В него личи както труда на докторанта инж. Даря Илиева, така и дългогодишния опит и традиции в изследването на фазовото разслояване на стъкла на нейните научни ръководители. Литературният обзор завършва с обобщения и изводи, които са използвани при формулирането на целите на дисертацията.

В експерименталната част на дисертацията подробно и систематично е изследвано фазовото разслояване в системи от вида $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{M}_n\text{O}_m$, където металният йон M е Cu(II), W(VI), Mn(II), Co(II) и Fe(III). Този избор се определя от интересните електрични, оптични и каталитични свойства на молибдатните стъкла. Ролята на B_2O_3 в случая е да намали склонността към кристализация и температурата на топене на стъклата, а ролята на третия оксид – да разшири областите на стъклообразуване и да

модифицира свойствата на получените стъклообразни, кристални и стъкло-кристални материали.

При бавно охлаждане на стопилките с участието на оксиди на двувалентни преходни метали (Cu, Mn и Co) са открити области на стъклообразуване в състави близки до съответния метаборат и с относително ниско съдържание на MoO (под 10 – 20 mol%).

С помощта на коректно изпълнена и интерпретирана ИЧ спектроскопия докторантката е изследвала близкия порядък в стъклата. Единствено в системата с участието на MnO е наблюдаван характерния за класическите боратни стъкла преход на бора от КЧ 3 в КЧ 4 (преход от BO_3 триъгълници към BO_4 тетраедри), поради което и наблюдаваната област на стъклообразуване в системата $B_2O_3 - MoO - MnO$ е най-широка.

При бързо охлаждане на стопилката (ролкова техника) в системите с участието на CuO и MnO са открити области на стъклообразуване при състави с голямо съдържание на MoO и с относително ниско съдържание на B_2O_3 . По този начин е разширена гамата на познатите състави молибдатни стъкла.

Във всички изследвани системи от вида $B_2O_3 - MoO - M_nO_m$ са наблюдавани широки области на фазово разслояване, което правилно е представено като следствие от широката област на метастабилна ликвация в бинарната система $B_2O_3 - MoO$. Особено широки са областите на фазово разслояване в системите с участие на CuO и CoO обяснено с наличието на области на явна ликвация в бинарните системи $B_2O_3 - CuO$ и $B_2O_3 - CoO$.

Интересен и актуален резултат е установената с помощта на РФА кристализация в част от изследваните състави на оксиди от вида $CuMoO_4$, $CoMoO_4$ и $MnMoO_4$, които са потенциално приложими като аноден материал на литиеви батерии.

На основата на XPS и ИЧ спектроскопски изследвания е направено предположението за липса на химични връзки от вида $B - O - Mo$ и $B - O - Cu$ в изследваните стъкла от системата $B_2O_3 - MoO - CuO$. Това е разгледано като основна кристалохимична предпоставка за наблюдаваната висока склонност към фазово разслояване в системата. Предположено е, че ликвацията в останалите системи също е свързана на кристалохимично ниво с липсата на връзки от вида $B - O - M$.

В дисертацията са получени и адекватно интерпретирани голям брой електронно-микроскопски (TEM и SEM) микрографии. Според мен най-интересни са изображенията на разслоени стъкла от системите $B_2O_3 - MoO - MnO$ и $B_2O_3 - MoO -$

CuO, в които се наблюдават ликвационни капки оградени с дифузионен слой. Както правилно е отбелязано в дисертацията, образуването на ликвационни структури със сложна морфология се дължи на съвместното влияние на кристалохимични, термодинамични и кинетични фактори.

Втората, по-малка по обем част от експерименталния раздел на дисертацията е посветена на TEM и SEM изследването на стъкла, съдържащи три стъклообразувателя $B_2O_3 - TeO_2 - GeO_2$ или $V_2O_5 - TeO_2 - GeO_2$ и оксид на преходен метал. Един от интересните резултати в тази част на дисертацията е получен при изследване на ликвацията на състава $50TeO_2.40GeO_2.10B_2O_3$. С TEM е наблюдавана ликвация от смесен тип: ликвационни капки, получени чрез метастабилно разслояване, разположени в разслоена матрица с взаимопроникващи фази (Фигура 44в). Интересна е и TEM снимката на разслоено стъкло със състав $24,2TeO_2 - 47,6GeO_2 - 20,2B_2O_3 - 8CoO$ (Фигура 46в), илюстрираща вторичното метастабилно фазово разслояване вътре в предварително образувала се ликвационна капка. TEM микрографиите на стъкла от системата $50TeO_2 - 50GeO_2$ (Фигура 57) са добра илюстрация на тезата на Haller, че взаимопроникващи структури могат да се получат не само при спинодална ликвация, а и в процеса на нарастване и Оствалдово зреене на ликвационните капки (виж W. Vogel, Glaschemie, Springer, 1992, S. 125).

Експерименталната част на дисертацията завършва с параграф озаглавен „Обща дискусия“. В него е представена Фигура 61, даваща информация за различните структурни, физикохимични, кинетични и технологични фактори, влияещи върху фазовото разслояване в стъклата. Правилно е подчертано, че въздействията на тези фактори върху фазовото разслояване трябва да се разглеждат не по отделно а в тяхната взаимна връзка и влияние.

Като цяло дисертацията на инж. Даря Илиева представлява завършен научен труд обобщаващ и правилно интерпретиращ много голям по обем експериментален материал в актуална област от материалознанието. Дисертацията има съществени научни приноси с потенциал за развитие в приложна насока.

Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Съдържанието на автореферата напълно съответства на текста на дисертацията.

Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд:

В дисертацията са включени 4 публикации от които една в специализирано списание с импакт фактор и три отпечатани в пълен текст доклади на конференции с редактор.

Забелязан е един цитат на тези публикации от чужд автор. По този начин изискванията на чл 11(4) от Правилника на ХТМУ (ППНСЗАД) са изпълнени.

Лични впечатления на рецензента за кандидата.

Познавам инж. Даря Илиева от работата ѝ по дисертацията, от докладите ѝ на научни конференции и на семинари на катедра Физика, от работата ѝ в ЦНИЛ на ХТМУ, както и от предоставената ми за оценка дисертация. Мнението ми е, че в процеса на своята докторантура инж. Даря Илиева се е изградила като компетентен учен, способен да формулира и решава научни проблеми.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вземайки предвид научните качества на докторанта и на представения ми за оценка дисертационен труд давам положителна оценка на дисертацията и препоръчвам на инж. Даря Младенова Илиева да бъде присъдена образователно – научната степен „Доктор”.

Дата: 24 Април 2012 г.

Рецензент:



/доц. д-р Ивайло Гугов/