

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за академичната длъжност "ПРОФЕСОР" по научна специалност 4.2. Химически науки (Физикохимия) за нуждите на Химикотехнологичен и металургичен университет, София, с единствен кандидат доц. д-р инж. Мария Стефанова Мачкова от същия университет

Рецензент: проф. дхн инж. Веселин Василев Димитров-Химикотехнологичен и металургичен университет, София

На редовно обявения от Химикотехнологичен и металургичен университет, София конкурс за професор по научна специалност 4.2. Химически науки (Физикохимия) (ДВ бр. 102/21.12.2012 г.) се е явила като единствен кандидат доц. д-р инж. Мария Стефанова Мачкова.

Доц. Мачкова е завършила висшето си образование през 1975 г. и се е дипломирала като инженер-химик, катедра „Технология на силикатите“ във Висшия химикотехнологичен институт-София. През 1985 г. в същия институт, под ръководството на проф. дхн Савин Иконописов, е защитила дисертация за степента „доктор“ (кандидат на химическите науки), на тема: „Ефективност и пробивни явления при образуване на анодни филми“. Била е главен асистент към катедра „Физикохимия“ при Химикотехнологичен и металургичен университет, София, а през 2001 г. и е присъдено научното звание „доцент“. Доц. Мачкова има специализация в Италия, а именно в Университета на гр. Палермо през 1990 г. Била е гост-лектор по ERAZMUS програми в университетите на Патра, Гърция, Калабрия, Италия и Виго, Испания.

Кандидатът представя общ списък, който съдържа: 6 заглавия в специализирани списания и един автореферат, включени в нейната дисертация за получаване на научната степен „ДОКТОР“, 18 научни труда, 1 авторско свидетелство и 1 колективно учебно пособие „Практикум по физикохимия и колоидна химия“, включени в конкурса за получаване на научното звание „ДОЦЕНТ“ и 54 научни труда, 1 глава с монографичен характер от книга озаглавена „Renewable Energy Systems: Theory. Innovations and Intelligent Applications“ и един учебник по „Колоидна химия“ в съавторство с проф. А. Гиргинов. Последните общо 55 заглавия са публикувани в периода 2001-2013 г. и участвуват за първи път в конкурс, в случая за придобиване на академичната длъжност „ПРОФЕСОР“. Именно те ще бъдат обект на анализ в настоящата

рецензия. От тях 27 са публикувани в специализирани научни списания повечето с импакт-фактор, като Corrosion Science (3.734), Journal of Sol-Gel Science and Technology (1.546), Materials Chemistry and Physics (0.778), Solid State Phenomena (0.687) и др. и 27 са доклади пълен текст включени в сборници с редактор и издател. За трудове А-22 и А-23 е отбелязано, че са приети в списания, но не е приложен документ от съответното списание. Тези общо 2 труда не са обект на рецензиране.

Преди обаче да бъде рецензирана научно-изследователската активност на доц. Мачкова е необходимо да се разгледа нейната педагогическа дейност, тъй като тя е много важен елемент при конкурс за избор на професор. Материалите, които ми са предоставени говорят, че тази дейност е изключително богата и разнообразна. За периода 2001 до 2013 г. доц. Мачкова е разработила лекционни курсове, чете лекции и е автор или съавтор на учебни програми по следните 4 дисциплини "Физикохимия" I и II част (бакалаври), „Колоидна химия" (бакалаври), „Дисперсни системи" (магистри) и „Нанохимия" (докторанти). Хорариумът на тези курсове далеч превишава изискванията за обявяване на конкурс за хабилитиран преподавател в областта на конкурса. Под ръководството на доц. Мачкова успешно е защитил 1 докторант, а други двама разработват дисертациите си. Била е консултант на още двама успешно защитили докторанти. Тя е била ръководител и съръководител на 4 чуждестранни дипломанта, също успешно защитили. Дипломните работи са в тясна връзка със сключения договор в областта на преподаването и обучението ERAZMUS Contract (2008-2015), на който доц. Мачкова е локален координатор. Също към преподавателската дейност на доц. Мачкова е и участието и в написването на учебник "Колоидна химия". Това е една чудесна книга, отнасяща се до методи за получаване, свойства, строеж и приложение на колоидните системи, която може да се ползува не само от студенти, но и от широк кръг специалисти.

Основните научни интереси на кандидата са твърде разнообразни и най-общо казано те са в областта на електрохимични изследвания на материали и тънки филми, синтез, фазообразуване, физикохимични свойства и охарактеризиране на микроструктурата на специални керамични и наноразмерни материали. По-конкретно трудовете представени за участие в конкурса могат да се групират в следните направления:

1. Анодни оксидни филми върху алуминий

Основните приноси в тази група трудове се свеждат до:

- Установено е, че чрез вариране на дебелината на Al_2O_3 -матрица, на нейната пористост, както и електролита на реанодиране е възможно да бъдат получени комплекси анодни оксидни филми с контролирани характеристики;
- Доказано е, че комплексните анодни оксидни филми се характеризират с повишени антикорозионни и изолационни свойства, което е обяснено с по-голямата дебелина на бариерния подслой.

2. Защита на метали и сплави от корозия

Основните приноси в тази група трудове се свеждат до:

- Доказано е, че най-подходяща предварителна обработка преди защита от корозия за алуминиевата сплав AA2024 е механичното полиране, осигуряващо най-добра топология на повърхността;
- Изучено е влиянието на степента на окисление на цериеви йони, както и влиянието на анионната съставна част на цериевите соли $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ за инхибиторната ефективност при корозията на алуминиевата сплав AA2024;
- Установено е, че инхибиторното действие на цериевите соли $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ зависи от тяхната концентрация, като при високи концентрации те действуват като ускорители на корозията;
- Изучено е влиянието на pH на средата, като е установено, че при $\text{pH} \leq 3.5$ не се наблюдава ефект от страна на двете соли, докато при високи стойности на pH, корозията е локална и двете соли проявяват инхибиторно действие;
- С методите на импедансното моделиране е изяснена по-голямата инхибиторна ефективност на Ce(III) йоните, дължаща се на по-високото съпротивление и по-малкия капацитет на оксидните филми формирани в разтвори на $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$;
- Проведени са системни изследвания върху инхибиторната ефективност на различни Ce(III) -соли: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и CeCl_3 . Установено е, че по своята инхибиторна ефективност по отношение на

корозията на сплавта AA2024 солите се подреждат така: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ CeCl_3 ;

3. Специални керамични материали

Приносите в тази серия публикации аз ги разглеждам в три насоки:

3.1. Синтез на специални керамични материали с потенциално приложение предимно като елементи на ТОГК (твърдооксидни горивни клетки)

- Посредством нитрат-цитратен метод са синтезирани серия слоисти перовскити със състави $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Pr}_{2-x}\text{NiO}_{4-\delta}$, LaSrFeO_4 и $\text{LaSr}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, които са потенциални кандидати за използване като катодни материали в ТОГК;
- За първи път, посредством метода криохимично сушене са получени $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ керамични материали, подходящи за приложение като електролити в среднотемпературни горивни клетки;
- В системата $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ са синтезирани керамични материали чрез класически ТФС. Установено е, че керамичен материал със състав $3\text{CeO}_2\cdot\text{La}_2\text{O}_3$ е подходящ за аноден материал в ТОГК.

3.2. Структурни изследвания на специални керамични материали

- Извършени са прецизни структурни изследвания с неутронна дифракция с високо разрешение на фазите LaSrFeO_4 и $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, като са определени пространствена група на симетрия, параметри на елементарната клетка и координати на атомите в пространството;
- С помощта на Мьосбауерова спектроскопия е потвърдено равномерното разпределение на Fe^{3+} и Fe^{4+} йони на (2a) и (4e) кристалографски позиции в структурата на $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$.
- Изследвана е кислородната нестехиометрия в $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ фази с високо-температурна неутронна дифракция, както и изменението на параметрите на клетката с температурата. Доказано е, че в работния температурен интервал на катодни материали за ТОГК фазите запазват своята стабилност;
- Доказана е с ЕПР тетрагонална деформация на CuO_6 октаедрите в структурата на $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ с увеличаване на отношението Ni/Cu ;
- Извършени са прецизни изчисления на електронната зонна структура на фазата LaSrFeO_4 , доказващи нейната полупроводникова природа, със забранена зона от порядъка на 2.5 eV.

3.3. Свойства на специални керамични материали, подходящи за използване в ТОГК

- Определени са важни експлоатационни свойства в т. ч. термична стабилност, химична съвместимост, електропроводимост и импедансни характеристики на синтезирани керамични материали с потенциална възможност за приложение в ТОГК;
- От подбрани състави са изработени планарни-ТОГК и са проведени експлоатационни изследвания относно процесите на стареене на клетката, в зависимост от водното съдържание на горивото, като е доказано, че материалите на анода и катода са основни фактори за експлоатационните характеристики и процеса на стареене на клетката.

4. Наноматериали и тънки филми

Основните приноси в тази група трудове се свеждат до:

- Изучено е влиянието на хибридни покрития от наноразмерен Al_2O_3 с включени в него наноразмерни частици от инхибитора CeCl_3 . Доказано е контролираното освобождаване на инхибитора от „наноконтейнерите“ от Al_2O_3 , като по този начин се удължава експлоатационният период на слоевете;
- Получени са финодисперсни перовскитови прахове ($\sim 1\mu\text{m}$) в системите La-Sr-Co-O , La-Sr-Mn-O , La-Sr-Cr-Mn-O и La-Sr-Fe-Co-O чрез ултразвукова спрей-пиролиза;
- Посредством зол-гелен метод са синтезирани тънки филми със състав $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{8.5}$ за нанасяне върху керамични мембрани;
- Посредством зол-гелен синтез са получени TiO_2 и SiO_2 тънки филми дотирани с различни модифициращи добавки (бисмутов ацетат, ванадиев пентадионат и натриев бутоксид) с възможно приложение като сензори за влага. Установено е, че чувствителността на сензорите нараства при добавки от ванадиев пентадионат и натриев бутоксид;
- Изследвано е влиянието на Ce(III) и Ce(IV) дотиращи добавки върху сензорните характеристики на тънки филми от TiO_2 и SiO_2 . Установено е, че филми дотирани с Ce(III) -амониев нитрат са с най-добра повърхност и сензорни характеристики.

Трябва да се отбележи, че трудове А-1, А-3, А-7, А-20, А-28, Б-3, Б-7, Б-8, Б-9, Б-10, Б-15, Б-21, Б-25 и Б-26 представляват изчерпателни обзори относно

състоянието на проблемите свързани с горивните клетки, други алтернативни енергийни източници и наноразмерните материали, анализ на патентите в световен мащаб в областта на съставите на материалите, методите за производство и ефективност при експлоатация на клетки и стекове. Както вече отбелязах труд А-28 (глава от книга) е и с монографичен характер. Тези обзори безспорно са изиграли положителна роля, както за научната общност, така и за авторите при избора на целите на изследванията.

Трябва да се отбележи също, че в своите изследвания доц. Мачкова използва редица съвременни методи за анализ на синтезираните материали като рентгенова и неутронна дифракция, Мьосбауерова спектроскопия, фотоелектронна спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс, сканираща електронна микроскопия, което я представя като един съвременен изследовател, познаващ възможностите на отделните методи.

Основните приноси в представените публикации са научни и научно-приложни. Те са свързани с установяване на нови факти, както и с разширяване и задълбочаване на знанията на вече съществуващи и дискутирани в научната общност проблеми. Особено богата и разнообразна е дейността на доц. Мачкова, свързана с разработването на договори и международни научно-изследователски проекти. За периода 2001-2013 г. тя е била ръководител или член на колектива на общо 14 научно-изследователски задачи.

Много важна и безпристрастна оценка за стойността на работите на кандидата и за приносите в тях е отзвукът, който те са намерили в трудовете на други автори. Според представените материали в литературата са намерени 150 цитата. Цитирани са 18 от трудовете. Най-цитирана (46 пъти) е работа No2 от общия списък, отнасяща се до пробивни явления при формиране на анодни филми. След нея с 23 цитата е работа No15 от общия списък, посветена на повърхностни отнасяния на лантанидни перовскити. Втора индикация за професионалния интерес към разработките на доц. Мачкова представлява и участието и в редица наши и чуждестранни специализирани научни форуми (37 на брой). Всичко това показва, че научните разработки на доц. Мачкова са обект на внимание от колегиалната научна общност.

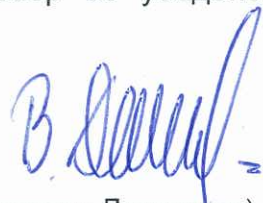
Конкретни критични забележки, които да поставят под съмнение основните резултати на кандидата нямам. Бих препоръчал само в бъдещата нейна изследователска работа да се постарее да хвърли светлина и върху

колебателната структура на перовскитните материали. Комбинацията от ИЧ-спектрално изследване и Раманово спектрално изследване на един и същи образец би дал интересни резултати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Запознаването ми с трудовете и преподавателската дейност на доц. д-р инж. Мария Мачкова ме убеди, че тя е напълно подходящ кандидат за избор по обявения конкурс. Тя е уважаван директор на Департамента по химични науки и ръководител на катедра „Физикохимия“. Активен член е на ректорския съвет. Тя отговаря на всички изисквания посочени в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ. Нейната научна и преподавателска дейност я представя като един търсещ, целенасочен и утвърден съвременен учен. Проведените от нея изследвания са добре формулирани и коректно изпълнени, резултатите в публикациите са получени със съвременни методи, а тълкуването им е прецизно и компетентно. Тя притежава всички качества да бъде избрана за професор по научна специалност 4.2. Химически науки (Физикохимия). Този избор аз убедено препоръчвам на Уважаемото жури.

София, 17 април 2013 г.

РЕЦЕНЗЕНТ: 
(проф. дхн инж. Веселин Димитров)