

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за: заемане на академичната длъжност “ПРОФЕСОР” по научната специалност 4.2. Химически науки (Физикохимия), обявен за нуждите на ХТМУ - София в ДВ, бр.102/21.12.2012 г, с единствен кандидат доц. д-р инж.Мария Стефанова Мачкова

Рецензент: Професор, дхн инж. Димитър Спасов Стойчев – ИФХ-БАН

Ще започна с кратка творческа биография на кандидата. Г-жа Мачкова е родена през 1949 г в гр. София. Завършва висшето си образование във ВХТИ – София със специалност “Технология на силикатите” през 1975 г. През 1976 г провежда следдипломна специализация в областта на “Технология и свойства на тънки диелектрични филми” в същия ВУЗ. В научната йерархия последователно преминава през длъжностите на асистент и гл. асистент в кат.Физикохимия на ХТИ-София. През 1986 г защитава кандидатска дисертация, а от средата на 2001 г е избрана за доцент в кат. Физикохимия на ХТМУ.

1.Трудове и дейности, с които кандидатът участва в конкурса. Доц. М. Мачкова се представя на конкурса с научна продукция, включваща 44 научни публикации в списания с ИФ и специализирани списания, 1 Глава в монографичен сборник, Автореферат на дисертация за присъждане на научната степен “Кандидат на науките” (“Доктор”), 1 Авт.свидетелство,1 Учебно пособие “Практикум по физикохимия и колоидна химия” и 1 Учебник “Колоидна химия”. В приложените документи за участие в конкурса са дадени и списъци на участията на кандидата с доклади в национални и международни научни форуми (33 доклада в пълен текст в сборници с редактор и издател) както и на участия в изследователски проекти. Доц. М. Мачкова е представила също така подробни списъци на документи, свързани с учебната й дейност – учебни програми за лекционни курсове, работа със студенти, дипломанти и докторанти.

Отбелязаните по-горе количествени показатели, съгласно представената справка, са класифицирани хронологично от кандидата както следва:

А) за получаване на научната степен “кандидат на науките “ (доктор) през 1985 г – **5 труда**, отпечатани в реномирани списания **с ИФ**, **1 публикация** в списание **без ИФ** и **Автореферат на дисертацията** на тема “Ефективност и пробивни явления при образуване на анодни филми”.

Б) за участие в конкурса за получаване на научното звание “Доцент” (2001 г) – **10 научни труда**, отпечатани в списания **с ИФ**, **1** – в специализирано международно списание (No21), за която липсват библиографски данни, **6** – отпечатани **в сборници от международни конференции** с редактор и издател, **1 Авторско свидетелство** и **1 Учебно пособие** (“Практикум по физикохимия и колоидна химия”).

В) за участие в настоящия конкурс за академичната длъжност “Професор” по Физикохимия – **1 Глава от монографичен сборник**, приета за печат от Nova Science Publishers, **13 труда** в специализирани списания **с ИФ**, **2** – в специализирани списания **без ИФ** , **10 публикации** в органа на ХТМУ - **J.Univ.Chem.Technol.**, **27 доклада** в пълен текст, изнесени **пред** национални и международни **конференции**.

Сумирани, общо представените материали за участие в конкурса може да бъдат подредени по следния начин:

- 28 труда в списания с ИФ (Electrochim. Acta, Surface Technology, Appl.Surf.Sci., Corrosion Science, Mat.Chem.Phys. и др.);

- 1 Глава от книга, приета за печат от Nova Science Publishers;
- 16 публикации в специализирани български и чужди списания без ИФ
- 1 патент, защитен в българското патентно ведомство;
- Автореферат на защитена кандидатска (PhD) дисертация;
- 33 доклада в пълен текст в сборници от национални и международни конференции с редактор и издател.

Практически всички представени трудове и активи на доц. д-р М.Мачкова попадат в тематиката на обявения конкурс.

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

Научно-изследователската дейност на доц. д-р М.Мачкова е разностранна и покрива широк спектър от тематични направления, които в хронологичен ред съвпадат с развитието и разширяването на научните ѝ интереси.

Тематично тя може да се групира, както е направено и от кандидатката в авторската ѝ справка, в четири основни направления, а именно:

- формиране на анодни оксидни филми върху алуминий и тяхното ре-анодирание в електролити неразтварящи оксидния филм, при което порите му може да бъдат запълнени и да се формират т.нар. “комплексни” филми, които се характеризират с повишена дебелина на бариерния подслоя (Трудове А-2 и А-4);
- защита от корозия на алуминиеви сплави и меки стомани, в частност установяването на адекватна корозионна защита на съществуващите в сплавите микрохетерогенни структури, обуславящи протичането на повърхността им на локална корозия, вследствие образуването и действието на микрогальванични елементи в областите на различните металургични фази и/или дефекти, в т.ч. нарушения на нативния оксиден филм на повърхността им (Трудове А-9, А-13 до А-19, А-21, А-26, Б-14, Б-23, Б-24);
- системен, текущ анализ на литературата за развитието и нивото на разработка на различни керамични материали (приложими като катод, електролит, анод, интерконектори и свързващи компоненти) за нуждите на производството на твърдооксидни горивни елементи (А-3, А-7, А-20, А-28); обсъждане на актуални резултати относно спрей-пиролизното получаване на високодисперсно перовскити (А-5, Б-1, Б-5, Б-17 и Б-18) и зол-гелния синтез на лантано-стронциево-кобалто-феритови перовскити, приложими като O^{2-} проводими мембранни материали (А-6, А-11, Б-12); отчитането на влиянието на атомно разпределение на La и Sr в кристалната структура с тетрагонална симетрия, респ. синтезирането на нови състави с различно дотиране със Sr в $Nd_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ кристални фази (А-25); структурното и електрохимично охарактеризиране на изучаваните перовскити, респ. стабилността и процесите им на стареене в горивната клетка (А-12); охарактеризирането на високотемпературната корозионна устойчивост, в т.ч. моделирането на процесите на изпарение на хрома и блокирането на активните центрове на редукция на кислорода в катодното пространство (А-8,9) на интерконекторите, когато те са изработени от хромсъдържащи стомани, с цел термодинамична оценка и прогнозиране на кинетиката на окисление и деградация на стековете в

твърдооксидните горивни клетки; прилагането на методи за квантово-механично и локално структурно моделиране на електронната плътност по определена ос на кристалната решетка и атомното подреждане и дефектност в получаваните и изследвани перовскитни материали.

- Наноматериали и тънки слоеве с иновативно приложение. В това направление доц.Мачкова и съ-авторите ѝ основно са се занимавали с много полезния системен анализ и описание на световните и европейски инициативи за състоянието и стратегиите за развитието и нивото на разработка на наноматериали и тяхното приложение. От представените за участие в конкурса в това направление 7 статии (А-1, А-14, А-16, А-24, А-26-28) и 9 доклада (Б-1,4,7,10,14,20,25-27), в 2 статии (А-26 и А-27) и в 7 доклада пред конференции се съдържат и елементи на собствени изследвания и резултати.

Доц.М.Мачкова е била изпълнител и/или ръководител в научни колективи, изпълнили(ащи) 14 договора по 5-та и 6-та Рамкови програми с ЕС, с НФНИ при МОНМ, на двустранна международна или вътрешна основа, както и на вътрешноведомствени и свързани с НОП “Развитие на човешките ресурси”, въз основа на които в ХТМУ са постъпили значителни финансови средства.

3. Педагогическа дейност

И тази дейност на кандидата е активна и заслужава много висока оценка. От доц. М.Мачкова са разработени учебни програми за студентите на Факултета по химични технологии на ХТМУ по дисциплините: Физикохимия ч.І и ч.ІІ за образователно-квалификационната степен “Бакалавър”; дисциплината “Колоидна химия”, за образователно-квалификационната степен “Бакалавър” за специалността “Биотехнологии”; дисциплината “Дисперсни системи” за образователно-квалификационната степен “Магистър” за всички специалности (фундаментална дисциплина, избран блок); дисциплината “Нанохимия” за свободно избираема широкопрофилна дисциплина за образователна и научна степен “Доктор”.

Доц. Мачкова е била ръководител на една успешно защитена докторска дисертация на докторант от Египет, а в момента е научен ръководител на още двама редовни докторанти. Консултант е на двама вече защитили докторската си дисертация специалисти и други двама редовни докторанти. Била е научен ръководител на 5 дипломанти от Испания (в рамките на проект “Erasmus”), които успешно са защитили дипломните си работи за придобиване на образователната и квалификационна степен “Магистър” в Катедра “Физикохимия” на ХТМУ през последните три години, както и на двама студенти (учебно-производствен стаж и кръжочник) от ХТМУ. Както бе отбелязано по-горе, доц. Мачкова е съ-автор и на две учебни пособия - “Практикум по физикохимия и колоидна химия” и учебник “Колоидна химия”.

Много благоприятно впечатление правят и високите оценки, дадени от студенти на доц. Мачкова в анонимни анкети (приложени към документите за участие в конкурса), за преподавателските ѝ умения и подготовка по широк спектър от критерии.

4. Основни научни и научно-приложни приноси на кандидата.

Приносите на кандидата биха могли да се обединят тематично по изтъкнатите по-горе четири направления както следва:

4.1. Формиране на анодни оксидни филми върху алуминий

- установено е, че при ре-анодиране на анодни оксидни филми върху Al в неразтварящ оксидния филм електролит, порите им може да бъдат запълнени, при което се формират т.нар. "комплексни" филми, характеризиращи се с удебелен бариерен подслой. При това е показано, че в началните етапи ре-анодирането протича само в порите, което резултира в значително по-висока реална токова плътност, в сравнение със зададената от токовия генератор. Този ефект обуславя повишена скорост на нарастване на реанодиращото напрежение с времето, респ. с протеклото количество електричество;

- въз основа на получените кинетични зависимости при осъществяване на процеса на ре-анодиране е изчислена силата на електричното поле, резултатите от което са използвани за определяне на зависимостта на йонния ток въз основа на уравнения на Гюнтершулце-Бетц, Тафел-Френкел и Юнг. Предложено е обяснение за получаващите се високи стойности на тока, което се основава на установените тесни граници на изменение на електричното поле по време на ре-анодирането;

- предложена и аргументирана е алтернативна (в приложен аспект) възможност за подобряване на функционалните свойства, в т.ч. корозионно-защитните и изолационните свойства на порестите, анодно формирани слоеве от Al_2O_3 , чрез ре-анодиране, обуславящо съществено повишаване на дебелината на бариерния подслой.

4.2. Защита от корозия на алуминиеви сплави и меки стомани

- въз основа на проведено системно изследване на влиянието на вида на предварителната обработка (химична и/или механична) на алуминиева сплав AA2224 върху възпроизводимостта на параметрите, които характеризират корозионното й поведение в моделна корозионна среда (3,5% разтвор на NaCl), е установено, че най-силен и благоприятен ефект по отношение на E_{pit} и R_p предизвиква предварителното механично полиране. Този ефект е свързан и обяснен с уеднаквяването на повърхностната топология, водещо до равномерното протичане на корозионния процес;

- получени са нови данни за инхибиторното действие в силно- и слабоагресивни (NaCl) среди на $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$ и $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, в които церият е включен като Ce^{3+} или Ce^{3+} комплексен йон. При това е показано, че инхибирането на корозията на сплав AA2224 зависи изключително силно от концентрацията на солта. При високи концентрации и двете соли могат да действат дори като акселератори на корозионния процес, вследствие способността им да се хидролизират и променят драматично (в кисела посока) pH на корозионната среда. При това ще се реализират процеси на обща корозия при pH под 3,5. При по-ниските концентрации на цериевите соли, обуславящи по-високи стойности на pH на корозионната среда, при които и двете соли проявяват инхибиторен ефект, общата корозия се забавя и се трансформира в питингова и/или междукристалитна;

- еднозначно, на основата на импедансни модели, е показано, че инхибиторното действие на $Ce(III)$ йоните, които формират оксидни слоеве с по-високо съпротивление и по нисък капацитет, е много по-силно. С този ефект е обяснено действието на забавянето на корозионния процес от формиращия се непътен (островоподеобен) филм от цериеви оксиди и хидроксиди върху повърхността на алуминиевата сплав;

- за първи път е проведено изследване за изясняване на влиянието на анионния компонент на цериевите соли (NO_3^- , $NH_4^+ + NO_3^-$, SO_4^{2-} , Cl^-) върху инхибиторната им ефективност. При това е установено, че при ниски концентрации на солите механизмът на защитното им действие не зависи от природата на аниона им. В този случай формиращите се върху катодните участъци на сплавната повърхност цериеви оксиди и хидроксиди ги изявяват като катодни инхибитори на корозионния процес. При високи концентрации на цериевите соли, механизмът на защитно действие за всяка от солите е строго индивидуален: при съдържащите нитратен анион соли, например, катодната

реакция на редукция на кислорода се ускорява, но се забавя анодното разтваряне на сплавта, т.е. в този случай солите се характеризират като инхибитори от пасивиращ тип, което е доказано чрез подробно изследване на вида и мястото на питингообразуването (върху интерметалните включения и върху дефектите на оксидния филм) и обяснено с ускоряване на катодната и забавяне на анодната парциални реакции на корозионния процес. Въз основа на получените резултати, церивите соли са подредени в следната последователност по отношение на тяхната инхибиторна ефективност: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 > (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 > \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{CeCl}_3$;

- въз основа на приложени полуемпирични методи и изчисления на общата енергия, енергиите на най-високата заета и най-ниската незаета орбитали, парциалния заряд на хетероатомите, диполния момент и площта на адсорбираната молекула за бензимидазол (BI), 2-аминобензимидазол (SBI) и 2-меркаптобензимидазол (NBI) и тяхното съпоставяне с експериментално определената степен на защита (определени гравиметрично и по метода на поляризационните криви), е определена ефективността (реда) на техния инхибиращ ефект ($\text{BI} < \text{SBI} < \text{NBI}$) при инхибиране на корозията на меки стомани в солнокисела среда. Установеният ефект е обяснен с различната степен на хемисорбционна активност върху стоманената повърхност на изучените вещества.

4.3. Анализ на литературата за развитието и нивото на разработка на различни керамични материали за твърдооксидни горивни елементи. Собствени изследвания.

- основният научен принос в този раздел от изследователската работа на доц.Мачкова, според мен, се отнасят преди всичко до трансмисията, синтезирането и представянето в обобщен вид, с цел информиране специализираната аудитория в нашата страна, на съществуващите в европейски и световен мащаб изследвания и резултати, стандарти, инфраструктурни предпоставки и възможности за внедряване на различни елементи в областта на материалите и технологиите за водородната енергетика. На тази полезна работа са посветени подавяващата част от публикациите на кандидатката в този раздел, като специално следва да бъде отбелязан обзора “Hydrogen Technologies and Fuel Cells” (A-29), който ще бъде публикуван като глава от обзорната книга “Renewable Energy Systems: Theory, Innovations and Intelligent Applications” на авторитеното издателство Nova Science Publishers;

- наред с това, като актуални и полезни в научно-приложен аспект може да бъдат охарактеризирани резултатите, получени при:

- спрей-пиролизното формиране на високодисперсно перовскити и зол-гелния синтез на лантано-строенциево-кобалто-феритови перовскити, приложими като O^{2-} проводими мембранни материали;

- отчитането на влиянието на атомно разпределение на La и Sr в кристалната структура с тетрагонална симетрия, респ. синтезирането на нови състави с различно дотиране със Sr в $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ кристални фази;

- структурното и електрохимично охарактеризиране на изучаваните перовскити, респ. стабилността и процесите им на стареене в горивната клетка;

- охарактеризирането на високотемпературната корозионна устойчивост, в т.ч. моделирането на процесите на изпарение на хрома и блокирането на активните центрове на редукция на кислорода в катодното пространство на интерконекторите, когато те са изработени от хромсъдържащи стомани с цел термодинамична оценка и прогнозиране на кинетиката на окисление и деградация на стековете в твърдооксидните горивни клетки;

- получените данни при прилагането на методи за квантово-механично и локално структурно моделиране на електронната плътност по определена ос на кристалната решетка и атомното подреждане и дефектност в получаваните и изследвани перовскитни материали.

4.4. Наноматериали и тънки слоеве с иновативно приложение

И в това направление доц.Мачкова и съ-авторите ѝ основно са се занимавали с полезения, системен анализ и описание на световните и европейски инициативи, свързани със състоянието и стратегиите за развитието и нивото на разработка на наноматериалите и тяхното приложение.

Специално може да бъдат отбелязани резултатите, получени при собствените изследвания на:

- получаването на перовскитни финодисперсни прахове от La, Sr, Mn, Fe и Co – оксиди чрез ултразвукова спрей пиролиза и утновените оптимални условия за синтезиране на монодисперсни прахове;

- идеята за включване на Al_2O_3 порьозни наночастички (наноконтейнери), импрегнирани с церийсъдържащи инхибитори, в различни системи хибридни защитни покрития, които обуславят повишени защитен ефект и корозионно съпротивление след експонация в корозионната среда над 4500 ч ;

- адаптирането на дотирани с бисмутов ацетат, ванадиев пентадионат и натриев бутоксид, в синтезирани чрез зол-гелна технология TiO_2 и SiO_2 филми, във сензори за измерване на влага, при което се повишава тяхната чувствителност и скорост на реакция при промяна на влажността. Аналогични резултати са получени и при дотирането на получени по подобен начин TiO_2 и SiO_2 филми с Ce(III)-амониев нитрат.

5. **Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература**

Получените резултати са популяризирани в подходящи и авторитетни специализирани международни и национални списания и форуми като са получили много добра оценка от специалистите, работещи в съответните области, което се вижда и от приложения списък на забелязаните цитати. Върху 18 от публикациите на доц. М.Мачкова до момента са забелязани 150 положителни цитата. По този показател кандидатът значително надхвърля изискванията на Закона за академичното израстване на кадрите и Правилника за неговото приложение в ХТМУ-София.

7. **Препоръки към кандидата**

Независимо от много добрите впечатления от приложените по конкурса документи и материали, бих си позволил да направя и следната препоръка към кандидата. Очевидно, поради множеството си други ангажменти, до сега тя не е имала време да напише една самостоятелна работа. Сега, след като бъде избрана за професор, е задължително да намери време и сили да напише няколко самостоятелни работи – визирам преди всичко от обзорен характер, а защо не и монография.

Заклучение

Цялостното ми запознаване с предоставените ми документи и материали по конкурса потвърдиха у мен становището, че доц. Д-р М.Мачкова е научен работник и преподавател, съчетал успешно качествата на изследовател-експериментатор, организатор и ръководител на екипи/проекти за научно-приложни изследвания и педагог-преподавател. Научно-приложните ѝ постижения свидетелстват за нейната многостранна подготовка, умението ѝ методично, целенасочено и последователно да решава многопараметрови фундаментални и приложни задачи, които имат непосредствено отношение към теорията и практиката на: формирането на анодни оксидни филми; защитата от корозия на метали и сплави; разработването и охарактеризирането на наноматериали и тънки слоеве с иновативно приложение. Тя

има своя, ясно очертана тематика в тези области и се е утвърдила като водещ и признат специалист, имащ съществени приноси за издигането на авторитета на ХТМУ-София. Най-висока оценка, безусловно, заслужава и дългогодишната ѝ работа като висококвалифициран преподавател, научен ръководител и консултант на млади учени и натоварен с редица отговорни административни ангажменти ръководител в ХТМУ.

Като имам предвид всичко изложено по-горе, а така също обема и качеството на научно-приложните ѝ приноси и наукометрични данни, считам че постигнатото от нея напълно отговаря на законовите изисквания и надхвърля препоръчителните изисквания на Правилника за условията и реда за заемане на академични длъжности в ХТМУ-София за придобиване на академичната длъжност "ПРОФЕСОР". На базата на всичко това, с убеденост препоръчвам на уважаемите членове на Научното жури да присъдят на доц.д-р инж.Мария Стефанова Мачкова академичната длъжност "ПРОФЕСОР" по научната специалност 4.2. Химически науки (Физикохимия), обявен за нуждите на ХТМУ - София

20.04.2013 г
София

Рецензент –



(Проф. дхн инж. Д.Стойчев)

1.