

СТАНОВИЩЕ

по конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”
с единствен участник доц. д-р инж. **Мария Мачкова**

от проф. д-р инж. **Стефка Велева**

Представените за конкурса научни трудове на доц. Мачкова обхващат периода 2001 – 2013 г. Те са систематизирани в четири направления. Тази систематизация в значителна степен е определена от научноизследователските договори, в които е участвала кандидатката.

В това становище са разгледани основните резултати и научни приноси на разработките, структурирани съгласно изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

- Преглед и анализ на монографичния труд или на научните трудове, равностойни на монографичен труд.

Тук могат да се отнесат публикациите, обединени тематично в направление (III): Физикохимично изследване на материали и експлоатационни характеристики на твърдооксидни горивни клетки (ТОГК) и стекове за производство на електрическа енергия.

По направлението са представени 10 статии и 15 доклади на научни форуми, както и участие в монографичен труд (глава VII).

През последните десетилетия е налице определен интерес към материалите и технологиите, свързани с бъдещата водородна икономика. Във връзка с това кандидатката е насочила вниманието си към ТОГК, които са елементи в изграждането на системи за конвертиране на химическата енергия в електрическа.

На първо място е представен сериозен обзор на патенти от водещи световни фирми, на материали за конверсия на енергия, на съвременното състояние на керамичните материали за ТОГК и на методите за синтез на материали за приложение в ТОГК.

Специален принос има публикацията А-28, представена като гл. VII в монографичен труд, който е приет за печат. В нея се проследяват методите за получаване на водород и приложението на горивните клетки с акцент върху протон-проводими мембрани и ТОГК елементи.

Следва група от публикации, в които се представят актуални резултати от синтез на високодисперсни перовскити – чрез спрей-пиролиза, криогенно сушене, зол-гел синтез.

Приложени са разнообразни съвременни методи за анализ: XRD, SEM, IR-спектроскопия, BET анализ и др. Част от синтезираните перовскити са изследвани структурно на суб-нано ниво с помощта на неутронна дифракция (ND), Мьосбауерова спектроскопия (MC) и квантовомеханично моделиране.

Подбрани състави за катодни слоеве са изследвани и оценени по отношение на ефективното им поведение преди и по време на експлоатация. ТОГК-диагностиката показва, че материалите на анода и катода са ключови фактори за процеса на стареене.

Специално внимание е отделено на интерконекторите, които са

възлови елементи за изграждане на системата от ТОГК в стек.

Интерконекторите обикновено са на керамична основа или високо-температурно устойчиви хром-съдържащи стомани. Интересни са физикохимичните изследвания при процесите на моделиране, проведени по отношение на хрома и блокиране на активните центрове на редукция на кислород в катодното пространство. Получени са резултати, значими за процесите на изпарение на хром и за стареенето, както и за предсказване на експлоатационния период на системите.

От подбрани състави са изработени предимно планарни-ТОГК. Проведени са експлоатационни изследвания относно процесите на стареене на клетката в зависимост от водното съдържание в горивото. Установено е, че материалите на анода и катода са ключови фактори за експлоатационните характеристики и процеса на стареене на клетките.

- Характеристика и оценка на приносите на научните трудове, равностойни на монографичен труд

Представени са обзорни доклади на европейски и световни форуми, в които се дискутира актуалното състояние на проблема: патенти в областта на състава на материалите, методи за производство и ефективност при експлоатация на ТОГК и стекове. Извършени са детайлни физикохимични изследвания на широка гама материали за приложение в ТОГК (катоди, аноди, твърдотелни електролити и интерконектори), предимно на перовскитова основа и са определени важни експлоатационни характеристики на ТОГК и стекове. Подбрани и използвани са удачни методи за синтез (спрей пиролиза, зол-гелна технология, цитрат-нитратен метод, криогенно сушене, традиционен керамичен синтез), съобразно състава, специфичните условия на синтез и отлагане. Определени са важни експлоатационни свойства (термична стабилност и химична съвместимост, електрични свойства и импедансни характеристики). Проведени са прецизни структурни изследвания (XPS, XRD, SEM, IR-спектроскопия и BET-анализ, нискотемпературна и високотемпературна неутронна дифракция, Мьосбауерова спектроскопия на ^{57}Fe , ESR на Fe(III)) на електронната и кристалната структура на получените високодисперсни прахове и отложени слоеве. Приложени са методи на квантово-химично и локално структурно моделиране предимно по отношение на електронната плътност по определена ос на кристалната решетка и атомното подреждане и дефектиране в основните градивни единици на изследваните перовскитови състави и комплексни фази.

Тези изследвания имат безспорен научно-фундаментален принос и са намерили широк отзвук в научната общност. Представените материали по разгледаната тематика могат да се считат за равностойни на монографичен труд.

- Преглед и анализ на останалите научни трудове.

Тези публикации са систематизирани тематично в три направления, според номерацията на кандидатката:

- (I) Анодни оксидни филми върху алуминий
- (II) Защита на метали и сплави от корозия
- (IV) Наноматериали и тънки слоеве с иновативно приложение

По първото направление са представени две статии. Те са продължение на изследванията върху бариерни анодни филми на границата алуминий-

електролит, тематика, която се развиваше в катедра Физикохимия под ръководството на проф. Иконописов. Тук се разглеждат т. нар. „комплексни филми“, които се получават чрез повторно анодиране в електролит, неразтварящ оксидния филм. При реанодирането в галваностатичен режим са разграничени два случая: запълване на филми с плитки пори и запълване на филми със сравнително дълбоки пори. От кинетичните зависимости и закона на Faraday е изчислена силата на електрическото поле по време на реанодирането, което дава възможност за оценка на приложимостта на известни в литературата зависимости на йонния ток от силата на полето.

По второто направление „Защита на метали и сплави от корозия“ са представени 9 статии и 3 доклади в сборници.

Обект на изследванията са алуминиеви сплави и по-конкретно на база Al-Cu, в частност AA2024. Тъй като „сплавянето“ води до формиране на микрохетерогенна структура на материала с повишена податливост на локална корозия в агресивни среди, успешното практическо приложение на тези материали изисква и адекватна корозионна защита. В тази връзка е изучено влиянието на различни видове повърхностна обработка върху развитието на корозионния процес. Доказано е, че за алуминиевата сплав AA2024 най-подходящо е механичното полиране. По-нататък се обсъжда идеята за инхибиране на корозията на алуминиевите сплави с редкоземни елементи, и по-конкретно с цериеви йони. Изучена е подробно с помощта на разнообразни методи инхибиторната ефективност на цериеви соли, в които церият е от трета и четвърта валентност и е включен като комплексен йон в анионната съставна част на солта. Доказано е, че цериевите хидроксида и оксиди, които се отлагат върху повърхността на сплавта и забавят корозионния процес, не покриват равномерно цялата повърхност.

Изследван е и друг важен въпрос – доколко анионната съставна част на солта оказва влияние върху нейната способност да инхибира питинговата корозия. Извършени са много изследвания върху инхибиторната ефективност на различните Ce(III) соли – нитрати, сулфати, хлориди. При ниски концентрации на изследваните цериеви соли механизмът на защитно действие е еднакъв за всичките соли, които се отнасят като катодни инхибитори. При високи концентрации обаче, солите могат да се явяват ускорители на корозията, а съдържащите нитро-групи, ускоряват катодната редукция на кислород, а забавят анодната реакция за разтваряне на сплавта, като се превръщат в инхибитори от пасивиращ тип.

По направление (IV) „Наноматериали и тънки слоеве с иновативно приложение“ са представени 7 статии и 9 доклади.

Една част от тях са информативни прегледи на състоянието и стратегиите за развитие на наноматериалите, както и на приложението им. Обхванати са световни, европейски и национални инициативи, състояние на наноматериалите и нанотехнологиите, организация и развитие на европейските рамкови програми и пр. В друга част са систематизирани обзори на научни изследвания в областта на наноматериалите и технологиите за очистване на води и газови смеси. Особено внимание е отделено на мембрани и мембранни технологии за очистка на газови смеси от органични онечиствания.

В други разработки са дадени актуални резултати относно получаването на прахове във финодисперсно състояние чрез спрей-пиролиза. Конкретно приложение е внедряването на порьозни наночастици от алуминиев оксид, натоварени с цериеви инхибитори, в органични матрици.

С цел изучаване на приложението на наноматериали за изработване на сензори е използван зол-гелен синтез за отлагане на SiO_2 филми, дотирани с различни модифициращи добавки. Изследвано е също така влиянието на Ce(III) и Ce(IV) дотиращи добавки върху характеристиките на сензори за влага.

Направен е анализ на приложението на TiO_2 и негови съединения в областта на нови, възобновяеми енергийни източници. Там успешно би могъл да се приложи зол-гелния метод за отлагане на слоеве от титанов диоксид.

- Характеристика и оценка на приносите на тези научни трудове

Направление (I) – Установено е, че чрез вариране на дебелината Al_2O_3 -матрица, нейната пористост, както и електролита на реанодиране, е възможно да се формират комплексни филми с контролирани характеристики. Тези филми показват повишени защитни, антикорозионни и изолационни свойства, което се дължи на по-голямата дебелина на бариерния подслой. Поради това изучаването на процеса на запълване на порести Al_2O_3 -матрици и формирането на функционални покрития е от определен практически интерес.

Направление (II) – Установено е в резултат на проведените системни изследвания върху инхибиторното действие на цериевите соли спрямо корозията на AA2024, че на тях не може да се гледа като на равностоеен източник на цериеви йони. По инхибиторна ефективност, механизъм на инхибиране и устойчивост на инхибиторно действие цериевите соли се различават помежду си. С най-високи показатели по отношение на защитното действие спрямо корозията на сплавта е $\text{Ce(NO}_3)_3$.

Изучена е зависимостта на адсорбционния стадий в общия корозионен процес от структурите на три бензимидазоли в 1М солна киселина. Приложени са и полу-емпирични квантовохимични методи за оценка и е установено, че с най-добри инхибиторни свойства е NBI-Н+, който е хемисорбиран в по-голяма степен върху металната повърхност.

В резултат на изследванията за защита на металите от корозия чрез различни видове хибридни покрития е установено, че така наречените „наноконтейнери“ от алуминиев оксид повишават не само механичните характеристики на слоевете, но усилват чувствително и ефекта на инхибиране. Основна причина за това е контролираното освобождаване на инхибитора, като по този начин се намаляват загубите от отмиване на инхибиращото вещество. Наличието на Al_2O_3 -наночастици в матрицата удължава експлоатационния период на слоевете без да участва директно в процеса на инхибиране.

Направление (IV) – Наноматериалите и тяхното приложение е модерна и перспективна област на изследване. Тук кандидатката се представя със систематизирани обзори както върху състоянието на наноматериалите и нанотехнологиите в различни европейски страни и въобще, така и върху приложението им за очистване на води и газови смеси. Представени са редица нови резултати, например за хибридните покрития с 8% нано- Al_2O_3 и инхибитор CeCl_3 , които показват висок защитен ефект и забележително корозионно съпротивление във времето. Иновативно е също така приложението на наноматериали за изработка на сензори, както и изследванията върху влиянието на Ce(III) и Ce(IV) дотиращи добавки върху характеристиките на сензори за влага. С цел прилагане на нови наноматериали при възобновяеми

енергийни източници е изследван TiO_2 и негови съединения, очертана е ролята на зол-гелния метод.

- Оценка на учебните помагала

Кандидатката се представя с един учебник по Колоидна химия в съавторство с проф. Гиргинов. Учебникът е на съвременно ниво, съобразен е с учебната програма по тази дисциплина за бакалаварската степен и малко разширен. Това дава възможност да се използва и от студенти-магистри, за които дисциплината „дисперсни системи” е изборна. Доц. Мачкова има голям принос в организирането и оборудването на лабораторията по колоидна химия към катедра Физикохимия.

Представена е също и учебна програма по физикохимия I и II (основен курс) за три бакалавърски специалности.

- Критични бележки и коментари

Считам, че заглавието на направление (II) не е съвсем коректно, тъй като в материалите се разглеждат практически основно сплави.

Наблюдават се правописни грешки, които по всичко личи, са технически.

Препоръчвам на кандидатката в бъдеще да се съсредоточи и представи повече свои самостоятелни разработки, което е важно за един професор.

- Заключение

Представените от доц. Мачкова материали в настоящия конкурс покриват напълно количествените критерии съгласно Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности (професор) в ХТМУ.

В допълнение ще отбележа активната работа на кандидатката в европейски рамкови програми. Освен това с нейно участие е защитена 1 докторантура, а други 2 са в процес на разработка. Намерените цитати (150) са много повече от изискуемите. Половината от тях са на публикации по първото направление. По-новите научни публикации на доц. Мачкова също са широко отразени в научната литература, тъй като нейните научни интереси са в актуални и модерни области. Това се отнася и за трудовете, считани за равностойни на монографичен труд.

Доц. Мачкова е прецизен преподавател, има висока студентска оценка, упорита и целенасочена е и много активна.

Всичко това ми дава основание да подкрепя нейната кандидатура за заемане на академичната длъжност „професор” в ХТМУ.

Изготвил становището:


/проф. Стефка Велева/