

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научната и образователна степен
„ДОКТОР“, професионално направление
4.2 Химически науки, научна специалността „Електрохимия“

Научна организация: Институт по Физикохимия, Българска Академия на Науките, ИФХ-БАН, „Акад. Р. Каишев“.

Изготвил рецензията: професор д-р Бранимир Иванов Банов ИЕЕС-БАН, член на Научно жури, назначено със Заповед на Директора на ИФХ-БАН

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата

Марина Христова Арnaudова е родена на 07.05.1979г. в град София. През 1996г постъпва за обучение в Химико-Технологичен и Металургичен Университет, София където през 2001 придобива, степен „Магистър“ в катедра „Електрохимия и корозия“ на ХТМУ. През 2002г постъпва в ИФХ-БАН, като химик.

В периода 2002-2008 е химик, след което научен сътрудник III ст. 2008-2011, а в периода 2011-2024 е асистент. През същото време е докторант на свободна подготовка в групата на доц. Рашко Рашков. От началото на 2024г., отново е на длъжност химик.

Не познавам лично инж. хим. Марина Христова Арnaudова и нямам директни наблюдения върху нейната работа и научно израстване за това в моята преценка ще се базирам само върху предоставените ми за целта документи и материали и впечатленията придобити от нейната предзащита. Добрата теоретична подготовка, която инж. хим. Марина Арnaudова е получила и доброто боравене с английски език (B2) са позволили на кандидата не само да изработи интересни и постигне отлични резултати по темата, но да ги представи на национални и международни форуми по най-добрия начин на научна общност и те да бъдат забелязани и оценени. Това е отразено в забелязаните до момента повече от 36 цитата, които тя е включила в своята дисертация. Постигнатите резултати са закономерни и се дължат, както на дисертанта, така и на работния колектив и на дългия експериментален опит натрупан в периода 2001-2024, на работа на дисертанта в ИФХ.

2. Описание на представените материали и актуалност на темата на дисертационния труд

Представените от кандидата материали включват изискуемите по процедурата документи, а именно:

- Дисертационен труд,
- Автореферат,
- Справка за минималните изисквания по конкурса,
- Справка за Приносите на дисертационния труд,
- Списък на научните трудове включени в дисертацията,
- Списък на всички научни трудове,
- Списък на забелязаните цитати,
- Творческа автобиография

- Приложение 1
- Приложение 2
- Разделителен протокол
- Молба защита

Чисто формално представените документи съответстват точно на заложените от закона изисквания и позволяват оценката на дисертационния труд да бъде пълна и точно и напълно обоснована, благодарение на изчерпателната информация, предоставена в тях.

Дисертацията е написана на 98 страници и съдържа 40 фигури и 14 таблици. Цитирани са 80 литературни източника.

Самият дисертационен труд е базиран на **пет (5)** публикации, както следва: **една (1) Q1, една (1) Q2 и три (3)** неиндексирани. Така предложените работи носят общо **45 точки** при изискуем минимум от 30т., което показва, че кандидата се е постарал за своето представяне, като надхвърля необходимия минимума повече от 1.5 пъти. Броят на забелязаните за момента цитати и включени в дисертационния труд е 36 бр., които носят допълнително **72т.** Трябва да се отбележи и факта, че само в една от представените 5 работи, от тези в **Q1**, инж. хим. М. Арнаудова е на второ място, докато във всички други представени публикации заема първо място, което гаранция за нейната компетентност и инициативност и водещо място в извършената по темата работа.

Участия в национални и международни форуми, както и национални с международно участие могат да се изкажат само похвали относно високата активност, както на дисертанта така и на колектива. Участия в национални научни форуми с доклад - **11 бр.**, от които само в три М. Арнаудова е на второ място, а в **8 на първо**.

Представянето на национални форуми с международно участие и на международни конференции, включва 14 бр. изяви, като в 7 бр. инж. хим. М. Арнаудова е на първо място. Това затвърждава убеждението че М. Арнаудова може да представи научните резултати по най-добрия за аудиторията начин и те да направя впечатление на националната и международна научна общност.

Участия в Договори.

Тук могат да бъдат формирани няколко групи, както следва: започвайки от 2006г., с национална научна програма, „Нови технологии в енергетиката“, ИФХ, УЗУ, ИЕЕС, „Изграждане на научен потенциал“, 2008г., Фонд научни изследвания, в колектив ИФХ, УЗУ, Пловдивския Университет и ИЕЕС-БАН. Активността на колектива не пропуска да се включи активно и в националната научна програма Е-Плюс, отново в партньорство между ИФХ, УЗУ, Пловдивския Университет и ИЕЕС-БАН. Отново активно участие е записано в изграждането на научна инфраструктура „INFRAMAT“ на ИФХ. Проекта стартира 2020 и продължава до 2023г., когато е успешно приключен. Междувременно дисертанта е активен участник и в други два проекта в периода 2014-2018 за катализатори несъдържащи благородни метали за генериране на водород, като двустранен договор на БАН-УАН, изследване на магнитни мултислоеве и сплави получени чрез осцилиращи електрохимични реакции 2016-2018г.

Структура на дисертацията.

Дисертацията е оформена по класическа схема, Увод, Теоретична част, Цели и задачи, Експериментална част, Физикохимично и електрохимично охарактеризиране на получените образци, Резултати и дискусия. Теоретичната част е много добре структурирана и позволява да се навлезе в конкретната тематика, бързо и лесно, като демонстрира задълбочените познания на дисертанта в областта на теоретичната електрохимия. В експерименталната част са описани използваните електролити, предварителната подготовка на образците, получаването на сплави и композити върху медна подложка, последвано от физикохимично и електрохимично охарактеризиране, както и покрития и сплави върху въглеродни влакна с тяхното, физикохимично и електрохимично охарактеризиране. Всичко е добре подредено и точно описано, така че да става ясно какво и защо се прави. Езикът е точен, ясен и разбираем.

Актуалност на темата.

Последните десетина години са маркирани от все по нарастващата заплаха от постепенното покачване на температурата на планетата, което в голямата си степен се дължи на неразумната човешка дейност, отношение към природата и генерираните огромни количества парников газ - въглероден диоксид. За тази цел ЕС предложи с бързи темпове да бъдат разработени и внедрени нови технологични решения, които да водят до въглеродно неутрално индустриално производство. Единственото решение на проблема се крие в широкото използване на водорода, като чист енергоносител с нулев въглероден отпечатък, получен чрез електролиза на вода с електроенергия от ВЕИ. Индустриалното производство на водород датира от края на 19 век, като за целта се използва конверсия на природен газ. За съжаление този процес също генерира въглероден диоксид, смятан за основната заплаха за повишаването на земната температура, ето защо се търсят нови решения за получаване на „зелен“ водород.

„Зеленият“ водород се произвежда чрез електролиза на вода и теоретично консумира 45 kWh/kg електрическа енергия. Реалната стойност на необходимата енергията, обаче е около 55 kWh/kg, а количеството необходима вода е 9 dm³. И в момента съществуват промишлени електролизьори, които консумират 55 - 51 kWh/kg електроенергия и 10 dm³, без да се смята охлаждащата вода и загубите от нея, тъй като процеса се води при висока температура (около 80°C) с цел намаляване на свръхнапрежението на електролизните клетки и повишаване на енергийната ефективност на системата. Ето защо разработването на подходящи електроди с катализатори за процеса на отделяне на водород (HER) са от изключително значение, както за теорията така и за практиката.

Въз основа на изложеното по-горе, може да се направи извода, че провежданите изследвания са повече от актуални и навременни. За това говори и факта, че по трудовете на дисертанта има повече от 120 забелязани цитата, като разбира се в дисертацията са включени само 30. Този факт потвърждава, че имаме не само успешен дисертант, а и напълно изграден учен със своя принос и визия в тематиката.

Обща характеристика на научните изследвания

Цел на настоящия дисертационен труд е електрохимичното получаване на сплавни и композитни покрития на никел с W, Mo и TiO_x, определяне на тяхната структура, морфология, химичен състав и влиянието на тези характеристики на електрокаталитичните и корозионни свойства, с цел приложението им, като активни електродни материали за приложение в реакция на отделяне на водород (HER).

От така заложената цел произлизат следните задачи за изпълнение:

- Електрохимично получаване на сплавни и композитни покрития на никел с W, Mo и TiOx, върху медна и подложка, от въглеродно влакно,
- Избор на електролит и условия за провеждане на електрохимичния процес, температура, скорост на разбъркване време,
- Физикохимично охарактеризиране на получените покрития с SEM/EDS (сканираща електронна микроскопия/енергийно дисперсна спектроскопия), XRF (рентгенов флуоресцентен анализ), XRD (рентгеноструктурен анализ), XPS (фотоелектронна спектроскопия), както и електрохимично охарактеризиране с помощта на CVA (циклична волтаперометрия) , потенциодинамични поляризационни криви, поляризационно съпротивление R_p и електрохимична импедансна спектроскопия – EIS,
- Изследване на електрокаталитичната активност на получените покрития по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER),
- Моделни изследвания на корозионната устойчивост в кисела (0.5 M H_2SO_4) и алкална среда (6M KOH).

За да се отговори на поставените задачи са проведени системни изследвания за определяне на технологичната схема за обработка на образците, състава на електролитите, температурата, pH на разтвора, време на отлагане. Резултатите са обобщени и представени в табличен вид, което позволява рецензента лесно да се ориентира. Направени са съответните изводи за съдържанието на W в сплавите и зависимостта от потенциала. Определена е скоростта на разбъркване за нестехиометричните титанови оксиди. На така получените образци е определена електрохимичната активност и е графично съпоставена.

От анализа на поляризационните криви е установен смесен механизъм, Фолмер-Хейровски на отделяне на водород (HER), като най-висока електрохимична активност при ниски токови плътности демонстрират образците на сплав NiMoW, докато при високи токови плътности образците от NiWTiOx се доближават до използваните в промишлеността. Така получените образци са подложени на дългосрочни корозионни тестове за определяне на пригодността за промишлено приложение. Изследванията са проведени в два моделни електролита, кисел (0.5M H_2SO_4) и алкален (6M KOH) с продължителност от 336 часа (14 дена).

Резултатите показват, че W и Mo, се включват в кристалната решетка на никела FCC, като не я променят и присъстват в нея под формата на 4^+ и 6^+ валентни катиони. Покритията от NiW и NiWTiOx показват най-добрата корозионна устойчивост от изследваната поредица проби, което се дължи на формирането на повърхността на фазата $H_{0.33}O_3W$ и H_2O_4W за сметка на частично разтваряне на никела от матрицата. В алкална среда корозионната устойчивост е висока поради формирането на смесени оксихидрокси структури от типа $NiMeO(OH)_x$ където $Me=Mo$ или W. Сплавта NiMoW показва най-високо поляризационно съпротивление, което се дължи на стабилността на формирания смесен окси-хидрокси филм.

След като успешно е изследвал поредицата от сплави и композити, формирани върху медна подложка, дисертанта се е насочил към изследване на поведението на

същите покрития отложени върху неметал –въглеродно влакно, в две модификации, окислено и не окислено. Изследвани са образци от NiW, NiWTiOx, NiMo и NiMoW. Нестехиометричните титанови оксиди представляват хомогенна смес от Ti₄O₇, Ti₆O₁₁, Ti₈O₁₆, като Ti₄O₇ е преобладаващия в сместа оксид. Физикохимичните изследвания на образците показват, че при образците от NiW, NiWTiOx, глобуларната структура е по-ясно изразена върху окислените въглеродни влакна, докато при NiMo и NiMoW покритията глобуларния характер се наблюдава при не окислените. Чрез поляризационни криви и EIS са проведени системни електрохимични изследвания на образците. От получените Тафелови криви е определена електрохимична активност на покритията и ефективността за отделяне на водород (HER), като изследванията са проведени в отново в двата моделни електролита, за кисела (0.5 M H₂SO₄) и за алкална среда (6M KOH). Поради комплексния характер на реакцията на отделяне на водород, EIS еквивалентната схема се е получила доста сложна, за това е добавен и CPE елемент. От така проведените и описани експерименти са направени следните изводи: успешно са получени сплавни и композитни покрития от NiW, NiWTiOx, NiMo и NiMoW върху окислени и не окислени въглеродни влакна, които са охарактеризирани по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER). Окислените въглеродни влакна показват по-добра електрохимична активност, а като фаворит може да се посочи NiWTiOx.

Интерпретацията на получените данни е много добра и дава пълна и адекватна картина за проведените изследвания и правилно интерпретира получени резултати. Дисертанта се е постарал да онагледява и обясни всички стъпки и получени резултати, както текстово, така и графично. Представените графични материали правилно отразяват и онагледяват експерименталните резултати, като показват дълбоко разбиране на протичащите и изследвани процесите и демонстрират сериозна теоретична подготовка съчетана с отлични практическо умения, което неминуемо води до положителни крайни резултати.

3. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертацията

Основните научни и научно приложни приноси са определени и дефинирани от дисертанта с които съм напълно съгласен и си позволявам да цитирам с малка редакция:

- Успешно са получени сплави и композитни материали на основата на никел с W, Mo, TiOx, върху медна подложка и въглеродно влакно, чисто и окислено. Установена е зависимост на състава и морфологията на получените покрития от параметрите на електролизния процес. Проведени са физикохимични, химични и електрохимични изследвания за определяне на необходимите условия на получаване на образци със зададени параметри. Подбрани са оптималните условия за получаване на покрития с желаната морфология и електрохимични характеристики.
- Чрез серия от електрохимични изпитвания е определена и сравнена електрокаталитичната активност на различните получени сплавни и композитни образци по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER). Всички сплавни и композитни образци притежават по-висока електрокаталитична активност спрямо чисто никелово покритие. Най-висока електрокаталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER) в алкална среда, притежават никел молибденовите сплавни покрития.

- Проведени са системни и задълбочени изследвания на корозионното поведение на изготвените сплавни и композитни образци в две моделни среди, кисела (0.5M H_2SO_4) и алкална (6M KOH), използвайки различни съвременни електрохимични методи включително EIS. Установено е, че в кисела среда, най-добра корозионна устойчивост показват сплав NiW и композитът NiWTiOx, което се дължи на образуването на стабилна волфраматна фаза ($\text{H}_{0.33}\text{O}_3\text{W}$ и $\text{H}_2\text{O}_4\text{W}$) под формата на нишковидни кристали на повърхността, за сметка на частично разтваряне на никеловата матрица. В алкална среда, всички изследвани образци показват висока корозионна устойчивост, както и добра каталитична активност. Тези образци могат успешно да се използват, като ефективни електродни материали за отделяне на водород при промишлено производство в алкална среда.

4. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и международна литература

Инж. хим. Марина Христова Арnaudова е предоставила пълния списък и копия от включените в дисертационния труд публикации, от които много ясно се виждат извършената и представена на широката национална и международна научна общност резултати.

Самият дисертационен труд, както беше вече казано, е базиран на **пет (5)** публикации, както следва **една (1) в Q1, една (1) в Q2 и три неиндексирани**. Така подбраните работи носят 45 точки при изискуем минимум от 30т., което показва, че кандидата се е постарал достатъчно за своето представяне, като надхвърля необходимия минимума повече от 1.5 пъти. Дисертанта Марина Христова Арnaudова е водещ автор в четири от пет публикации, което е признание на колектива за нейната водеща роля в провежданите изследвания, обработка на резултатите, интерпретация, както и тяхното представяне на широката национална и международна научна общност. Върху представените публикации (само от първата работа в **Q1**) са забелязани 36 бр. цитати. От академичната справка, съгласно ЗРАСРБ и Правилника на ИФХ-БАН става ясно, че дисертанта не само покрива, а и надхвърля заложените минимални изисквания многократно.

В предоставените допълнителни материали, като публикации **невключени** в дисертационния труд и брой цитати (**впечатляващи 119 броя !**) се вижда, че инж. хим. Марина Христова Арnaudова е напълно изграден учен с утвърдена репутация и разпознаваемо международно име.

5. Критични забележки, препоръки и въпроси

Към дисертанта нямам никакви критични забележки и препоръки, но в мен се появи един по-скоро теоретично приложен въпрос, който искам да бъде изяснен.

- Има ли значение какъв сравнителен електрод се използва при определяне и задаване на работните потенциали на изследвания електрод?
- На какви условия трябва да отговаря сравнителния електрод по отношение на изследваната система (електролит - чисто теоретично и практически) ?
- Може ли да се използва един и същи сравнителен електрод **SCE**, за провеждане на моделните изследвания в кисела **0.5M H_2SO_4** и алкална **6M KOH** среда?

6. Лични впечатления

Не познавам лично дисертанта и нямам общи публикации с нея, но бях много приятно изненадан от представените материали на предзащитата. Чист и ясен български език и изказ, съчетан с дълбоко познание и разбиране на материята и процесите, които коментира. Дисертационният труд е написан с вещина и разбиране, отново на хубав български език, точен изказ, разбиране и задълбочени теоретични и професионални познания в областта.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Активната научно изследователска дейност определя инж. хим. Марина Христова Арнаудова, като млад и амбициозен учен в областта на галванотехниката, сложните сплави и композитни покрития, като катализатори за отделяне на водород (HER) или най-общо, като нови материали за високо ефективен електрокатализ, нови конструктивни материали за индустрията с повишена корозионна способност и опазване на околната среда, подобрена енергийна ефективност.

Научните приноси на дисертанта, **инж. хим. Марина Христова Арнаудова** и представеният за рецензиране материал са актуални и напълно покриват и надхвърлят многократно изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в **ИФХ-БАН „Акад. Р. Каишев“**.

Представените материали ми дават пълното основание с увереност да препоръчам на Уважаемото жури да подкрепи моята положителна оценка за докторанта **инж. хим. Марина Христова Арнаудова** и да гласува за присъждане на научната и образователна степен **„ДОКТОР“** по професионално направление **4.2 Химически науки**, научна специалността **„Електрохимия“**.

София

Рецензент:

11.07.2025