

## Становище

от

**проф. Иван Ст. Гуцов, дхн, действителен член на БАН**

за дисертационния труд *“Анализ и характеризирание на застъкляващи системи с електрохимични методи”* представен

от инж-химик **Николай Божидаров Йорданов**, асистент към ИФХ – БАН

за присъждане на образователната и научна степен **доктор** по направление 4.2.

Химически науки / Физикохимия

Пиша настоящото становище не само като член на избраното от Научния Съвет на ИФХ – БАН жури, но и като консултант на избраното от НС на ИФХ-БАН жури на представената от г-н Йорданов дисертация.

Трябва да кажа още в началото на своята преценка, че моето впечатление от резултатите от проведените от г-н Йорданов в рамките на дисертационния труд изследвания, от получените при това резултати и от тяхното тълкуване е изключително благоприятно. Считаю също за мое задължение, отново в началото на своето изложение да отбележа, че ми е известно, че и вторият консултант по дисертационния труд на г-н Йорданов, проф. д-р Лотар Вондрачек, от Института по материалознание и химия на стъкловидните материали „Ото Шот” към Университета „Фридрих Шилер” в Йена (Германия) също е добил много благоприятно впечатление от работата на г-н Йорданов по рецензираната дисертация. Това свое впечатление г-н Вондрачек е изразявал многократно в кореспонденцията си с мен, като при това е отчитал известните му за работата на дисертанта резултати, получени от г-н Йорданов в рамките на нашият съвместен научно – изследователски договор. Този договор беше сключен за периода 2011 г. – 2015 г. между фонд „Научни изследвания” към МОН – София и ДААД – Германия. Освен това, съществена част от изследванията на г-н Йорданов по преценяваната дисертация играят главна роля и съставят ядрото на три съвместни публикации на г-н Йорданов, г-н Вондрачек от Йена и професор Шик от Университета Росток – Германия. Част от

съвместните с професор Вондрачек, мен и г-н Йорданов резултати в тези публикации са подробно включени и в два обемисти официални отчета, представени от нас на Института „Ото Шот“ – Йена според споменатия договор между МОН и ДААД.

По-нататък искам да отбележа, че основната идея и част от конкретната тема на изследванията на г-н Йорданов по преценявания негов труд са формуирани от него в сътрудничество с мен в началото на изследването и в хода на работата съм бил в постоянна консултация с дисертанта. Тези обсъждания и основната тема на изследванията на г-н Йорданов съставят съществен момент от серията изследвания, провеждани под мое ръководство в периода от края на 1990те години и досега, в ръководената от мен през изминалите години секция „Аморфни материали“ към ИФХ – БАН. Тези изследвания са провеждани в сътрудничество с няколко изтъкнати в науката немски и американски колеги с международно признати интереси и постижения в областта на теорията и експеримента на стъкловидните състояния. Тези международно провеждани и докладвани от нас на редица конгреси съвместни изследвания доведоха през последните 10 години до нов теоретичен подход в третиране на кинетиката на застъкляване и същността на стъкловидната материя.

Този подход се основава на едно генетично линейно продължение на класическата термодинамика в областта на неравновесните процеси и състояния. Той е предмет на подробни дискусии в литературата и е публикуван в двадесетина работи в международната литература и съставяше основата на серия международни конференции, проведени под заглавието „Стъкло и ентропия“ в периода 2007 – 2016 г.

Един от основните моменти в международната дискусия, свързана с термодинамиката на стъкловидните състояния, които описах по-горе, е въпросът за експерименталното определяне на термодинамичните функции на стъклата. В продължение на 90 години за термодинамичните свойства на стъклата се съдеше по данните, получени в рамките на класическата термодинамика според едно красиво приближение, въведено от един от най-големите термодинамици на 20 век, Ф. Симон.

Ние тук в ръководената от мен секция решихме в края на 1980те години да потърсим пътища за определяне разликите между термодинамичните свойства на стъклата

и на кристалните вещества чрез директен подход, основаващ се на термодинамиката на неравновесните процеси. Затова беше избрана разтворимостта на веществата в стъкловидно и в кристално състояние. Така, съвместно с д-р Е. Грънчарова и проф. И. Аврамов бяха получени данни, които се оказа че могат да се съгласуват с използваните от класическия метод приближения на Симон. Този наш метод доведе според литературни данни и до проблеми на фармакологията, която да се основава на стъкловидни лекарствени препарати. Казвам всичко това, за да очертая, както е сторено по-долу значимостта и мястото на поставените с дисертацията на г-н Йорданов проблеми и въпроси.

В дисертацията на г-н Йорданов в рамките на провежданите в нашата секция изследвания беше поставена задачата да се провери доколко подобен на използвания при разтворимостта директен подход би бил възможен и с помощта на електрохимични измервания на потенциала на стъкла и кристали. Другояче казано, доколко чрез електрохимични измервания подобно на случая с разтворимостта, могат да се получат термодинамичните свойства на стъкла с електронна проводимост, като се използва подходът развит от нас чрез измерване разтворимостта на стъкловидни вещества. При това се надявахме да използваме и директния анализ и опита, придобит в рамките на класическата и неравновесната термодинамика при третиране на разтворимостта.

Г-н Йорданов построи апаратури и разви методики с които при използването на развитата от нас още през 1981ва година представа за електрохимична клетка кристал / стъкло да бъдат проведени директни измервания на термодинамичния потенциал, и то по два принципиално допълващи се метода: първо директно през уравнението на Фарадей и второ при основаване върху модела за електродния потенциал даден от Макс Фолмер, използван обикновено в електрохимията в неговата логаритмична форма.

Като експериментални модели за работата на г-н Йорданов бяха избрани стъкловидни слоеве, електрохимично получени в системата Ni – P, електрохимични клетки, построени за измерване потенциалите на стъкловиден въглерод спрямо кристалните алотропни модификации на този елемент и някои литературни данни за стъкловиден елементарен Sb. При анализа на системата Ni – P беше използван богатият опит в нашия институт, получен от проф. Армянов и неговата секция, а за въглеродната



система – данни от наши подробни предишни структурни и кристализационни изследвания на системата стъкловиден въглерод – диамант. Искам да отбележа тук, че г-н Йорданов с изключителна разбиране, ентузиазъм и експериментални умения се справи при това със серия сериозни трудности, чието решение, почиващо върху пълната електронизация на построената от него апаратура биха направили чест на всеки експериментатор. Трябва да кажа тук, също че и в предхождащи дисертацията свои работи г-н Йорданов е проявил извънредно сериозно експериментално умение и майсторство, както при изграждането, така и при използването на няколко апаратури, с които беше изследвал и анализирал по-рано кристализационни явления във водни разтвори и аерозоли.

Според един вече излязъл литературен цитат на известния със своите термодинамични познания немски специалист в областта на стъклата, проф. Конрад, с описаните по-горе електрохимични измервания на потенциала на стъклата е формулирано „ново направление в термодинамиката на стъкловидните състояния”.

И двата избрани за дисертационното изследване модели за експериментите на г-н Йорданов се оказаха подходящи и даващи интересни и значими резултати, позволяващи подробно термодинамично третиране. За  $Ni - P$  система г-н Йорданов получи експериментални данни, които до голяма степен съответстваха и на предишни измервания и по-специално на тези проведени от един от членовете на журито, проф. Р. Райчев.

Съществената особеност на предложението и използван успешно от г-н Йорданов, бих казал първи метод на измерване на потенциалната разлика стъкло – кристал се състои в това, че подобно на случая на предишните ни измервания на скоростта на разтваряне на водно – разтворими стъкла в процеса на корозия на стъклата се изключва релаксацията на слоя стъкло – разтвор, т.е. основното възражение на Симон. По този начин термодинамиката на разликата стъкло / кристал се измерва кинетично, при използване на едно от основните уравнения на термодинамиката на неравновесните процеси. В друга част от настоящите изследвания, потенциалната разлика се определя класически, но при температури толкова по-ниски от температурата на топене на въглерода, че повърхностна Симонова релаксация изглежда е невъзможна. По този начин електрохимичният анализ, проведен от г-н Йорданов при определяне на термодинамичните свойства, се оказва че се

провежда както в рамките на класическата термодинамика, така и според изискванията които могат да се формулират в границите на термодинамиката на неравновесните процеси. По този начин, действително в съгласие с коментара на проф. Конрад, г-н Йорданов според моето мнение е развил сериозни и извънредно необходими общи методи за електрохимичен термодинамичен анализ на стъкловидни системи. Специално искам да отбележа и това, че резултатите на г-н Йорданов с електрохимичните клетки на базата стъкловиден въглерод / графит позволяват за първи път да се постави и до голяма степен да се реши проблема за електрохимичния синтез на модификациите на въглерода при сравнително ниските температури на електролит, който е алкална стопилка.

Получените при това резултати могат да имат евентуално и техническо значение, както показаха това някои предварителни електрохимични изследвания. Освен това, оказва се че е възможно електрохимично да се променя структурата на стъкловидни въглеродни електроди и по този начин да се повлиява количеството на запасената в стъкловидния въглерод енергия и да се получат стъкловидни въглеродни материали с повишена топлина на изгаряне, което също би могло да има важно техническо значение. Към това се прибавя и обстоятелството, че изгарянето на въглерода в алкалните електролити не довеждат до свободен въглероден диоксид, който при нас се свързва до неразтворим калциев карбонат. Евентуалната възможност за патентоване на някои от тези процеси въздържа авторите на цялостното изследване от публикуване и дискусия а настоящия етап на работата.

В заключение, основавайки се на гореизложеното в неговата цялост смятам, че с дисертационния труд на г-н Николай Божидаров Йорданов е извършена сериозна научна работа, свързана от една страна с общите проблеми на стъкловидното състояние, а от друга страна имаща и определени възможности за техническо приложение. Обемът и публикациите по дисертацията отговарят и дори надхвърлят изискванията на закона ЗРАСРБ и тези на ИФХ-БАН. Като член настоящото поради жури това убедено гласувам за присъждането на научната и образователна степен „доктор” на г-н Николай Божидаров Йорданов.

София, 25.09.2017 г.

(п) Иван Ст. 1 уцов

