

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор”, Направление: 4.2. Химически науки, Научна специалност: „Електрохимия (вкл. химически източници на тока)”

Научна организация: Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев” - БАН

Автор на дисертационния труд: инж. **Васил Димитров Бъчваров**, химик в секция „Електрохимия и корозия” при ИФХ - БАН

Тема на дисертационния труд: *“Електрохимично получаване на многокомпонентни сплави на металите от подгрупата на желязото, включващи W, Mo и P и охарактеризирането им като каталитичен материал в алтернативни източници на енергия”*

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж. (ИЕЕС - БАН)

1. Кратки биографични данни за кандидата. Васил Бъчваров е роден в гр. София през 1963 г. Завършил е висше образование в ХТМУ през 1991 г. със специалност „Неорганични и електрохимични производства” и магистърска специализация по „Електрохимия и защита от корозия”. Същата година постъпва на работа в ИФХ-БАН като химик, където работи и понастоящем в секция „Електрохимия и корозия”. През 2011 г. е избран за главен асистент, а през 2014 г. е зачислен като докторант на самостоятелна подготовка. Неговата научна работа е изцяло в областта галванични покрития - отлагане и пасивация на цинк и негови сплави и отлагане на многокомпонентни сплави. Съавтор е на 14 публикации в специализирани международни научни списания и на 11 доклади на национални и международни научни форуми. Участвал е в разработването на общо 12 научни проекта, в т. ч. 2 договора с чуждестранни фирми от Чехия и Германия.

2. Актуалност на проблема. Растящият интерес на специалистите в областта на електрохимията към получаване на покрития от сплави е стимулиран от разнообразните възможности за практическо приложение, които тези системи предлагат с уникалните си функционални и защитни свойства. В тази връзка е и значителния интерес през последните години към синтезирането на каталитично активни материали във вид на галванично отложени слоеве от сплави. Електрохимичното получаване на многокомпонентни сплави обаче е свързано с доста сложни по състав електролити и сложни технологии за отлагане на сплавните слоеве, контрол на състава на слоевете и устойчивост на електролитите, което изисква по-добро познаване на процесите и условията за електрохимично сплавообразуване, а така също налага фундаментален подход при изследване и оценка на свойствата на тези слоеве.

Ще отбележа, че съществуващите традиции и значителен опит на специалистите от Секция „Електрохимия и корозия” на ИФХ-БАН в композиране на електролити и изследване на процесите на отлагането на галванични покрития са много добра основа за разработване на подходящи електролити и условия за електролизно отлагане на сплавни покрития с електрокаталитични свойства. Една илюстрация в това отношение е и настоящата дисертация, посветена на електрохимично получаване на многокомпонентни сплави на желязо, никел и кобалт, включващи също W, Mo и P, като електрокаталитични електродни материали за алтернативни източници на енергия. Така, дисертацията се явява и поредна илюстрация на възможностите на електрохимията за синтезиране на нови материали с полезни функционални свойства.

3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състоянието на проблема от докторанта. Рецензираният дисертационен труд е едно доста обширно по обем и изпълнено на много добро методично ниво експериментално изследване върху електрохимичното отлагане на серия сплавни покрития на базата на Fe, Ni и Co, съдържащи допълнително P, Mo и W, тяхната физикохимична характеристика и оценка на каталитичната им активност по отношение на електрохимичните реакции на отделяне на водород и кислород. Изследванията в дисертацията са проведени върху сложни по състав електролити и многокомпонентни сплавни системи, поради което докторантът е трябвало да усвои и приложи съвременни електрохимични и физични методи, а така също да преодолее значителни експериментални трудности. Успешно приложеният комплекс от електрохимични и физични техники, аналитичният преглед на състоянието на съвременните изследвания за използване на електрохимично отложени сплави като електродни материали, както и получените в работата полезни за практиката резултати свидетелстват, че образователните цели на докторантурата са изпълнени много успешно и характеризират В. Бъчваров като изграден вече специалист и научен работник, с вкус към експериментални изследвания в областта на електрохимията.

Дисертационният труд е написан на 94 стр., съдържа 39 фигури и илюстрации и 14 таблици, цитирани са 108 литературни източници.

В **теоретичната** част на дисертацията е направен кратък преглед на закономерностите при електроотлагане на сплави и влиянието на условията на електролиза, механизма на електрохимичните реакции на отделяне на водород и кислород. Направен е обзор на данните в литературата по приложението на електрохимично отложени сплави като електродни материали. Материалът в обзорната част е изложен накратко, но ясно и аналитично, което показва, че докторантът е навлязъл дълбоко в изследваната област от него област и е запознат със специализираната литература. Литературният преглед завършва със заключение за очаквани електрокаталитични свойства на сплави на основата на метали от групата на желязото и на тази основа са формулирани целта и задачите на дисертационния труд.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При експерименталните изследвания по дисертацията са използвани утвърдени съвременни електрохимични методи: *циклична волтамперометрия* – за изследване на кинетиката на отлагане на сплавите и влиянието на отделните компоненти на електролитите, *гальваностатичен поляризационен метод* – за сравнителна оценка на каталитичните свойства на различните сплавни покрития по отношение на реакциите на отделяне на водород и кислород, *електрохимична импедансна спектроскопия* – за допълнителна оценка на каталитичната активност на някои сплави, *гальваностатично и импулсно електрохимично отлагане* при различни режими; а така също най-съвременни физични методики и техники: *рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)* – за определяне на състава на повърхностните слоеве на покритията, *рентгеноструктурен анализ* – за изследване на структурата и фазовия състав на слоевете, *сканираща електронна микроскопия (SEM)* – за изучаване на повърхностната морфология на покритията и *енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS)* – за микросондов анализ и определяне на елементния състав на изследваните образци. Избраните методи са напълно съвременни, правилно приложени и съчетани, поради което достоверността на експерименталния материал в дисертацията не буди съмнение.

Тук ще отбележа и някои **пропуски** в представения дисертационен материал: **(а)** В дисертацията липсват мотиви за избора на разтвор на 6M KOH като моделна и представителна среда за оценка на електрокаталитичната активност на изследваните сплавни покрития по отношение на електрохимичните реакции на отделяне на водород и кислород; **(б)** В дисертацията не са представени списъците на публикациите и докладите

на научни форуми по резултати от дисертационния труд (те обаче са представени в Автореферата); (6) Липсва информация за възпроизводимостта на галваностатичните поляризационни криви върху различните сплави, които характеризират тяхната електрокаталитична активност; (2) Като критерий за каталитичната активност на различните сплави (покрития) е приет потенциала, при който протича електрохимичната реакция за определена плътност на тока. Действително сравняването на потенциалите при еднаква плътност на тока от поляризационните криви за реакциите на отделяне на водород или кислород върху различните сплави в моделния електролит дава качествена информация за тяхните електрокаталитични свойства. За пълна количествена оценка на каталитичната активност на разработваните сплави може да се използват стойностите на обменния ток или поне константата a в уравнението на Tafel за съответната реакция.

Независимо от тези пропуски, по мое мнение, дисертацията е структурирана правилно, оформена е технически много добре и е написана на добър научен език.

5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносите на дисертационния труд са основно с научно-приложен характер и са в областта на получаване на нови материали – многокомпонентни сплави и оценка на техните функционални свойства. Приемам приносите, представени от докторанта на стр.85 на дисертацията.

Основните научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд, по мое мнение, се отнасят до композиране на подходящи електролити и определяне на условията за електрохимично отлагане на многокомпонентни сплави на основата на Fe, Ni и Co, съдържащи допълнително P, Mo и W; получаване на данни от физикохимичното охарактеризиране на сплавите; сравнителна оценка на електрохимичната активност на синтезираните сплави по отношение на реакциите на отделяне на водород и кислород; изготвяне на електроди от подбрани сплави и тестване им в моделни биогоривен дрожден елемент и електролизьор с полимерна електропроводима мембрана.

На базата на резултатите от изследванията в дисертацията са предложени многокомпонентни сплави като переспективен каталитичен материал за електроди в електрохимични източници на енергия. .

6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. Познавам В. Бъчваров като студент и дипломант в катедра „Електрохимия и защита от корозия“ на ХТМУ и имам отлични впечатления от неговата работа. Още като дипломант В. Бъчваров се отличаваше с много добра подготовка по електрохимия, отлично владеещ наличната експериментална техника, с критично отношение към получените от него експериментални резултати. Дисертационният труд безспорно е негово лично дело, като изследванията в дисертацията са проведени в секция „Електрохимия и корозия“ под ръководството и в тясното сътрудничество с неговия научен консултант доц. Рашко Рашков.

7. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 4 публикации в научни списания, в т. ч. 3 публикации в списания с ИФ, от които 2 в международни списания (*Intern. J. Hydrogen Energy and Industrial and Engineering Chem. Research*) и 1 - в *Bulg. Chem. Commun.*. Части от дисертационния труд са докладвани на общо 8 международни и национални научни форуми, от които 4 доклада на конференции в чужбина. Така, че по наукометрични показатели, дисертацията *отговаря* на препоръчителните изисквания за образователната и научна степен „доктор“ в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН - чл. 5 (4).

8. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към разработването на ефективни електродни материали за горивни елементи и електролизьори за получаване на водород. Разработените състави на разтвори и режими за електрохимично отлагане на многокомпонентни сплави на метали от групата на желязото са много добра основа за технологични решения за производство на електроди за електрохимични източници на енергия. Полезни за практиката за също така данните за структурата, фазовия състав и повърхностната морфология на синтезираните сплави.

9. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми свързани с тематиката на дисертацията, бих желал да обърна внимание на следното:

1) Необходимо е да се разширят и задълбочат изследванията за по-пълна оценка на каталитичните свойства на електрохимично синтезираните многокомпонентни сплави, вкл. провеждане на изпитания като електроден материал в реални водородни горивни елементи и електролизьори, оценка на устойчивостта на каталитичните свойства на различните сплави с времето и в зависимост от токовото натоварване на електродите, а така също да се оцени тяхната корозионна устойчивост в среди, близки до реалните електролити на електрохимичните източниците на енергия и др.

2) Да се потърсят възможности за патентиране на оригинален състав на електролит и режим за отлагане на перспективна многокомпонентна сплав.

10. Преценка на автореферата. Авторефератът отразява пълно и коректно основните изследвания, резултати и постижения на дисертационния труд.

11. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво на проведените изследвания, научни и научно-приложни приноси, както и публикации в научната литература отговаря напълно на изискванията в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН (чл. 5 (4)).

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за разработване на нови електрокаталитични материали и възможностите за приложение на някои от синтезираните многокомпонентни сплави като електроди в горивни елементи и електролизьори, както и много добрата подготовка на докторанта в областта на приложната електрохимия и експериментална техника при електрохимичните изследвания, препоръчам с удоволствие на членовете на Научното жури при ИФХ-БАН да гласуват **положително за присъждане на образователната и научна степен “доктор”** (Направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Електрохимия, вкл. химически източници на тока) на **инж. Васил Димитров Бъчваров.**

София, 18.11.2019 г.

Рецензент

/проф. дхн Р. Райчев/