



## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научната степен “доктор”.  
Направление 4.2.Химически науки, научна специалност „Електрохимия”

**Научна организация:** Институт по физикохимия - БАН

**Автор на дисертационния труд:** инж. Васил Сашков Костов, химик

**Тема на дисертационния труд:** „Електрохимично получаване и свойства на сплавни покрития на антимон с мед”

**Изготвил рецензията:** Николай Стоянов Божков, професор, д-р, инж. (Институт по физикохимия - БАН)

### 1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата

Васил Сашков Костов е роден на 15.11.1991 г. За периода 2010 - 2015 г. завършва висшето си образование (магистър, инж.-химик) в Химико-технологичния и металургичен университет (ХТМУ), София, специалност „Електрохимия и защита от корозия”. През 2015 г. постъпва в Института по физикохимия - БАН като химик в секция „Електрохимия и корозия”, а впоследствие за периода 2016 – 2019 година е докторант в същия институт. За периода 2016 – 2017 г. води упражнения на студенти към Техническия университет - София, катедра „Химия”, факултет „Електронна техника и технологии”. От 2018 г. досега е асистент към същата катедра на ТУ - София, където води упражнения. Научните му интереси са свързани с електрохимичното получаване на сплави и изследване на техните състави, структури и свойства. В своята дейност Васил Костов ползва английски език на много добро ниво.

### 2. Актуалност на проблематиката на дисертационния труд

Електроотлагането на сплави е особено актуално и непрекъснато стимулира интереса на специалистите в областта на електрохимията, тъй като предоставя възможности за получаването на нови материали (функционални, декоративни, защитни и други) с определени, предварително зададени и контролирани характеристики (например структура, състав, морфология и други), които могат да намерят приложение в много области на съвременния живот – за химични източници на електроенергия; за защита от корозия, за фотокаталитични, фотоволтаични, фотоелектрохимични, термоелектрични или декоративни цели; в електрониката, машиностроенето, автомобилостроенето, полупроводниковата промишленост и др. По

принцип, повечето от тези материали имат приемлива цена и се получават по не особено сложна или скъпа технологична процедура, т.е. те са изгодни от финансова гледна точка.

В частност, интересът към електрохимичното отлагане на сплави на медта, отличаващи се с определен състав, структура и свойства, на практика никога не е преставал – описани са много сплави на този елемент с метали или неметали. Измежду тях особен интерес представляват сплавите с антимон предвид възможностите за подобряване на корозионната устойчивост на крайния материал и за получаване на хетерогенни и самоорганизиращи се слоесто-спирални структури.

Настоящият дисертационен труд се отнася до изследване на процесите за електрохимично получаване на сплавни покрития на мед с антимон със съдържание на последния в интервала 0 – 80 т.%. Освен това, посредством вариране на количествения състав и експерименталните условия, са потърсени подходящи условия за отлагане на сплавни покрития с добър декоративен вид, при които се достига до самоорганизиращи структури от по-висок порядък – вълни и спирали. В допълнение е изследвана подробно кинетиката на съотлагане от двата електролита.

Предвид широките възможности за приложение и употреба на този тип материали в голям брой съвременни технологии и за замяна на обикновените медни галванични слоеве може убедено да се заключи, че темата на настоящия дисертационен труд е особено актуална, включително и с оглед за практическо приложение.

### **3. Обща характеристика на дисертационния труд**

Настоящият дисертационен труд е обширно по обем и изпълнено на много добро експериментално и методично ниво изследване. Последното има за цел проучване на възможностите за електрохимично отлагане на сплавни покрития на мед с антимон от подходящи селектирани електролити при оптимални условия и с широк диапазон на крайния количествен състав. Една от задачите е установяване на условията за отлагане на покрития със слоесто-спирални структури, а също така определяне на състава, морфологията и свойствата им в зависимост от условията за получаване. Предвид сложността на така поставените задачи докторантът е трябвало да усвои и впоследствие приложи набор от съвременни и класически електрохимични, физични и други методи.

Направена и представена е много подробна литературна справка по отношение на особеностите и характеристиките на двата сплавни компонента – както поотделно (наличие в природата като съединения; експериментални условия за получаване; физични и химични свойства на получаваните слоеве; използвани видове електролити и добавки;

комплексообразуващи агенти и други) и като възможни сплавни комбинации. Специална отделна глава е посветена на процесите на самоорганизация на този вид сплави, като са коментирани причините за тяхното възникване, а също така са представени и дискутирани някои модели, които са предложени от международно признати специалисти за обяснение на това особено интересно от научна гледна точка явление.

На основата на наличните литературни източници е направен преглед на особеностите на корозионно-електрохимичното поведение на антимона, медта и сплавите им в определени тестови среди – сярна киселина, фосфорна киселина, хлор-съдържащи среди и други. Коментирани са някои характеристики на протичащите процеси и са систематизирани причините, обуславящи корозионната устойчивост и защитната способност на тези материали. Информацията в обзорната част е представена относително накратко, но много ясно и аналитично, което позволява на читателя лесно да добие представа за същността на изследвания проблем.

Многообразието на посочените обекти предполага наличието на значителни експериментални трудности при тяхното получаване и охарактеризиране, с които В. Костов се е справил повече от успешно. Направените от него изводи свидетелстват за това, че е отделил изключително сериозно внимание на получените опитни данни и доказват недвусмислено, че образователните и научни цели на докторантурата са постигнати.

Приложените от докторанта изследователски методи са комбинирани много добре с оглед постигането на крайните цели на дисертационния труд, като определено смятам, че представените опитни данни са напълно достоверни. Материалът е много добре подреден и систематизиран. Направените анализи и критични коментари, свързани с проведените изследвания и тяхната оценка нагледно демонстрират, че Васил Костов се е ориентирал изключително успешно в изследваната от него област. Може да се заключи, че последният е запознат в детайли не само с възможностите и свойствата на новополучените материали, но също така и с използваните класически и съвременни електрохимични и други методи и техните характерни особености.

Дисертационният труд е написан на 133 страници (включващи и цитираната литература от 250 източника), съдържа общо 53 фигури (включително снимки, зависимости, дифрактограми и схеми), както и 6 таблици и 5 уравнения. Представени и коментирани са голям брой научни статии, върху които е направен много подробен и задълбочен анализ на предходните изследвания по тази тематика. Подбраните от дисертанта за получаване и охарактеризиране сплави са получавани основно от два типа електролити – метансулфонатен и пирофосфатен. Използвани са три вида метални

подложки, върху които сплавните покрития са отлагани по галваностатичен или потенциостатичен метод. Като цяло, експерименталните дейности по отношение на получаването и последващото охарактеризиране на видовете сплави са осъществени с помощта на общо четири електрохимични и десет други метода - физични, микроскопски и други. С тяхна помощ Васил Костов е навлязъл изключително успешно в изследваната от него тематика и определено е получил интересни и полезни в научно-приложен аспект данни.

Дисертацията е оформена и подредена в структурно отношение много добре и се състои от следните части: Въведение. Литературен обзор. Цел и задачи на дисертационната работа, Експериментална част, Резултати и дискусия, Заключение, Приноси на дисертационния труд, Наукометрични данни и списък с публикации, Литература. Приложен е и списък с използвани в текста символи и абривиатури.

#### **4. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертацията**

Основните приноси на дисертационния труд съответстват на поставената цел, а именно електрохимичното получаване на сплавни покрития на основата на мед и антимон с определени състави, като са установени някои важни зависимости между състава на сплавите, вида на използваните подложки и условията на електроотлагане. Предложен е механизъм относно влиянието на кинетиката на отлагане върху структурата и свойствата на получаваните покрития. За първи път са установени условията за електроотлагане на сплави с пространствено-временни структури със слоест строеж на основата на фази от съединението  $Cu_2Sb$  и чист антимон. Определено е влиянието на химичната и морфологична нееднородност на сплавите върху корозионно-електрохимичното им поведение в разтвор на 0,5 M NaCl и е доказано, че анодната поляризация води до образуване на различни оксиди и оксихидрокси на антимоно. Предложена е еквивалентна схема, с чиято помощ е описано корозионно-електрохимичното поведение на сплавта в неутрална моделна среда.

Установено е, че с помощта на пирофосфатните електролити може да се отложат сплавни покрития със задоволително качество при ниски плътности на тока, докато при нарастване на прилаганите плътности на последния качеството и декоративният вид на крайния материал се влошават. Освен това, при по-високите плътности на тока структурата се променя към по-дребнозърнеста, като при това има повишено съдържание на антимон или на практика се получава чист антимон. От кисели метансулфонатни електролити са електроотложени сплавни покрития със съдържание

на антимон до около 82 т.%, които са едно- или монофазни и се отличават с многообразен състав и структура.

Изследвани са някои от механичните характеристики на новополучените сплавни материали като например твърдост и грапавост и е установено, че стойностите на тези параметри нарастват с увеличаване на съдържанието на антимон. Освен това голямо практическо значение имат и получените експериментални данни, свързани със структурата, фазовия състав и повърхностната морфология на тези покрития.

От тази гледна точка приносите на дисертацията могат да бъдат охарактеризирани като такива с предимно научно-приложен характер, т.е. получаване и изследване на нови материали, включително оценка и охарактеризиране на техните електрохимични и други свойства.

#### **5. Описание и оценка на представените материали**

Представеният дисертационен труд се базира на общо три излезли от печат публикации на докторанта със съавтори. Те са отпечатани в добре известни международни списания с импакт-фактор и SJR. И в трите публикувани материала докторантът е първи автор, което е много показателно за количеството и качеството на извършената от него изследователска дейност в тази научна област. Освен това, В. Костов е участвал като съавтор и в единадесет доклада (седем устни и четири постерни) по тематиката на дисертационния труд на специализирани български и международни научни форуми. Налице е подадена информация за негово участие на три научни школи. В допълнение, докторантът е носител на две награди: за най-добър постер от XII-та научна сесия за млади учени, докторанти и студенти на ХТМУ, София през 2015 г. и за разработка на колективна задача „Дисперсионно отлагане“, град Швебиш Гмюнд, Германия, 2017 г.

Не ми е известно до момента някоя от представените публикации или доклади да са били използвани в друга дисертация за получаване на научната и образователна степен „доктор“. От предоставените ми материали мога да направя извода, че настоящият дисертационен труд съответства напълно на изискванията на Правилника на ИФХ-БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности.

#### **6. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранна литература**

Съгласно направената проверка на наличната информация в Scopus по отношение на наукометричните данни относно публикуваните статии, до момента по последните са установени 2 цитата, свързани с темата на дисертацията.

## 7. Критични забележки и въпроси

### Имам следните критични забележки:

Дисертацията е написана на много добро научно ниво, като специално внимание е обърнато на теоретичната част и някои важни подробности, отнасящи се до получаването на този тип сплавни материали. На някои места обаче се откриват чисто технически пропуски като например:

- Стр. 3, последен ред – „... ектрорафинирането.“;

- Стр. 10, Фиг. II-1 – на абсцисната ос не е показано какъв сравнителен електрод се използва;

- Стр. 36, Таблица II-1 – липсват данни за концентрацията на двата електролита (6-ти ред);

- Стр. 40, последен абзац, предпоследен ред – „... легиращите елементите ...“.

В списъка с устните доклади не са дадени имената на авторите на доклади No. 1, 4, 6. Същото се отнася и за доклад No. 3 от постерните.

Веднага обаче искам да отбележа, че констатираните и изброени от мен маловажни технически пропуски или информационни грешки по никакъв начин не променят иначе много доброто ми общо впечатление от дисертацията и от извършеното от докторанта. Дисертацията като цяло е структурирана правилно и е написана на много добро научно ниво.

### Към докторанта имам следните въпроси:

1/. Защо са използвани три вида подложки – листов мед, месинг и платина?

2/. Доколко присъствието на мед в подложката влияе върху процеса на електроотлагане на изследваната сплав и съответно върху образуването на пространствено-временните структури, особено при покритията с доминиращо съдържание на този елемент?

3/. Защо е избран сребърно-хлориден електрод за сравнителен такъв?

4/. Какви са мотивите за подбор на моделната тестова среда?

5/. Каква е възпроизводимостта на представените експериментални данни от електрохимичните изследвания?

## 8. Лични впечатления за докторанта

Личните ми впечатления от докторанта са много добри. Смятам, че изследванията са проведени компетентно и на много добро професионално ниво. Приемам, че извършеното е до голяма степен лично дело на докторанта предвид мястото му в авторските колективи на публикациите, а също така в устните и

постерните доклади. Анализът на международната литература по изследвания проблем и предложените обяснения на получените данни, включително направените изводи и представените приноси са логични и добре обосновани. Следователно, с изработването на своя дисертационен труд Васил Костов е повишил своята квалификация по изследваната тематика, с което е постигната и една от основните цели на такъв тип процедури. Текстовият материал от приложения Автореферат по дисертационния труд правилно отразява залегналата за изпълнение предварителна концепция, проведените експерименти и получените експериментални данни.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базата на гореизложеното и предвид научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, неговото значение за практиката и много добрата подготовка на дисертанта в областта на електрохимията, мога убедено да препоръчам на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на Васил Сашков Костов на научната и образователна степен „доктор“ по Научно направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Електрохимия“.

София, 23.08.2023 г

Изготвил рецензията:

зв)