

РЕЦЕНЗИЯ

От доц. дхн Цветина Венкова Доброволска
Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”, БАН

Относно: Дисертационен труд на инж. Кирил Свеженев Йосифов на тема: „Изследване на катодните процеси върху модифициран с оксиди стъклен въглерод в разтвори на натриев хлорид, натриев хидроксид и натриев хипохлорит” за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология на електрохимичните производства), с научен ръководител доц. д-р Любомир Петков. Дисертационният труд ми е предоставен от Химикотехнологичен и металургичен университет, Факултет по химични технологии, катедра „Неорганични и електрохимични производства.

Рецензията е изготвена въз основа на писмо на ректора на ХТМУ проф. М. Георгиев, изх. No НД-20-199/19.05.2015.

Кратки биографични данни

Кирил Свеженев Йосифов е български гражданин, роден на 08.04.1984г. Средното си образование завършва през 2003 година в гимназия „Христо Ботев” в гр. Дупница. Продължава обучението си в Химикотехнологичен и металургичен университет, София и през 2009 година придобива образователната степен бакалавър, с квалификация Инженер-химик, по специалността „Неогранични химични технологии“, а образователно-квалификационната степен магистър със специалност „Електрохимия и защита от корозия” получава през 2010 година, като обучението си завършва с отличен успех. Зачислен е като редовен докторант при катедра „Неорганични и електрохимични производства” по научна специалност 02.10.03-Технология на електрохимичните производства (през 2011 година) и е отчислен с право на защита в края на 2014 година. През годините си на обучение в докторската програма Кирил Йосифов е издържал успешно изпити по научната специалност, широкопрофилни изпити по английски език и тензорно смятане, както и специализиращ изпит по „Електродни материали и процеси в електрохимичния синтез“.

Настоящият дисертационен труд на инж. Йосифов е обсъден и допуснат до защита на заседание на разширен катедрен съвет в катедра „Неорганични и електрохимични производства” през месец март 2015.

Преглед на дисертационния труд

Темата на дисертацията е безспорно актуална. Съгласно изданието Greenwood Press, 2007 година хипохлоритът влиза в групата на 100-те най-важни химични съединения. Хипохлоритът има антисептично и дезинфекциращо свойства и независимо от високата си химична активност, безопасността на натриевия хипохлорит за човека е Един от най-актуалните проблеми при процесът на получаване на хипохлорит е изборът на материали на електродите, имайки предвид, че той е продукт на електролизата на натриевия хлорид. Безспорна е важноста на катодния процес, при който протича процесът на редукция на готовите продукти, а оттам и на намаляване на токовата ефективност. Търсят се такива материали за катода, които понижават свръхнапрежението на алтернативния процес, протичащ върху катода с отделяне на водород, без да увеличават скоростта на редукция на хипохлорита. Прегледът на специалната литература показва, че данните относно влиянието на материала на катода върху процеса на получаването на NaClO са много по-малко в сравнение с тези, които се отнасят до анодните материали.

Основни раздели на дисертацията са: **Описание на по-важните използвани символи** (малко странно е, че това описание е преди дори съдържанието); **Съдържание**; **Въведение**; **Литературен обзор**; **Цел и задачи**; **Методи за изследване и апаратурно оформление**; **Експериментални резултати**; **Заклучение**; **Приноси и Литература**.

Дисертацията е написана на 92 страници, резултатите са обобщени в 9 таблици и 25 фигури, използвани са 104 литературни източника.

Въведението е кратко, но ясно обосновава целесъобразността на разработваната тематика.

Литературният обзор включва описание на електрохимичните процеси в системата $\text{NaClO-H}_2\text{O}$, на катодните процеси при електрохимичното получаване на NaClO , на получаването и основните характеристики на електроотложени наноструктури, съдържащи Ni, Au, Pt, Co, Cu, MnO_2 , PbO_2 , Al_2O_3 , Ce, Zr и Y. В края на литературния обзор е направен извод, че електродната повърхност, с електроотложени покрития от органични и неорганични съединения, метали, метални оксиди, полимери разширява тяхното приложение за електрокаталитични и аналитични цели, защита от корозия, подобряване на магнитни и полупроводникови свойства и др. Отбелязано е, че особено внимание в литературата е отделено на модифицирането на повърхността на стъкловидния въглерод. Споменато е, че в последното десетилетие е налице силно очертана тенденция за модифицирането на повърхността на стъкловидния въглерод чрез филми с големина на градивните частици под 100 nm (наноструктури). Посочено е, че приложение е намерил електрохимичният метод при получаването на наноструктури в предвид на предимствата, които притежава - възможност за регулиране на състава на покритията, формата и големината на частиците, малкия разход на труд, лесния контрол.

Литературните данни за използваните материали в дисертацията – оксидните системи на Zr-Ce-Y, са представени оскъдно. Споменато е, че такива филми имат редица предимства пред останалите конвенционални методи - ниски температури на отлагане,

висока чистота и дефинираност по химичен състав на отложените слоеве, точно контролиране на дебелината на филмите и не на последно място - много добрата адхезия към подложката, което определя така синтезираните слоеве като една перспективна алтернатива.

От изводите, направени от литературния обзор логично произтича и целта на разглеждания дисертационен труд, а именно - изследване на процесите на катодна редукция върху стъкловиден въглерод, модифициран с наноразмерни оксиди на цирконий, церий и итрий. За осъществяване на тази цел са решени следните задачи:

- Охарактеризирани са образците от модифициран стъкловиден въглерод с методите на фотоелектронната спектроскопия, сканиращата електронна микроскопия, цикличната волтаперометрия и потенциодинамичните катодни поляризационни зависимости.
- Определени са стойностите на константа „b,, от уравнението на Тафел за реакцията на отделяне на водород върху модифициран с оксиди стъкловиден въглерод в разтвори на натриев хлорид и натриев хидроксид.
- Изследвани са количествените характеристики на процеса на получаване на натриев хипохлорит – добив по ток, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичен добив при използването на катоди на стъкловиден въглерод с електрохимично покритие от циркония, церия и итрия

В раздела **Методи за изследване и апаратурно оформление** са описани апаратурата и методиките, които са използвани при изследванията – и по-конкретно: Опитната постановка за получаване на натриев хипохлорит (NaClO), както и апаратурата за провеждане на електрохимичните изследвания и XPS, представени са методиките за определяне на концентрацията на натриев хипохлорит, изчисления за специфичния разход на електроенергия и добива по ток. За разлика от подробния и може да се спомене добре конструиран литературен обзор, в раздела, посветен на методите за изследване ясно проличава минималистичния подход и отсъствието на размах при описанието особено на електрохимичните методи.

Разделът **Експериментални резултати** е написан върху 36 страници – на толкова страници, върху колкото е написан литературния обзор. Характеризирани са образците с XPS методика и сканираща електронна микроскопия. Чрез XPS изследвания е показано, че електроотложените в разтвор абсолютен етилов алкохол на съответните соли върху стъкловиден въглерод получените покрития са от вида на ZrO_2 , CeO_2 и Y_2O_3 . Тези образци са обозначени в дисертационния труд с номера от 1 до 6 и са описани не много удобно за читателя в края на раздел **методика за изследване и апаратурно оформление**. Посредством електронна микроскопия е показано, че покритията се състоят от агломерати, градивните частици на които имат размери под 100 nm, т. е. могат да бъдат определени като наноразмерни.

Цикличните волтаперометрични криви, получени върху изследваните образци (в разтвори на 1,72M NaCl и 1,72M NaCl + 0,07 M NaClO са коментирани коректно, но изключително лаконично. Установено е, че в тези разтвори върху изследваните образци се наблюдава пик на тока при потенциали -0,6- - 0. 8 V (Ag/AgCl), който съответства на

редукцията на NaClO. Върху отделни образци и по-специално тези с покритие от ZrO₂ и с меден подслоя, получено в режим на реверсивен ток, пик на редукция на NaClO отсъства.

С цел получаване на данни във връзка с реакцията на отделяне на водород, са снети потенциодинамични зависимости върху изследваните образци в изследваните разтвори в по-горе изброените разтвори. От праволинейните участъци на така получените криви след преобразуването им в полулогаритмични координати е изчисляван наклонът на тези участъци – константата 'b' от уравнението на Тафел. Въпросните потенциодинамични зависимости също са коментирани изключително лаконично.

Направен е извода, че стойностите на константата за катодните участъци са най-ниски в разтвор на NaCl, докато тези значения за разтворите на NaOH и NaClO е приблизително един и същ. За анодните участъци най-ниски стойности, аналогично на катодните са получени в разтвори на NaCl. А резултатите за разтворите на NaOH и NaClO са също представени. Работата не би загубила, ако тези стойности бяха коментирани в сравнение със стойностите, получени при по-малко екзотични материали, каквито се явяват изследваните в този експеримент оксидните наноструктури. Определено е, че големината на стационарния ток за изследваните разтвори в съответствие с получените резултати се изменя в следната последователност $I_{с. NaClO} > I_{с. NaOH} > I_{с. NaCl}$

Тук бих искала да спомена, че работата би изглеждала много по-обогатена, ако за такива фундаментални понятия, като тафеловите константи имаше и повече теоретични обосновки.

Еlegantна част от предложения труд представляват проведените и коментирани експерименти относно получаването на NaClO (при електролиза на разтвор на NaCl) при използване на различен материал на катода – а именно - графит, желязо, стъкловиден въглерод и при наличие на добавки от хромати. На базата на получените данни са изчислени някои количествени характеристики на процеса - добив по ток, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и др. (Тези резултати са представени в 6 добре подредени таблици и 6 графики). Установено е, че вида на катодния материал при един и същ материал на използвания анод (графит) оказва влияние върху характеристиките на процеса на получаване на хипохлорит. Направен е извода, че от изследваните катодни материали най-добри резултати са налице при катода от графит, а в края на процеса (след 120 минути), добивите по ток възлизат на 62-64 %. Положително влияние оказва добавката от Na₂CrO₄, която увеличава токовата използваемост при процес, провеждан с катод - графит с 5-6 %.

Проведеното сравнение на количествените характеристики на процеса на получаване на NaClO с катод от наноразмерен ZrO₂ (обозначен в настоящия дисертационен труд като образец 3) показва аналогични стойности на количествените характеристики на процеса на получаване на хипохлорит с тези, получени при катод графит и добавки на хромати към разтвора. Така например, в края на процеса, с времетраене 4 часа, стойностите на добивите по ток са около 52 %. На базата на данните от описаните експерименти е направен извода, че наноразмерно покритие от ZrO₂ върху стъкловиден въглерод, получено при наличието на меден подслой отложен в режим на

реверсивен ток може да бъде алтернатива на използването за инхибирането на процеса на катодната редукция на получавания хипохлорит на съединенията на токсичния шествалентен хром (Cr^{6+}).

Оценка на съответствието на автореферата и дисертационния труд.

Авторефератът съответства на представените в дисертационния труд резултати.

Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Приносите на настоящия дисертационен труд са обосновани и безспорни. Основните акценти в тези приноси са следните:

- Проведено е електрохимично охарактеризиране на покритията в разтвори на NaCl , NaOH и $\text{NaCl} + \text{NaClO}$ и е направена оценка на каталитичната им активност по отношение на водородната реакция и на тяхната химическа устойчивост.
- Получени са данни за някои основни параметри на процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит - специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичен добив. Показано е, че най-добри характеристики на процеса се наблюдават при използването на катод от наноразмерен ZrO_2 , отложен върху стъкловиден въглерод. Именно наноразмерния ZrO_2 , получен чрез електроотлагане от етанолен разтвор върху стъкловиден въглерод, с предварителен меден подслой отложен в режим на реверсивен ток, може да бъде алтернатива на токсичните съединения на хрома при решаването на проблема, свързан с инхибирането на страничната реакция на катодна редукция на натриевия хипохлорит.

Мнение за публикациите на докторанта по темата на дисертационния труд.

Дисертационният труд е построен на една публикувана статия в списание с импакт-фактор. Резултатите са докладвани на 7 научни форуми у нас под формата постерни доклади, от които всички лично изнесени. Тези наукометрични данни са достатъчни съгласно изискванията на ХТМУ за дисертационен труд за образователната и научна степен “доктор”.

Критични бележки

Както нееднократно споменах в настоящата рецензия, в работата прави силно впечатление лаконичния коментар на всеки един от експерименталните резултати. Принципни неточности в тези кратки коментари няма, но тълкуванията са близко да паднат под критичния минимум за количествено научно тълкуване на получените резултати – било то зависимости, стойности и др. параметри. Работата на моменти, особено в частта **Експериментални резултати** изобилства с грешки – пунктуационни и технически: пропуснати и повтарящи се букви в думите; неправилни разстояние при поставяне на точки и запетаи. И това е практически на всяка страница. Невъзможно е да

се изброят тези, правещи лошо впечатление грешки, но може да се оцени катастрофално големият им брой в извод 3, например, на страница 80. Това издава една ленност по отношение на завършващите щрихи на получения, иначе актуален и стойностен материал.

Бих искала да направя основен акцент върху необходимостта дисертанта в бъдеще да бъде по-прецизен при оформянето на всеки един от своите бъдещи трудове.

Във връзка с представените резултати бих искал да задам следният въпрос: Каква е насоката в бъдещите изследвания върху работата по изследване на катодните материали при процеса на получаване на хипохлорит?

Бих препоръчала също така, обзорът на настоящия дисертационен труд, който представлява едно оригинално *literature research* за електроотложени наноструктури през последните години да бъде оформен в статия.

Лични впечатления

Имам наблюдения от работата на докторанта във връзка с електрохимичните му изследвания на апаратура, намираща се в Институт по физикохимия, БАН и мога с увереност да твърдя, че експерименталните резултати, както и тяхната обработка са изцяло негов труд, а коментарите и тълкуванията в настоящия дисертационен труд са осъществени съвместно с неговия научен ръководител.

Независимо от някои критични бележки и въз основа на гореописаните аргументи, за сериозната по актуалност и качество работа, оценявам представения труд като дисертабилен и отговарящ на изискванията на ЗРАСРБ и препоръчителните критерии на ХТМУ. Давайки своята положителна оценка, препоръчвам на почитаемото Научно Жури, да присъди на Кирил Свеженев Йосифов образователната и научна степен «доктор» по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология на електрохимичните производства).

18.06.2015

София

Подпис:

/доц. дхн Цветина Доброволска/