

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен “доктор”
по професионално направление

5.10 Химични технологии (Технология на електрохимичните производства)

Автор на дисертационния труд: Даниела Стоянова Христова

Тема на дисертационния труд: ДЕГРАДАЦИЯ НА ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ В УСЛОВИЯ НА ИМПУЛСНА ЕЛЕКТРОЛИЗА

Рецензент: Константин Мавродиев Петров, Проф. Д-р, ИЕЕС, БАН.

1. Актуалност на проблема.

Актуалността на представеният дисертационен труд в областта на водородните технологии се обуславя от необходимостта от научни търсения на алтернативни екологични горива и източници на енергия.

От 2003 г. водородните технологии са включени в рамковите програми на Европейския съюз, като постепенно навлизат в Европейското законодателство, а през 2008 г. Европейската общност и европейската индустрия обявяват водородните технологии за „Водеща стратегическа енергийна технология на бъдещето”.

Основна част от т.н. „Водородна енергетика” е получаването на водород чрез електролиза. Импулсната електролиза на водата е един от перспективните методи за получаване на водород. Въпреки че в литературата се срещат данни в областта на импулсната електролиза още от първата половина на миналия век, то досега този подход се използва предимно за електро-отлагане, обработка и модификация на повърхността, електро-кристализация и др.

Използването на импулсната електролиза за разлагане на вода създава по-агресивни условия за електродните материали, поради което се предполага, че ще доведе до увеличаване на тяхната деградация. В тази връзка предмет на дисертационния труд е количествената оценка на деградацията на едни от най-широко използваните електродни материали в тази област стомана 316L и титан.

Изследванията на химичната устойчивост на различни инженерни метали и техните сплави използвани за електродни материали в генераторите за окси-водородни газови смеси предоставят широки възможности за фундаментални изследвания и са

изследвани от широк кръг изследователи, защото представляват подчертан интерес за практическото им приложение като електродни материали в редица електрохимични устройства: водородни генератори, горивни елементи, генератори на кислородно-водородни газови смеси и др. До момента интереса на изследователите е фокусиран основно върху формирането на защитни корозионни слоеве върху електродните системи в процеса на импулсна електролиза.

2. Обща характеристика на дисертационния труд и познаване на състоянието на проблема от докторанта.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е с обем 93 страници, съдържа 47 фигури и 2 таблици. Цитирани са 69 литературни източника. Работата съдържа следните раздели: Въведение, Литературен обзор, Цели на дисертационния труд, Апаратура и експериментална процедура, Влияние на параметрите на импулсната електролиза върху електроди от стомана AISI 316L, Влияние на параметрите на импулсната електролиза върху електроди от титан, Изводи от дисертационния труд, Основни приноси на дисертационния труд и Литература.

2.1. Литературен обзор

Структурата на обзора е представена така, че дава възможност на читателя директно да се насочи към интригуващия го въпрос. Той е построен в логична последователност, с въвеждането на някои по-обща дефиниции и понятия, които се използват по-нататък в дисертацията. Въз основа на литературния обзор са направени следните по-важни изводи:

- Импулсната електролиза на вода е предмет на редица патенти и технологични разработки, които претендират, че процесът притежава многократно по-висока ефективност в сравнение с правотоковата електролиза. Механизмът на процесите, обаче, остава неизяснен, като в научната литература са предложени редица екзотични обяснения, като нови форми на материята, нови форми на водорода и/или водата, формиране на заредени клъстери от междинни продукти на електролизата, както и образуване на солватирани електрони в близост до електродната повърхност.

- Едно от основните предимства на импулсната електролиза е възможността за използване на неблагоприятни, лесно достъпни и сравнително евтини

електродни материали като неръждаеми стомани, титан и негови сплави. В литературата са налице множество данни за влиянието на импулсния режим върху стабилността на пасивното състояние на този тип материали, от което се обуславя тяхната устойчивост на обща и локална корозия. От друга страна, информацията за електрохимичното поведение и еволюцията на повърхностните свойства на тези материали при импулсна електролиза на вода е оскъдна и несистематична. В литературата не са намерени данни за влиянието на параметрите на импулсната електролиза (ток, напрежение, наситеност и честота на импулсите, продължителност на процеса) върху най-често използваните електродни материали (неръждаеми стомани и титан).

2.2. Мотивация, цел и дефиниране на поставените задачи

Въз основа на направения литературен обзор, напълно обосновано е мотивирана целта на дисертационния труд „Деградация на електродни материали в условия на импулсна електролиза“. Намирам за целесъобразно дефинирани и ясно формулирани трите основни задачи за постигане целта:

1. Изследване влиянието на параметрите на импулсната електролиза (ток, напрежение, наситеност и честота на импулсите, продължителност на процеса) върху електричните и електрохимични свойства на електродни материали, прилагани за разлагане на вода по този метод (неръждаема стомана тип AISI 316 и технически чист титан).
2. Изследване влиянието на параметрите на импулсната електролиза (ток, напрежение, наситеност и честота на импулсите, продължителност на процеса и разстояние между електродите) върху състава, структурата и морфологията на повърхностните филми.
3. Експериментална оценка на изменението на електричните и електрохимични свойства, йонната и електронна проводимост на повърхностните слоеве върху тези материали в резултат на експлоатацията им за импулсна електролиза на водни разтвори. Формулиране на механизъм на процесите на взаимодействие на електродните материали с електролита по време на импулсна електролиза.

2.3. Експериментална част

Успешното решаване на поставените в дисертацията задачи изискват комбинация от електрохимични методи и физични техники за анализ на повърхности и тънки филми, които дават възможност за изчерпателно характеризиране на състава, структурата и морфологията на повърхностните слоеве върху неръждаеми стомани и титан като електродни материали за разлагане на вода чрез импулсна електролиза, както и на техните електрични и електрохимични свойства.

Използваните методики са добре подбрани и по мое мнение - правилно приложени и успешно адаптирани за целите на дисертационния труд, поради което достоверността на експерименталния материал не буди съмнение.

2.4. Резултати и обсъждане

Даниела Христова се е справила успешно с разнообразните по характер и изискващи различни познания и умения научно изследователски задачи. В дисертацията е представено и аналитично обобщение на резултатите от извършената огромна по обем изследователска работа.

Изследвана е деградацията на електродните материали както за отделяне на кислород (анод) така и за отделяне на водород (катод).

Чрез сравнение на широк набор от **микроскопски наблюдения** на състоянието на повърхността на електродите след различни времена на работа е установено, че: импулсният режим оказва влияние главно върху структурата и морфологията на електрода работещ като катод; при анодите, върху пасивния филм на повърхността на които се отделя кислород, ефектът на импулсния режим е по-слабо изразен.

Предложено е обяснение на този феномен:

1. **Промени на катодната повърхност** - наблюдава се значителна повърхностна модификация на AISI 316L катоди, в резултат на което на границата с електролита се образува слой от почти чист хромен хидроксид. Формирането на този слой променя съществено електричните и електрохимични свойства на катодите, определено чрез волтаметричните и импедансни измервания. Представено е обяснение за този ефект чрез допускането, че отлагането на поръзозен слой $\text{Cr}(\text{OH})_3$, не препятства значимо движението на йоните, участващи в електродните

процеси, но води до намаляване на електронната проводимост поради по-лош контакт между частиците.

2. **Промени на анодната повърхност** – установено е, че повърхностният слой върху анодите обеднява на Cr по време на експлоатация, и/или плътността на дефектите в него намалява, което води до по-ниска йонна и електронна проводимост. Във всеки случай, този повърхностен слой подобрява защитните си свойства с протеклото количество електричество по време на импулсната електролиза (т.е. с нарастване на продължителността на импулса при постоянна честота). Този ефект вероятно може да се свърже с обогатяването на повърхностния слой на никелов хидроксид, което води до намаляване на броя на дефектите в този слой.

3. **Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд**

Основните приноси на дисертационния труд се отнасят до:

- (i) Обогатяване на съществуващите знания;
- (ii) Разработване на методи за охарактеризиране на материали;
- (iii) Показване на възможността за приложението им практиката на водната електролиза.

Приемам напълно приносите, които са дадени в края на дисертацията. По мое мнение, основните научни приноси на дисертационния труд могат да се резюмират както следва:

- 1. Характеризиране на неръждаема стомана и титан като електродни материали за разлагане на вода чрез импулсна електролиза;
- 2. Установено е различно влияние на импулсната електролиза върху анодите и катодите от неръждаема стомана и титан;
- 3. Предложено е качествено обяснение на процесите на повърхностна модификация на електродите от неръждаема стомана по време на импулсна електролиза.

4. **Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта**

По време на обсъждането на резултатите с Даниела Христова се убедих в нейната много добра научна и технологична подготовка в областта на електрохимията. От личните си впечатления и от предоставените ми материали стигам до извода, че

дисертационният труд е, в значителна степен, лично дело на докторанта, като част от изследванията са проведени в сътрудничество с научните ѝ ръководители.

5. Публикации по дисертационния труд

Дисертационният труд е разработен на базата на 3 научни труда, 2 от които са публикувани в реферирани международни списания като: International Journal of Hydrogen Energy и Bulgarian Chemical Communications. Резултатите са представени на 4 конференции: 10th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, Maragogi, Brazil, 2012; Sofia Electrochemical Days 2012; Юбилейна конференция „50 години катедра Инженерна химия“, София, декември 2013 и 8th National Conference on Chemistry, Sofia, Bulgaria, 2014.

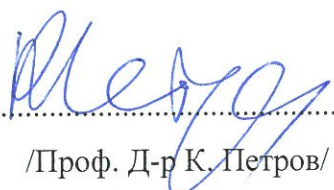
6. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания.

Дисертацията е написана особено прилежно и нямам съществени забележки. Единствената ми препоръка, по-точно пожелание е да се потърси приложение на това завършено изследване.

7. Преценка на автореферата. Авторефератът отразява коректно основните резултати, както и приносите на дисертационния труд.

8. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация е едно сериозно и задълбочено изследване. Направеният анализ показва, че материалът е дисертабилен, а темата е изключително актуална поради което с убеденост препоръчам на членовете на научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на Даниела Стоянова Христова.

гр. София, 02.02.2015 год.

Рецензент: 
/Проф. Д-р К. Петров/