

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 5.10. „Химични технологии” -
Технология на електрохимичните производства

Научна организация: Химикотехнологичен и металургичен университет -
София

Автор на дисертационния труд: инж. Даниела Стоянова Христова,
редовен докторант в ХТМУ

Тема на дисертационния труд: Деградация на електродни материали в
условия на импулсна електролиза

Рецензент: доц. д-р инж. Людмил Борисов Фачиков, член на Научното
жури, заповед НД-20-276/16.12.2014г. на Ректира на ХТМУ

Рецензията е изготвена съгласно препоръките на Правилника за
ПНСЗАД в ХТМУ.

1. Общи положения и кратки биографични данни

Инж. Даниела Христова е завършила Химикотехнологичния и
металургичен университет, София през 2009г. като магистър по
специалността „Индустриална химия” (с преподаване на френски език).
След дипломирането си последователно работи в:

2010-2011 - „Софарма“-АД (химични анализи); „Бул Еко Енергия“-
ООД (документация, предназначена за участие в европейски проекти).

2011-2013 - ХТМУ (редовен докторант); „Солери“-ООД (подготовка
и изпълнение на проекти по оперативни програми).

2013-2014 - ХТМУ (електрохимични изследвания); „Макро ГЕ“-ООД
(инженер-технолог, електрохимични изследвания).

Инж. Даниела Христова е представила всички необходими
документи по процедурата за присъждане на образователната и научна
степен „доктор”.

2. Описание на представените материали

Тематика на дисертационния труд

Дисертационният труд на инж. Даниела Христова е посветен на
изучаване процесите на деградация на електродни материали при
получаването на водород, в условия на импулсна електролиза в алкални
разтвори. Импулсната електролиза предлага по-висока енергийна
ефективност в сравнение с конвенционалните електролизьори, използвани
за получаване на водород. Едно от нейните предимства е възможността за
използване на неблагородни, лесно достъпни и сравнително евтини

електродни материали (неръждаеми стомани, титан и негови сплави). В този смисъл от първостепенна важност е изследването на електрохимичните характеристики и свойствата на този тип материали, с оглед установяване на оптимални условия при тяхното експлоатационно приложение.

Ето защо, изучаването на процесите при импулсната електролиза и поведението на електродните материали (фазов състав, структура, проводимост и др.) е актуално и много важно както от теоретична, така и от приложна гледна точка.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд на инж. Христова е написан на 91 страници, съдържа 47 фигури, 2 таблици, като са цитирани 69 литературни източници. След кратко въведение следват четири глави, в които е изложена дисертацията.

(1). В литературния обзор са разгледани теоретичните основи на импулсната електролиза (реверсивен и импулсен ток, повърхностна концентрация, влияние на двойния електричен слой и др.). Дискутиран е механизма на импулсната електролиза на водата, както и използваните електродни материали. Специално внимание е обърнато на влиянието на импулсния режим върху електродните материали.

(2). Във втората глава е описана използваната експериментална техника и експерименталните процедури. Представени са лабораторната инсталация за импулсна електролиза, електролизната клетка, работните режими, използваните материали и електролити. Описани са използваните електрохимични и физични методи.

(3). В третата глава са представени експерименталните резултати, получени при изследването на електроди от стомана AISI 316L.

(4). В четвърта глава са описани проведените изследвания с електроди от титан и влиянието на параметрите на импулсната електролиза.

След стегнато и логично изложение на получените експериментални резултати и тяхното обсъждане, дисертационният труд завършва с основните изводи и приноси, литературната справка, както и със списък на научните публикации и доклади по темата на дисертацията.

Дисертационният труд е написан логично, на добър научен език, като оформлението му в голяма степен улесняват читателя.

Осведоменост на дисертантката

В дисертацията е представен обстоен и задълбочен литературен обзор, в който след критичен анализ са систематизирани известните в литературата данни за състоянието на научните изследвания и

технологичните решения при получаване на водород, в условия на импулсна електролиза в алкални водни разтвори. Литературният обзор показва ясно, че инж. Христова е запозната много добре със съвременното състояние на разглежданите в дисертацията проблеми. Всичко това е позволило правилно да се определят и ясно мотивират задачите на дисертацията.

Последователност в провеждане на изследванията

При детайлното запознаване с дисертационния труд ясно се вижда логичната последователност при провеждане на изследванията и представяне на резултатите. Най-общо тази последователност включва:

- Изследване на електричните и електрохимичните свойства на два типа електроди (неръждаема стомана тип AISI 316L и технически чист титан) при електролизата на водата в импулсен режим.
- Оценка на йонната и електронната проводимост на повърхностните слоеве върху електродните материали, формирани при тяхната експлоатация.
- Изучаване влиянието на напрежението, плътността на тока, наситеността и честотата на импулсите, продължителността на процеса върху състава, структурата и морфологията на формираните повърхностни филми.
- Предлагане на механизъм, който описва взаимодействието на електродните материали с електролита в хода на импулсната електролиза.

Експериментална методика и достоверност на резултатите

За провеждане на изследванията е събрана апаратура за импулсни и постояннотокови измервания. При изпитванията са използвани модерни електрохимични: волтаамперометрия, електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) и физични методи: рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), сканираща електронна микроскопия (SEM). Използването на тези експериментални методи е гаранция за достоверността на получените резултати.

3. Обща характеристика на научната и научно-приложна дейност на кандидата и основни резултати

Електроден материал (стомана AISI 316L)

Чрез SEM-изображения е установено, че импулсният режим оказва влияние главно върху структурата и морфологията на катодната и по-малко върху анодната повърхност. При катодна поляризация изпитваната

стомана претърпява значително по-забележими промени в сравнение при анодната поляризация.

Изследвана е структурата и морфологията на формираните повърхностни слоеве (върху катода и анода) при вариране на честотата и наситеността на импулса. Нееднородността на повърхността на катодите нараства с продължителността на импулса, при постоянна честота. Намерено е, че корозионните продукти са по-дребнозърнести в импулсен режим, в сравнение с постояннотоковия.

Повърхностните слоеве са охарактеризирани и чрез волтаамперометрична методика. Проведени са *EIS*-измервания за оценка на параметрите на импулсната електролиза върху електрохимичните свойства на формираните повърхностни слоеве. Получените резултати са в добро съгласие с *SEM*-изображенията.

Образците, получени при вариране на условията на електролизата (ток, напрежение, наситеност на импулса, честота, време) са охарактеризирани с *XPS*-спектроскопия.

Получените експериментални резултати ясно показват, че при разлагането на водата освен образуване на водородно-кислородна смес, протичат повърхностни процеси на електродите като съответно се променят и техните електрични и електрохимични свойства. В резултат от импулсната електролиза се наблюдава значителна повърхностна модификация на катодите от AISI 316L. Това води до съществена промяна на техните свойства, което се потвърждава и от резултатите, получени при волтаметричните и импедансните измервания.

Електроден материал (технически чист титан)

Чрез електрохимични методи (циклична волтаамперометрия и електрохимична импедансна спектроскопия) е изучено влиянието на параметрите на процеса върху електричните и електрохимични свойства на повърхностните филми, формирани върху титановите електроди.

Установено е че, електронната проводимост на повърхностните филми върху анодите и катодите намалява с нарастване наситеността на импулса (при постоянна честота) и с нарастване честотата на импулса (при постоянна наситеност).

Аналогично на повърхностните филми върху стоманата, капацитетът на двойния слой на границата повърхностен филм/електролит нараства с наситеността на импулса. Това е указание за увеличаване на геометричната и/или енергетична хетерогенност на повърхността при тяхната експлоатация.

Понижаването на електронната проводимост на повърхностните филми върху анодите от титан, в резултат на електролизата, може да бъде свързано с нарастване на тяхната дебелина. Показано е, че йонната

проводимост е резултат на миграцията на кислородни аниони в условия на силно електрично поле.

4. Основни научни и научно-приложни приноси

Справката за научните приноси, която инж. Христова е представила, вярно и достатъчно пълно отразява научните и научно-приложни приноси в дисертацията. Тази справка ще бъде представена на защитата, така че едно отделно подробно обсъждане на тези приноси в рецензията няма да правя. Най-общо и в най-съкратена форма, ще резюмирам основните приложни и теоретични приноси на дисертационния труд:

Приложни приноси

При експлоатацията на електроди от стомана AISI 316L и от технически чист титан в условия на импулсна електролиза в алкални среди, се формират повърхностни слоеве-филми. Чрез електрохимични изследвания е измерена електронната и йонна проводимост на тези филми. Определена е повърхностната структура и морфология на образците (XPS-анализ) при различни условия на работа.

Количествено е оценено влиянието на параметрите на импулсната електролиза – наситеност на импулса, честота на импулса и продължителност на процеса върху електронната и йонна проводимост на повърхностните филми, формирани върху анодите и катодите от неръждаема стомана и титан. Възможността да се контролират работните условия на процеса е особено полезна при дългосрочните изпитвания на електродните материали

Установена е повърхностна модификация на електродите от стомана AISI 316L в хода на импулсната електролиза, свързана с транспасивното разтваряне на хром от анода и последващото му отлагане върху катода под формата на поръзозен филм от хромен хидроксид.

На основа на получените експериментални данни е изградена обща представа за катодните и анодни процеси при импулсната електролиза.

Теоретични приноси

Намерено е, че процесите на йонен транспорт през повърхностните филми протичат в резултат на миграция по ваканционен механизъм в условия на силни полета.

Установено е, че окислително-редукционните процеси върху тези електродни материали се лимитират от преноса на електрони през повърхностния филм чрез директно или резонансно тунелиране. Този механизъм е в добро съгласие с данните за състава на повърхностните филми върху анодите и катодите, в зависимост от параметрите на процеса.

На основата на тези представи са обяснени измененията на електричните и електрохимичните им свойства по време на експлоатация, в условия на импулсна електролиза.

5. Критични бележки и препоръки

По същество към дисертационния труд нямам забележки. Разбира се, че и при най-задълбочените изследвания не може да бъде даден пълен отговор на всички подробности. Струва ми се, че е добре да се представи едно по-подробно сравнение на характеристиките на изучените два електродни материала с оглед на тяхното практическо приложение. Освен това, представлява интерес да се дискутира ситуацията когато в системата могат да се използват едновременно двата материала - стомана(катод)/титан(анод) или обратно.

6. Лични впечатления от кандидата

Нямам лични впечатления от работата на инж. Даниела Христова. Представените материали обаче напълно ме убеждават, че тя е много добър експериментатор, с широки интереси и висока компетентност в областта на електрохимичните изследвания. Дисертационният труд представя инж. Христова като млад изследовател със задълбочени познания в теорията и практиката на получаване на водород чрез електролиза на вода. Тя е овладяла и приложила отлично редица съвременни електрохимични и физични методи и определено показва, че е способна успешно да поставя и решава задачи в тази важна и с бъдеще приложна област на електрохимията.

7. Заключение

Авторефератът на дисертацията е направен съгласно изискванията, като вярно отразява получените в дисертационния труд резултати и неговите приноси.

Включените в дисертационния труд научни изследвания по своя обем, качество и значимост на резултатите, както и публикациите, представлящи по-голямата част от тези резултати пред научната общност, напълно отговарят на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни звания и заемане на академични длъжности в ХТМУ, София. Дисертационният труд в голямата си част е лично дело на инж. Д. Христова и е изпълнен в Центъра по водородни технологии под ръководството на проф. д-н Цвети Богданов Цветков и доц. д-р Ива Бетова – Божинова, ТУ – София.

Ето защо, като изразявам своето **положително** становище, си позволявам да препоръчам на Почитаемото научно жури да присъди на инж. Даниела Стоянова Христова образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 5.10. Химични технологии - „Технология на електрохимичните производства“.

София,

03.02.2015

Рецензент:

