

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност 5.10 „Химични технологии“
(Технология на електрохимичните производства)

Научна организация: Химикотехнологичен и металургичен университет - София

Автор на дисертационния труд: Кирил Свеженев Йосифов, инж., редовен докторант при катедра „Неорганични и електрохимични производства“ на ХТМУ

Тема на дисертационния труд: „Изследване на катодните процеси върху модифициран с оксиди стъкловиден въглерод в разтвори на натриев хлорид, натриев хидроксид и натриев хипохлорит“

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж., член на Научно жури назначено със Заповед # НД-20-138/13.05.2015 г. на Ректора на ХТМУ

В рецензията си ще следвам традиционните въпроси при рецензиране на дисертационен труд за образователна и научна степен „доктор“:

1. Кратки биографични данни за кандидата. Кирил Йосифов е роден през 1984 г. в гр. Дупница, където завършва средно образование. Завършил е висше образование в ХТМУ по специалността „Неорганични химични технологии“ (бакалавър) през 2009 г. и специализация „Електрохимия и защита от корозия“ (магистър) през 2010 г. В периода 2011 – 2014 г. е редовен докторант към катедра Неорганични и електрохимични производства“ на ХТМУ. Отчислен от докторатурата с право на защита през 2015 г.

2. Актуалност на проблема. Както е известно, методите на електрохимичен синтез на органични и неорганични съединения навлизат масово в практиката поради технологичните и екологични предимства, които те предлагат спрямо класическите химични методи за синтез, както и поради възможностите за тяхното ефективно управление и автоматизация. В това отношение широко разпространение са получили процесите на промишлена електролиза на електролити на базата на натриев хлорид поради възможностите за получаване на важни индустриални продукти като хлор, натриев хидроксид, натриев хипохлорит и други хлорни съединения. Основните пътища за повишаване на ефективността на тази група електролизни процеси са: разработване на нови електродни материали, оптимизиране на електролизните параметри с оглед повишаване на добива на продукт и намаляване на разхода на електроенергия, усъвършенстване на конструкцията на електролизаторите и т. н. В тази връзка, редица въпроси с свързани с избора и ефективната работа на материалите за катода изглеждат недостатъчно пълно решени, което се отразява неблагоприятно върху разхода на електроенергия при електролизния процес и възможностите за обратна редукция на някои готови продукти.

Ето защо считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд, насочени към разработване на нови катодни материали, както и оценка на основни характеристики на процеса на електролизно получаване на натриев хипохлорит от хлоридни разтвори, са напълно актуални и представляват интерес за електрохимичните технологии.

3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състоянието на проблема от докторанта. Рецензираният дисертационен труд е доста обширно по обем и комплексно експериментално изследване върху получаването и охарактеризирането на образци за електроди от стъкловиден графит, модифициран с наноструктурирани покрития от оксиди на цирконий, перий и итрий, електрохимични изследвания на

получените електроди в моделни разтвори на натриев хлорид, натриев хидроксид и натриев хипохлорит като електролитна среда за процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит и определяне на някои основни параметри на този процес. Бих желал да отбележа, че тези изследвания засягат доста сложни в електрохимично отношение системи метал/електролит, поради което докторантът е трябвало да приложи серия от електрохимични, аналитични и физични методи, както и да положи значителни усилия за преодоляване на някои експериментални трудности, което е създало добра база за успешно реализиране на образователните цели на докторантурата.

Дисертацията е написана на 92 страници, съдържа 25 фигури и илюстрации и 9 таблици, цитирани са общо 104 литературни източници.

В литературния обзор на дисертацията е направен кратък преглед на литературата в областта на електрохимичната система $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, като основателно е отделено най-голямо внимание на съществуващите данни за катодните процеси при електрохимично получаване на NaClO и използваните материали за катоди при този процес. Разгледани са по-обстойно електрохимичните методи за получаване на наноструктурирани слоеве и материали с потенциално приложение като електроди за електрокаталитични и аналитични цели - наноструктури на базата на металите Ni , Co , Au , Pt и оксиди MnO_2 , PbO_2 , Al_2O_3 , както и такива съдържащи Ce , Zr , Y . Положително е, че литературният обзор завършва със систематизирано заключение за възможностите на електрохимичните методи за получаване на наноструктурирани материали за електроди. Въпросите в тази част на дисертацията са разгледани сбито и ясно, а разглежданият материал е систематизиран добре, което показва, че докторантът е запознат със специализираната литература и е навлязъл доста добре в изследваната от него област.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При изследванията по дисертацията са използвани класически електрохимични методи - циклична волтамперометрия и потенциодинамична поляризационна методика, физични техники - SEM и XPS за наблюдение на повърхностната морфология и получаване на данни за повърхностния състав на изучаваните електроди, аналитични методи за определяне на концентрацията на NaClO в разтвора, както и изчисления на добива по ток и специфичния разход на електроенергия и др. Избраните методи са съвременни и традиционни за този тип изследвания и правилно приложени, поради което достоверността на експерименталния материал не буди съмнение.

Тук бих желал, обаче, да отбележа някои *пропуски и неизяснени въпроси* в представения дисертационен материал: **(а)** В дисертацията липсва информация дали е правена статистическа обработка и каква е възпроизводимостта на измерваните или изчислени величини, като например: поляризационни характеристики на различните електроди, тафелови константи, добив по ток, разход на електроенергия и т.н.; **(б)** Липсва мотивация за избора на скоростта на разгъване на потенциала 50 mV/s при изследванията с потенциодинамичния поляризационен метод; **(в)** Липсва ясна мотивация и за избора на концентрацията на NaClO (0,07 M) в моделния електролит; **(г)** Липсва информация как са подбрани условията за формиране на оксидните покрития от Ce , Zr , Y ; **(д)** Липсва мотивация за необходимостта от нанасяне на меден подслой и защо този слой е отложен при различните образци с различна плътност на тока (т.е. защо е с различна дебелина); **(е)** Количествена мярка за електрокаталитичната активност на електроден материал по отношение на даден процес е обменния ток или константата „а” в уравнението на Тафел, приложено само при доказан кинетичен контрол на процеса, а не константа „в”, която се определя и цитира в дисертацията; **(ж)** Допуснати са голям брой технически грешки при набиране на текста на дисертацията. Ще отбележа само част от тях - напр. при приносите (1/2 стр., на стр.83) са допуснати 10 грешки, при списъка на символите (2/3 стр., на стр.2) - 14 грешки, записано е „потенциостатични” вместо „потенциодинамични” поляризационни зависимости (стр. 44) и т.н.

5. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносите в дисертацията имат научно-приложен характер и се отнасят до получаване на данни за нови електродни материали и за основни параметри на процеса на електролизно получаване на натриев хипохлорит. По мое мнение, *основните постижения* на дисертационния труд могат да се резюмират съвсем накратко:

а) Получени са електродни материали на базата стъкловиден графит с електрохимично формирани наноструктурирани покрития от оксиди на Се, Zr и Y за катоди при процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит. Изследвана е повърхностната структура на електродите и е установено, че оксидните покрития се състоят от агломерати, чийто градивни частици са наноразмерни;

б) Направена е качествена оценка на електрокаталична активност на някои от разработваните катодни материяли по отношение на реакцията на отделяне на водород и на химическа устойчивост в разтвори на натриев хлорид, хидроксид и хипохлорит;

в) Получени са полезни за практиката данни за някои основни параметри на процеса на електрохимично получаване на натриев хипохлорит с използване на разработваните материали като катоди – добив по ток, специфичен разход на електроенергия и др.

6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. От предоставените ми материали и от лични впечатления, стигам до извода, че дисертационният труд в значителна степен е лично дело на К. Йосифов, като изследванията са проведени в секция „Електрохимия и защита от корозия“ под ръководството на научния ръководител на докторанта - доц. Любомир Петков, в сътрудничество и с помощта на проф. Д. Стойчев от ИФХ-БАН.

7. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 1 публикация в национално списание с ИФ (*Bulg. Chem. Comm.*). Освен това, части от дисертационния труд са докладвани на една международна конференция, две национални конференции с международно участие, както и 3 университетски конференции на млади учени и докторанти, но текстовете на докладите или постерите не са представени с материалите на докторантурата. Така, че по наукометрични показатели дисертацията отговаря на препоръчителните изисквания в Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности (чл. 11, т. 1 и 4).

8. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към електрохимичните технологии. Данните за катодните отнасяния на слоевете от оксиди на Zr, Се и Y в електролитни среди близки до условията на електролизно получаване на NaClO и особено – за повишаване на токовата ефективност при използване на катоди от наноструктуриран слой от ZrO₂, отложен върху стъкловиден въглерод, са полезни в усилията за търсене на нови ефективни електродни материали, както за и избягване на несъобразната в екологично отношение добавка от хромати към електролита. Някои от резултатите от лабораторните изследвания върху електрохимичния синтез на NaClO могат да бъдат добра основа за технологични решения и това определя настоящия дисертационен труд към групата на полезни за практиката дисертации.

9. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми на дисертационния труд, бих желал да отбележа:

С оглед изясняване на възможностите за приложението им като катоди при електрохимично получаване на NaClO , е наложително да се разширят значително изследванията, особено във фундаментален аспект, върху електрохимичните отнасяния и електрокаталитични свойства на електродите от оксиди на Zr, Ce и Y в хлоридни разтвори. Използваните електрохимични методи тук биха могли да се разширят със съвременни нестационарни методи, като импедансна спектроскопия, която е особено полезна при изучаване на многостадийни електрохимични процеси и при формиране на повърхностни съединения, както и да се съчетаят по-тясно електрохимичните методики със съвременни физични техники за наблюдение на характера на корозионните поражения, измененията в състоянието и състава на повърхността на електродите, и особено - на устойчивостта на тяхната електрокаталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на водород, както и на корозионната им устойчивост при продължителна електролиза. Нужно е така също да се направи по-пълна технологична и икономическа оценка на ефективността на процеса на получаване на NaClO при използване на катоди от изследвания тип оксиди на доста скъпи метали.

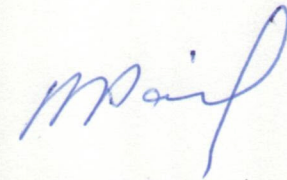
10. Преценка на автореферата. Авторефератът отразява коректно и достатъчно пълно резултатите на дисертационния труд.

11. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво и научно-приложни приноси, публикации в литературата и доклади на научни форуми отговаря на препоръчителните изисквания в Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности (чл. 11, ал.4).

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научно-приложните приноси на дисертационния труд, полезността на получените резултати за развитието на технологията за електрохимично получаване на натриев хипохлорит, както и успешното изпълнение на образователните цели на докторантурата, изразявам своето **положително** становище и препоръчам на членовете на Научното жури при ХТМУ за провеждане на публичната защита на по-горния дисертационен труд, да **гласуват за присъждане на образователната и научна степен "доктор" инж. Кирил Свеженев Йосифов** по научната специалност 5.10 „Химични технологии“ (Технология на електрохимичните производства).

София, 02.06.2015 г.

Рецензент:


/проф. дхн Р. Райчев/