

СТАНОВИЩЕ

относно дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 5.10 Химични технологии (Технология на електрохимичните производства)

Дисертационният труд на тема „*Изследване на катодните процеси върху модифициран с оксиди стъкловиден въглерод в разтвори на натриев хлорид, натриев хидроксид и натриев хипохлорит*“ е разработен от инж. КИРИЛ СВЕЖЕНОВ ЙОСИФОВ, редовен докторант в катедра „Неорганични и електрохимични производства“ на ХТМУ. Инж. Кирил Йосифов е представил всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор“.

Изготвил: доц. Людмил Борисов Фачиков, член на Научното жури със заповед НД-20-38/13.05.2015 г.на Ректора на ХТМУ.

Настоящото становище е изготвено съгласно изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности (ППНСЗАД) в ХТМУ. В становището ми не са посочени биографични данни, мнение за публикациите по темата на дисертацията, както и лични впечатления за инж. Кирил Свеженов Йосифов.

Дисертационният труд на инж. Кирил Йосифов е предложен за допускане до защита, след обсъждане на разширен научен съвет в катедра „НЕП“ на 20. 03. 2015 г.

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Хлоралкалната електролиза е една от най-мащабните електрохимични технологии в света. Тя е вторият по големина потребител на електроенергия сред електролизните производства. Получаваните при нея хлор и натриев хидроксид са сред първите десет химически препарати, произвеждани в света. Те, заедно с натриевия хипохлорит, участват в производството на голямо разнообразие от продукти, използвани в ежедневието – фармацевтични и перилни препарати, дезодоранти, дезинфектанти, пестициди, пластмаси, избелители в текстилната и целулозно-хартиената промишленост, в металургията на цветните метали, за хлориране на питейна вода, очистка на отпадъчни води и др.

Известно е, че анодите играят важна роля в хлоралкалната електролиза – материалът, от който се изработват трябва да има ниско свръхнапрежение на разряд на Cl^- - иони и високо за OH^- . Освен това, те трябва да притежават много добра устойчивост и да не се разрушават под въздействието на хлор, кислород, солна и хлориста киселина.

Не по-маловажно в електролизния процес е значението на катодите, тъй като върху тях се извършва редукция не само на H^+ -иони например, но и на получаваните в прикатодното

пространство съединения. Последното води до загуба на готов продукт, понижаване на използваемостта на тока, преразход на енергия.

В последните години се наблюдава повишен интерес към електрохимичното получаване на хипохлорит като за предотвратяване на катодната му редукция, в разтвора се прибавят хромови или калциеви съединения. Последните формират върху катода филми, които препятстват достъпа на хипохлорита до него. Въпреки многогодишните изследвания, използваните досега катодни материали не задоволяват напълно протичащите върху и около тях процеси, както в технолгичен, така и в екологичен аспект.

Изследванията в дисертационна работа са свързани с прилагането на нови катодни материали и определяне на основните параметри при получаването на натриев хипохлорит, и в този смисъл считам, че предметът на дисертацията е напълно актуален и представлява безспорен интерес, както от научна, така и от приложна гледна точка.

Дисертацията е написана на 92 страници, съдържа 25 фигури, една фотографска снимка и 9 таблици. В литературния обзор са използвани 104 литературни източници.

Представянето на дисертационния труд следва класическа структурна схема: *Увод; Литературен обзор, завършиващ с изводи; Цел и задачи; Методи за изследване и апаратурно оформление; Експериментални резултати; Заключение; Приноси; Литература.*

В литературния обзор накратко са описани електролизните процеси в системата $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, разгледани са най-често използваните аноди, както и по-съвременните мембрани методи при получаването на NaClO . По-обстойно са обсъдени редукционните процеси, извършващи се върху различни катодни материали, използвани при синтеза на NaClO .

Най- подробно в литературната справка са разгледаниnanoструктурирани слоеве от различни метали и оксиди ($\text{Ni}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{MnO}_2, \text{PbO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$, както и оксидни nanoслоеве на Ce, Zr и Y) - методи на получаване, характеристики и приложение за аналитични и катализитични цели, при синтез на различни вещества, за защита от корозия, подобряване на магнитни показатели и др. Въпреки сравнително подробното разглеждане на nanoслоевете в обзора, не успях да открия примери на използването им при получаването на NaClO .

От изводите на обзора най-значителен е този за подчертано установената в последните години тенденция за електрохимично модифициране на повърхността на стъкловиден въглерод с металооксидни филми с големина на частиците под 100 nm. Именно тъкъв материал (модифициран с оксиди на Ce, Zr и Y) е използван при изследванията в дисертацията.

Целта и задачите, поставени в дисертацията са формулирани ясно, кратко и са реалистични за изпълнение.

За успешното решаване на поставените в дисертацията задачи са използвани разнообразни експериментални *методи и техники*: *физични* - (SEM и XPS) за охарактеризиране на повърхностната морфология и определяне на химичния състав на катодите; *електрохимични* – (циклична волтамперометрия и потенциодинамична поляризация) за изследване на електрохимичното поведение на катодите в разтвори на натриев хлорид, натриев хидроксид и натриев хипохлорит; *химични аналитични* – за определяне концентрациите на разтворите; *изчисления*, за определяне добива по ток, коефициентите на превръщане, разхода на електрическа енергия и др.

В частта *Експериментални резултати* са представени химичният състав (ZrO_2 , CeO_2 и Y_2O_3) и морфологията (агломерати, съставени от частици с размери под 100 nm) на модифицирания стъкловиден въглерод, използван като катоден материал. От снетите циклични волтамперометрични и потенциодинамични поляризационни зависимости са определени по-важните електрохимични показатели на протичащите на катода редукционни реакции на $NaClO$ и отделянето на водород (пикове на редукция, тафелови наклони, стационарни токове и потенциали, и др. Описани са резултатите при електролизното получаване на $NaClO$ от разтвор на $NaCl$ върху различни катоди – графит, желязо, стъкловиден въглерод и при добавка от хромати. От изчислените характеристики добив по ток, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и специфичен добив, е показано, че най-добрите резултати са при използване на графит и прибавяне на Na_2CrO_4 към разтвора. Близки до тези резултати са получени при използване на катод от наноразмерен ZrO_2 , върху нанесен в реверсивен режим на стъкловидния въглерод меден подслой. Максимална използваемост по ток, при отделянето на H_2 върху модифицирани с ZrO_2 и $ZrO_2 + CeO_2 + Y_2O_3$ катоди е изчислена за същия електрод.

Съответствие между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът е направен съгласно изискванията на Правилника, като съответства на получените в дисертационния труд резултати и направени изводи.

Приноси на дисертационния труд - характеристика и оценка

Приносите на дисертационния труд по своя характер са научно-приложни и накратко могат да се сведат до следното:

- Използвани са нови материали отnanoструктурирани слоеве на оксиди на Ce, Zr и Y върху стъкловиден въглерод, използвани като катоди при електролиза във водни разтвори на $NaCl$, $NaOH$ и $NaClO$, и е определен техния химичен състав и морфология.

- С помощта на различни методи са определени някои електрохимични характеристики на новите материали в разтвори на NaCl, NaOH и NaClO (пикове на редукция, тафелови наклони, стационарни токове и потенциали, каталитична активност и др.)
- Изчислени са важни за практиката показатели при електролизното получаване на NaClO (добив по ток, специфичен разход на електрическа енергия, коефициент на превръщане и др), получени върху различни катодни материали.

Публикации по темата на дисертационния труд

Резултатите, получени при разработване на дисертацията са публикувани в:

Списание с импакт-фактор (Bulg.Chem.Comm.) – 1 бр.; *доклад на международна конференция* – 1бр.; *доклади на национални конференции с международно участие* – 2 бр.; *доклади на университетски конференции* – 3 бр.; *доклад на научна конференция на БАН* – 1 бр.

Тези наукометрични показатели удовлетворяват препоръчителните изисквания на Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ (ППНСЗАД, чл. 11).

Бележки и коментари

- Дисертацията не е оформена прецизно. Допуснати са много грешки и неточности: правописни грешки, които приемам за случайни; граматически грешки – запетай, членувания и др.; теминологични грешки – „стационЕрен“ ток, потенциал, вместо стационарен и др.; русизми – „се явява“, вместо е, „значение“, вместо стойност; смислови грешки – „В настоящия период на развитие на технологията има практически безспорно разработване на миниатюризацията на електронните компоненти“, „Вълната на любопитство какво се случава в наномащаб води и до производство наnanoуреди“, „За решаването на така поставената цел са решавани следните задачи“ и т. нат.
- Няма или не са достатъчно обяснени причините или мотивацията за подбор на условията, при които са проведени изследванията – концентрации на разтворите, скорост на разгъване на потенциала и др. Липсват и данни за възпроизвеждането на резултатите.
- Как може да бъде обяснено силното влияние на „медния подслой“ върху резултатите?
- Повечето изводи са прекалено „обяснителни“, някои от тях могат да се обединят.

Заключение

Независимо от направените забележки, разглежданият дисертационен труд приемам за пионерен и се надявам за продължаване и задълбочаване на изследванията. Иначе, по обем,

приноси и публикувани резултати пред научната общност, дисертацията отговаря напълно на законовите и препоръчителни изисквания на ЗРАСРБ, и на Правилника за условията и реда за придобиване на научни звания и заемане на академични длъжности в ХТМУ, София.

От казаното по-горе, давам своята **положителна** оценка на представения дисертационен труд и предлагам на почитаемите членове на Научното жури, да се присъди образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност 5.10. Химични технологии (Технология на електрохимичните производства) на инж. *КИРИЛ СВЕЖЕНОВ ЙОСИФОВ*.

София, 30.06.2015г.

Изготвил становището:

/доц. д-р Л. Фачиков?