

СТАНОВИЩЕ

върху дисертационен труд на тема „Електрохимично получаване на многокомпонентни сплави на металите от подгрупата на желязото, включващи W, Mo и P и охарактеризирането им като каталитичен материал в алтернативни източници на енергия“ за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на инж. **Васил Димитров Бъчваров** – химик, докторант на самостоятелна подготовка в секция “Електрохимия и корозия”.

Член на научно жури: Антон Ангелов Момчилов, д-р, проф.

Водородните технологии, включват електролизно производство на водород и неговото акумулиране и транспортиране. За производство на водород могат да се прилагат възобновяеми енергийни източници. Преобразуването на химичната енергия на водорода в електрическа чрез горивни елементи е обект на интензивни научни изследвания. През последните 10 години усилията на учените са съсредоточени върху оптимизиране и усъвършенстване на електролизаторите и горивните елементи, а именно висока специфична енергия, респективно мощност, относително ниска цена и висока ефективност. Използването на електроди с Pt и Pd катализатори във водородните генератори силно оскъпява процеса на електролизно разлагане на водата, а така също и на горивните елементи. Това налага създаването на нови каталитични електродни материали, несъдържащи благородни метали. Изискването към тях е да притежават висока проводимост, силно развита специфична повърхност и ниско свръхнапрежение спрямо реакцията на отделянето на водород и кислород.

Това определя целта на настоящия дисертационен труд. Поставените задачи са точно подбрани за изпълнението на поставената цел. Дисертационният труд е написан на 94 страници формат А4 и съдържа 39 фигури (повечето с подфигури), 15 таблици и 42 химични уравнения. Цитирани са 108 литературни източника като 28 от тях са използвани в раздел резултати и обсъждане. Литературната справка показва задълбоченото запознаване с проблематиката.

В теоретичната част са разгледани термодинамичните принципи за електрохимично съотлагане на метали като явление. Показани са и кинетичните условия за електролизното отлагане на сплави. Направено е задълбочено проучване на условията за електролизно получаване на разнородни метални сплави, както и тяхното приложение в различни области и по-специално за електрохимичното разлагане на вода. Направен е преглед на приложението на електрохимично отложени сплави като електродни материали в микробиални и горивни елементи. Показан е и предишният опит в ИФХ за електрохимичното получаване на метални сплави.

Разнообразните изследователски методи, използвани за получаване и анализиране на изследваните композитни материали и тяхното приложение, показват овладяването им от докторанта, т.е. че освен задължителните курсове е налице и допълнително изпълнение на обучителната част от програмата. Използвани са различни електрохимични методи като галваностатични, потенциостатични, импулсни, CVA и EIS. Сравнителните електроди са подбрани точно в съответствие с използваните електролити. Голямо е и разнообразието на използваните физични методи – SEM, EDS, XRF, XRD и XPS.

Изследвано е получаването на сплави от групата на желязо от различни състави електролити и условия на отлагане чрез CVA. Направено е точно и ясно тълкуване на

получените резултати. Изяснено е действието на двете добавки и на фосфора за получаването на сплави с различен състав. Показано е, че фосфорът може да се вгражда по директен и индиректен механизъм. Изяснено е при кои условия на отлагане кой от механизмите действа. Получените покрития са охарактеризирани физикохимично – морфология, кристални фази и взаимодействието на фосфора с металите. Получените композити са изследвани като катализатори за отделяне на водород (POV) и кислород (POK) в алкален електролит. Използвана е и електрохимична импедансна спектроскопия за анализ на каталитичната активност на композитите. Дадено е разумно обяснение за добрата им каталитична активност. Разработени са електролити и условия за отлагане на композити с включени W или Mo. Те също са изследвани физикохимично и като катализатори за POV и POK. Добро впечатление прави обобщението на композитите с най-добра каталитична активност. Използван е оригинален подход за получаване на нови електроди с наноструктурирани композити върху въглеродно кече или хартия. Показано е, че в микробиални клетки електроди с наноструктури от чист Ni дават по-добри резултати от тези с NiFeP.

Изводите адекватно отразяват получените резултати. Основните научни и научно приложни приноси могат да се систематизират според мен както следва:

Направено е широкообхватно методично изследване на влиянието на състава на електролита и условията на съотлагането на метали от подгрупата на желязото без и с добавка на P, W и Mo. Композитите са тествани като катализатори за получаване на водород и кислород като на някои от тях активността е по-добра от класическите катализатори. Разработени са оригинални електроди за микробиални клетки и за ПЕМ електролиза.

Авторефератът отразява основните резултати от дисертационния труд. Основната част от резултатите в дисертационния труд са оформени и отразени в 4 публикации, три, от които с IF. Три от публикациите имат общо 38 цитата, което говори за тяхната стойност. Трудовете с участието на докторанта имат общо 77 цитирания.

Към дисертацията имам следните забележки от общ характер:

- при написването на текста са допуснати доста грешки – главно изпуснати или сменени букви, тирета (напр. , стр. 13, ред 5, „нарастяването“, стр. 14 „обесняват“, „най- висока“, стр. 15, р. „симтезираните“ и др.;
- граматични – подлогът в непълен член (напр. стр.15, р. 3, „катализатора“ е подлог);
- смислови – „Ni-W /оокислени въглеродни влакна електроди“, „Ni-W /обикновени въглеродни влакна електроди“ (стр. 15, ред5 и7 отдолу нагоре).

По съществуващото на работата имам следните забележки:

- технически – т. 5 е SEM и EDS, а т. 6 е EDS; използват се различни мерни единици – напр. 0,5 V, 0.06 V, но 200 mV (стр. 33); не на всички SEM снимки са дадени увеличението.
- на стр. 10 е написано „Катодното отделяне на водород е двуелектроден процес...“, което звучи странно.
- не смятам е видно, че от данните на табл. 4 „Fe се включва в покритията за сметка на Ni“.

- според мен наличието или липсата на фосфор не влияе на каталитичната активност на отделянето на кислород (фиг. 24, б).

- Фиг. 39, а - добре би било да се илюстрира точността на метода поради наличието на флукутации.

Имам и следните въпроси:

- при анодно отделяне на кислород – дадените схеми дали са за реакции (31) и (32)?;

- на фиг. 14 зависимостта при $10\text{A}/\text{dm}^2$ изглежда може да се разложи на две прави?;

- как е осъществена връзката въглеродно кече/токовод?;

- електродът кече/Ni дава два пъти по-голяма мощност от кече/Ni/Fe/P. Считате ли, че по-доброто поведение се дължи на каталитична активност?;

- отбелязвате, че композитът абсорбира водород и си подобрява каталитичната активност. Имате ли представа какво е количеството на абсорбирания водород?

Независимо от забележките, по-скоро граматични и технически, дисертацията е едно методично изследване на процесите на съотлагане на метали от подгрупата на желязото, както и в съвместно с волфрам, молибден и фосфор в различни електролити и условия на отлагане. Постигната е по-добра каталитична активност от получените композити за реакциите на отделяне на водород и кислород в сравнение с класическите катализатори от платиновата група. Това ми дава основание с убеденост и удоволствие да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждането на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност Електрохимия (вкл. химични източници на тока) на инж. Васил Димитров Бъчваров.