

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд „Получаване и характеризиране на смесени оксидни филми на Zr с редкоземни елементи Се и Y за каталитично приложение” представен от Александър Светославов Цанев, докторант при „ИОНХ, БАН”, за получаване на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление Химически науки (4.2), Научна специалност „Химия на твърдото тяло” (01.05.18)

*Рецензент: проф. дхн инж. Асен Ангелов Гиргинов, ХТМУ-София*

### БИОГРАФИЧНИ БЕЛЕЖКИ

Александър Цанев е завършил СУ „Св. Климент Охридски“ (1995-2000). Дипломирал се е като магистър по химия (специалност „Неорганична и аналитична химия“). През 2003 е постъпил на работа в „Института по обща и неорганична химия“, БАН. От тогава до настоящия момент, последователно работи на длъжността „специалист“ (в периода 2003-2005), „докторант“ (2005-2008) и отново като „специалист“ (2008-2017).

### ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

#### *Тематика на дисертационния труд*

Необходимо е да се отбележи, че поставени за изследване задачи в дисертационния труд са както много важни, така и много актуални. Те са важни, защото в последните години се наблюдава все по-нарастващ интерес към създаването на нови ефективни каталитични материали на основата на смесени оксидни системи. Изучаването на методите и условията на формиране на тези оксидни филми имат съществено значение за изясняването на техните електрокаталитични свойства.

В представената от Александър Цанев дисертация подробно е изследвано електрохимичното получаване на оксидни каталитични материали на основа на  $ZrO_2$  с добавка на оксиди на Се и Y. Тези изследвания имат важно значение за разширяване на познанията за електрохимичните процеси на формиране на тези системи върху метални подложки. Чрез контролиране на параметрите на електрохимичния процес се получават оксидни системи с определен химичен състав, морфология, дебелини. Използваните модерни съвременни методи е позволило детайлно да бъдат охарактеризирани формираните тънки оксидни материали. С получените смесени оксидни филми са изработени серии от газодифузионни електроди с различен състав. Каталитичното действие на получените електродни материали е тествано при някои реакции.

Проведените изследвания са и много актуални, защото тези оксидни системи са показали определен потенциал за някои практически приложения. С газодифузионни електроди изградени с тези оксидни филми е изучена електрокаталитичната им активност при някои широко разпространени реакции.

### **Структура на дисертационния труд**

Дисертационният труд на Александър Цанев е написан на 142 страници, съдържа 52 фигури и 11 таблици, като са цитирани 246 литературни източници. Дисертацията е изложена в 8 глави, в които последователно са представени:

**(I) Увод** В него са посочени възможностите да се формират смесени оксидни материали на основа на циркониев диоксид ( $ZrO_2$ ). В тези материали могат да се комбинират химичните и механични свойства на съставлящите ги оксиди, като в резултат се получават ефективни материали с широко приложение като катализатори, носители, модификатори, и други функционални покрития.

**(II) Цели** Електрохимично получаване и охарактеризиране на тънки филми от смесени оксиди на  $ZrO_2$  с такива на редкоземните елементи (Ce и Y). Изучаване условията на процеса върху химичния и фазов състав, морфологията, структурата, дебелината и адхезията към подложката на отложените тънки филми. Чрез асемблиране на газодифузионни електроди да се изследва каталитична активност на формираните оксидни системи при протичането на някои практически важни каталитични реакции.

**(III) Литературен обзор** Обобщени са методите за получаване на смесени оксидни филми на основата на  $ZrO_2$ . Представени са известните в литературата сведения за кристалната и електронна структура на този тип системи. Разгледана е ролята на химичния и фазов състав върху техните каталитичните свойства. Обсъдено е влиянието на присъствието на  $Y_2O_3$  върху свойствата на получаваните оксидни системи.

**(IV) Експериментална методика** Представена е използваната експерименталната техника (материали, електролити, електроди, методи на изследване, апаратура). Подробно са описани условията за електрохимично получаване на три вида тънки филми:  $(Zr_x-Ce_{1-x})O_2$ ,  $(ZrO_2-Y_2O_3)$  и  $(Zr_x-Ce_{(1-x)-y}-Y_y)O_2$ , както и асемблирането на тяхна основа газодифузионни електроди (GDE). Подробно са описани методите и използваната апаратура за тяхното охарактеризиране: XPS (рентгенова фотоелектронна спектроскопия), XRD (рентгенова дифракция), SEM (сканираща електронна микроскопия) и EDS (енерго-дисперсионна рентгенова спектроскопия).

**(V) Резултати и дискусия** В тази глава са описани получените експериментални резултати, техният анализ и тълкуване, както и направените изводи и заключения. Подробно е изучено влиянието на основните параметри (състав и съотношение на компонентите в електролита, време на формиране, температура, напрежение и др.) върху процеса на електрохимичното формиране на тези три типа тънки оксидни филми. Свойствата на формираните оксидни системи са охарактеризирани със споменатите физични методи. С електроотложените оксидни системи са изработени газодифузионни електроди при широко вариране на състава им. Каталитичните свойства на асемблираните електроди са изследвани при някои важни електрохимични реакции.

**(VI) Изводи** Получените експериментални резултати са систематизирани, подробно коментирани като са направени съответните изводи и обобщения.

**(VII) Приноси** В края на дисертационния труд са систематизирани основните приноси.

**(VIII) Литературни източници** Представени са цитираните в дисертацията 246 литературни източници.

**Дисертационният труд е оформен добре, написан е ясно с което не създава проблеми на читателя.**

### **Публикации и доклади, върху които е изграден дисертационния труд**

Дисертацията на Александър Цанев се основава на три публикации отпечатани в международни списания: *Mater. Sci. Eng: B* (2006), *Oxidation Communication* (2013) и *Chem. Biochem. Eng. Q.* (2014) и една в българско (*Bulg. Chem. Comm.* (2008) специализирано списание. Четирите списания са с импакт фактор. Включените в дисертационния труд осем доклада са били представени на специализирани локални (6) и международни (2) конференции и симпозиуми.

### **Автореферат**

Авторефератът на дисертацията е направен в съответствие с изискванията, като напълно отразява получените в дисертацията експериментални резултати и направените приноси. Дисертантът коректно е представил всички необходими за защитата документи.

### **НАУЧНА И НАУЧНО-ПРИЛОЖНА ДЕЙНОСТ НА КАНДИДАТА Осведоменост на дисертанта и достоверност на получените резултати**

Литературната осведоменост на г-н Цанев не буди съмнение. В дисертацията е представен задълбочен литературен обзор, който е позволил

ясно да бъдат мотивирани проведените експериментални изследвания. Използването на голям брой съвременни методи са гаранция за достоверността на получените експериментални резултати.

### ***Последователност на провеждане на изследванията***

Заслужава да се отбележи логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите в дисертационния труд:

1. Оптимизиране на условията за електрохимично формиране върху метални подложки на три типа тънки филми от смесени оксиди на  $ZrO_2$  с оксиди на Ce и Y:  $(Zr_x-Ce_{1-x})O_2$ ,  $(ZrO_2-Y_2O_3)$  и  $(Zr_x-Ce_{(1-x)-y}-Y_y)O_2$ .

2. Детайлно охарактеризиране на тези оксидни системи с различни физични методи (XPS, SEM, EDS и XRD).

3. Изработка на газодифузионни електроди със различен състав на основа формираните оксидни системи. Охарактеризиране на електродите с описаните методи.

4. Комплектуване на оригинална електролизна клетка за изследване каталитичната активност на газодифузионните електроди.

5. Изследване на каталитичната активност (чрез електрохимична методика) на формираните оксидни системи при няколко важни и широко прилагани химични реакции.

### **НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ**

Справката за научните приноси, която Александър Цанев е представил, вярно и достатъчно пълно отразява научните и научно-приложни приноси в дисертацията. Тъй като тази справка ще бъде представена на защитата, едно повторно и отделно коментирание на тези приноси и в рецензията считам за нецелесъобразно. Ето защо, най-общо и в най-съкратена форма ще резюмирам само най-основните резултати в дисертационния труд:

- Реализиран е електрохимичен метод за израстване на смесени филми на основа от  $ZrO_2$  с оксиди на Ce и Y. Изследвани са основните параметри на електрохимичното отлагане на тези оксидни системи върху техния химичен и фазов състав, структура и морфология. Подробно е изследвано влиянието на състава и съотношението на компонентите в електролита, продължителността на процеса, напрежението и температурата. Формирани и изследвани са три оксидни системи: две бинерни  $(Zr_x-Ce_{1-x})O_2$  и  $(ZrO_2-Y_2O_3)$  и една трикомпонентна  $(Zr_x-Ce_{(1-x)-y}-Y_y)O_2$ . Тези оксидни системи са отложени върху различни метални подложки (неръждаеми стомани, никел). Подробно е изследвана зависимостта на състава на формираните оксидни системи като функция от съотношението на концентрациите на присъстващите в формирация алкохолни електролит йони на Zr, Ce и Y.

- Формираните три състава филми са детайлно охарактеризирани с различни физични методи (XPS, SEM, EDS и XRD). Извършеният фазов анализ е показал, че първите два състава образуват твърди разтвори. Ако във формирация електролит е внесен комплексообразувател (в случая лимонена киселина) в получените филми се установява наличието на отделни фази от  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ . Показано е, че присъствието на този комплексообразувател има положителен ефект който се свързва със стабилизацията на електролита и като резултат се отлагат по-гладки слоеве. Бинерната система ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ), при всички експериментални условия се състои от две отделни фази ( $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ ).
- С получените три смесени оксидни системи, отложени върху метални подложки са асемблирани газодифузионни електроди. Тези електроди (с различни състави) са охарактеризирани с описаните физични методи.
- Комплектувана е оригинална електролизна клетка за изследване на каталитичните свойства на газодифузионните електроди. Това каталитично действие е изучено по отношение скоростта на някои реакции с широко приложение:

**Редукция на  $NO_x$  и окисление на  $CO$**  Редукцията на  $NO_x$  (до  $N_2$ ) и електрохимично окисление на  $CO$  (до  $CO_2$ ) е изучено с различни по състав газодифузионни електроди от типа  $SS(Zr-Ce)O_2$ . С тези електроди са снети потенциостатични поляризационни криви. Изследвани са парциалните анодни и катодни електрокаталитични криви и са построени съответните Тафелови зависимости. Снетите потенциостатични поляризационни криви са показали електрохимичен механизъм на реакциите, при който скоростоопределящ стадий е транспортът на кислород. Предположено е, че окислението и редукцията се осъществява чрез двуелектронни преходи. Установено е, че повишаването на количеството от  $ZrO_2$  във формираните оксидни системи има за резултат понижението на стойността на потенциала и съответно подобряване на електрокаталитичните свойства при редукцията на  $NO_x$ . В случая на реакцията на окисление на  $CO$  повишаването на концентрацията на  $ZrO_2$  обаче има отрицателно въздействие.

**Отделяне на  $H_2$  и  $O_2$  в алкални среди** Реакциите на отделяне на  $H_2$  и  $O_2$  в силно алкална среда е изучена с газодифузионни електроди на основа на бинерната система  $(Zr-Ce)O_2$ . От нея са изработени електроди с различни състави върху подложки от никелова пяна без  $Ni(Zr-C)O_2$  и със електротложен слой от кобалтов оксид:  $Ni(Zr-C)O_2/CoO$ . С тези електроди е изучена реакцията на отделяне на  $H_2$  в 20% КОН. Снети са потенциостатичните криви, като за критерий на ефективността на каталитичната активност на електродите са използвани стойностите на токовата плътност и на свръхнапрежението. Установено е, че тази система няма собствен каталитичен ефект върху тези реакции, но в комбинация с допълнително електроотложения  $CoO$  се

констатира добър каталитичен ефект. В случаите когато електродът е термично обработен при 650 °C се наблюдава висока стойност (97%) на ефективността на тока.

**Получаване на натриев хипохлорит (NaClO) от водни разтвори на NaCl** Получаването на натриев хипохлорит от натриев хлорид е реакция, която участва в голям брой химични и биологични процеси. Тази реакция е изучена с газодифузионни електроди изработени на основата на трите формиращи оксидни състави, отложени върху подложка от стомана (SS): SS(Zr-Ce)O<sub>2</sub>, SS(Zr-Ce-/Y<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> и SS(ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). За сравнение са използвани и два референтни електрода: SS и SS(ZrO<sub>2</sub>). Електрокаталитичната активност на електроотложените тънки филми е изучена чрез снемане на потенциодинамични зависимости в разтвор на NaCl. Добивът по ток е оценяван и чрез обема на отделения по време на поляризацията водород. Сравнително изследвания са показали, електродите от системата SS (Zr-Ce)O<sub>2</sub> притежават най-добрата ефективност. Потвърдено е, че електрокаталитичната активност се подобрява с повишаване на контактната повърхност.

#### **Приложение на резултатите получени в дисертационния труд**

Бих искал да обърна внимание само на два от получените резултати които могат да се окажат с непосредствено практическо приложение:

1. Намерени са условия за електрохимично формиране на стабилни смесени оксидни системи на основа на циркониев оксид върху метални подложки. Характеристиките (химичен и фазов състав, дебелина, морфология) на отлаганите смесени тънки филми могат да бъдат зададени предварително, защото възпроизводимо се контролират чрез параметрите на електрохимичния процес.

2. Формираните оксидни филми притежават потенциал за приложение като електрокатализатори. Получените резултати показват, че тези системи са перспективни при някои важни реакции: редукция на NO<sub>x</sub>, отделяне на H<sub>2</sub>, получаване на NaClO.

### **КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ**

Към рецензирания дисертационен труд имам някои въпроси и една препоръка:

1. Формираните оксидни слоеве са охарактеризирани и с енерго-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS). Този метод, обаче не е представен в *Експерименталната методика (IV)* на дисертацията.

2. Една от основните характеристики на тънките оксидни филми е тяхната дебелина. На много места в дисертационния труд се коментират дебелините на формираните оксидни системи, но никъде не е посочено как е определяна.

3. Известно е, че кобалтовият оксид се отличава с висока каталитична активност. В този смисъл, каква е ролята на формираните оксидни системи в комбинация с него ?
4. По какви причини са използвани различни метални подложки (*OC 404, SS 1.4301, никел*) ?
5. Освен електрохимичните, за изследване на каталитичните свойства на формираните оксидни системи е добре се използват и други методи.

### **ЛИЧЕН ПРИНОС НА ДИСЕРТАНТА**

Нямам непосредствени впечатления от работата на дисертанта. Представените материали обаче убедително показват, че Александър Цанев е овладял и приложил успешно редица съвременни методи за електрохимично формиране и охарактеризиране на смесени оксидни системи. С представения дисертационен труд той показва, че може да анализира и тълкува получените резултати. Определено считам, че г-н Цанев е ерудиран изследовател с много добри познания в областта на функционалните покрития от електроотложени оксидни системи на основа на циркониев оксид. Представените в дисертационен труд изследвания свидетелстват, че в голяма степен получените резултати са негово лично дело. С дисертационния си труд той показва, че е способен успешно да поставя и решава задачи в тази важна и приложна област на материалознанието.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В заключение ще отбележа, че в дисертационния труд са получени важни резултати, които безспорно разширяват познанията за формирането и свойствата на смесените оксидни системи. Включените в дисертацията резултати по своя обем и качество и по значимост на проведените изследвания отговарят на изискванията на Правилника на ИОНХ-БАН за придобиване на научни степени. Това ми дава основание да предложа на Почитаемото научно жури да присъди на Александър Светославов Цанев образователната и научна степен „доктор” по професионално направление Химически науки (4.2), Научна специалност „Химия на твърдото тяло” (01.05.18).

**20.01.2017**

**Подпис:**