

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд на Александър Светославов Цанев, докторант при „Институт по обща и неорганична химия”, БАН на тема „Получаване и характеризиране на смесени оксидни филми на Zr с редкоземни елементи Ce и Y за каталитично приложение”, представен за получаване на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.2 Химически науки, научна специалност „Химия на твърдото тяло”, код 01.05.18

Рецензент: проф. д-р Цвети Богданов Цветков, дтн – ХТМУ, София

1. ОБЩИ ПОЛОЖЕНИЯ И КРАТКИ БИОГРАФИЧНИ ДАННИ

Александър Цанев се е дипломирал като магистър по химия в Софийския Университет „Св. Климент Охридски“ по специалността „Неорганична и аналитична химия“ (1995-2000).

От 2003 до момента работи в „ИОНХ“, БАН последователно като специалист (2003-2005), докторант (2005-2008) и специалист (2008-2016).

Необходимо е да се отбележи, че в последните години се провеждат все по-интензивни изследвания свързани със създаването на нови по-ефективни каталитични материали. Особено перспективни в това отношение са се оказали смесените оксиди на основата на циркониев диоксид (ZrO_2). Намерено е, че тези материали притежават много добри химични и механични свойства и намират приложение като катализатори в различни химични процеси.

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 Ce и Y. Чрез методите на електрохимичното отлагане са формирани смесени оксидни филми с контролирани характеристики: химичен и фазов състав, морфология, дебелина. Получените тънки оксидни материали са охарактеризирани подробно със съвременни физични методи. С тези оксидни филми са изработени серии от газодифузионни електроди. Каталитичното действие на получените материали е тествано при някои важни за практиката реакции.

Александър Цанев е представил всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

2. ОПИСАНИЕ НА ПРЕДСТАВЕНИТЕ МАТЕРИАЛИ

Тематика на дисертационния труд

Както беше вече отбелязано, дисертационният труд на Александър Цанев е посветен на разработването на нови каталитични материали на основата на

смесени оксиди с участието циркониев диоксид (ZrO_2). Проведените изследвания са много актуални, тъй като тези системи със своите отлични физикохимични и физикомеханични свойства намират все по-широко приложение като катализатори, модификатори, носители в различни химични процеси. В дисертацията подробно е изследвано електрохимичното получаване на три състава тънки каталитични филми: $(Zr_x/Ce_{1-x})O_2$, $(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2$ и ZrO_2/Y_2O_3 . Оптимизирани са режимите при които се формират филми с добра адхезия към металната подложка.

Чрез използване на редица съвременни методи е изяснено влиянието на структурата, химичния състав, химичното състояние на компонентите и морфологията върху каталитичните свойства на формираните филми.

С помощта на изработените газодифузионни електроди е изследвано каталитичното действие на тези оксидни филми при няколко често срещани в промишлеността и екологията реакции. В този смисъл, проведените в дисертационния труд изследвания са и много перспективни защото се очаква тези материали да намерят приложение и при други химични и биохимични процеси.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд на Александър Цанев е написан на 142 страници, съдържа 52 фигури, 11 таблици, като са цитирани 246 литературни източници. Дисертацията се състои от осем глави:

След **Увода (I)** и **Целите (II)** на дисертационния труд последователно са представени:

Литературен обзор (III) в който са систематизирани известните сведения за кристалната и електронна структура на смесени на основата на ZrO_2 оксиди. Представени са методите (химични, физични и др.) за получаване на тези типове оксидни филми. Обсъдено е влиянието на добавката от Y_2O_3 върху свойствата на бинерната система $(Zr_xCe_{1-x})O_2$. Коментирана е ролята на стехиометрията на смесените оксиди върху техните каталитичните свойства.

В **Експерименталната методика (IV)** е описана процедурата за получаване на три вида тънки филми: $(Zr_x/Ce_{1-x})O_2$, $(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2$ и ZrO_2/Y_2O_3 . Представена е методиката за охарактеризирането на формираните филми чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), рентгенова дифракция (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS). Описана е изработката на газодифузионни електроди (GDE) както и апаратурата за изследване на тяхната каталитична активност.

В главата **Резултати и дискусия (V)** подробно е разгледано електрохимичното формиране на трите типа тънки оксидни филми. Проследено е влиянието на основните параметри (време на отлагане, състав

на електролита, съотношението на компонентите, температура, приложено напрежение, присъствие на комплексообразуващи агенти и др.) върху характеристиките на формираните филми. Всички получавани оксидни системи са охарактеризирани чрез споменатите XPS, SEM, XRD и EDS техники. С формираните три типа оксидни филми са изработени газодифузионни електроди с различен състав. Техните електрокаталитични свойства са изследвани при някои разпространени химични реакции.

Изводи (VI) Получените експериментални резултати са подробно коментирани като са представени и съответните изводи.

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

Литературни източници (VIII) Посочени са използваните литературни източници.

Като цяло, дисертационният труд е оформен добре, написан е логично на добър и ясен научен език.

Научни публикации и доклади, върху които е изградена дисертацията

Дисертационният труд на Александър Цанев се основава на четири отпечатани публикации с импакт фактор (*Mater. Sci. Eng: B* (2006), *Bulg. Chem. Comm.* (2008), *Oxidation Communication* (2013) и *Chem. Biochem. Eng. Q.* (2014)). Някои резултати представени в дисертационния труд са били докладвани на осем специализирани национални и международни научни форуми: България (6), Финландия (1) и Испания (1).

3. ХАРАКТЕРИСТИКА НА НАУЧНАТА И НАУЧНО-ПРИЛОЖНА ДЕЙНОСТ НА КАНДИДАТА И ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ

Представените в дисертацията изследвания са добре планирани и обхващат мащабни изследвания върху създаването и охарактеризирането на нови каталитични материали на основата на смесени оксиди с участието циркониев диоксид (ZrO_2).

Осведоменост на дисертанта

Както вече бе отбелязано, 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 създаването на нови каталитични на основата на смесени оксидни филми на Zr с Ce и Y .

Последователност в провеждане на изследванията

При детайлното запознаване с дисертационния труд ясно се вижда логичната последователност в провеждане на изследванията и представяне на получените резултати:

Формиране на три състава тънкослойни оксидни филми

Подробно са описани условията на електрохимичното (катодно) отлагане на тези три оксидни системи (електролизна клетка, електроди, състав и концентрация на електролита, подложки (*SS 1.4301*, *OC 404*, *Ni*), напрежение, продължителност на процеса и др.).

Охарактеризиране на получените системи с различни методи

Получените върху металните подложки смесени оксиди ($Zr_x/Ce_{1-x}O_2$, $(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2$ и ZrO_2/Y_2O_3) са охарактеризирани детайлно с XPS, SEM, XRD и EDS методи.

Асемблиране на газодифузионни електроди

С формираните смесени оксиди са асемблирани различни по състав газодифузионни електроди (GDE) с/без добавка на кобалтов оксид (CO). Електродите също са охарактеризирани с описаните методи.

Изследване на каталитичния ефект

Каталитичната активност на асемблираните газодифузионни електроди е оценена чрез тяхното електрохимично поведение (волтаамперометрични зависимости) при някои широко разпространени реакции. Изследванията са проведени в специално конструирана за целта електролизна клетка. В резултат са селектирани най-ефективните състави.

Експериментална методика и достоверност на резултатите

Изследванията са проведени със съвременна апаратура и с голям брой модерни методи. Това е позволило подробно да бъдат изучени химичният състав, структурата и повърхностното състояние на синтезираните оксидни материали. Използването на тези експериментални методи е гаранция за достоверността на получените резултати.

4. ОСНОВНИ НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Анализът на получените резултати дава възможност да се формулират основните приноси в представения от Александър Цанев дисертационен труд:

1. Разработен и оптимизиран е електрохимичен метод за формиране на тънки филми от смесени оксидни на *Zr*, *Ce* и *Y*. Показано е, че в електролитите на спиртна основа се формират филми с добра адхезия към метални подложки. Изучено е влиянието на условията на формиране (състав и съотношение на компонентите на електролита, време на отлагане, напрежение, температура) върху техния състав, структура и морфологията. Формирани са три състава оксидни филми: $(Zr_x/Ce_{1-x})O_2$, $(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2$ и ZrO_2/Y_2O_3 , характеризиращи се с отлична адхезия към различни метални подложки (*OC 404*, *SS 1.4301*, *Ni*). Установени са оптималните стойности на напрежението (8-10V), температурата (8-12 °C) и продължителността (60-120 мин.) на електроотлагането. Намерена е пропорционална/линейна зависимост на

съотношението на Zr , Ce и Y във филмите като функция от концентрациите на техните йони в електролита.

2. Голям брой образци с оксидни филми от трите оксидни системи, получени при вариране на експериментални условия са охарактеризирани с различни (XPS, SEM, EDS и XRD) методи. При първите два състава е доказано образуването на твърди разтвори. Когато обаче в електролита присъства лимонена киселина (комплексообразувател) формираните филми съдържат две отделни фази (ZrO_2 и Y_2O_3). От друга страна, присъствието на лимонена киселина стабилизира електролита, предотвратява образуването на утайки, като електроотложените слоеве са по-гладки. В системата ZrO_2/Y_2O_3 , при всички условия се установяват две отделни фази (ZrO_2 и Y_2O_3).

3. С получените смесени оксидни системи (върху метални подложки) са асемблирани газодифузионни електроди с различни състави. Тези електродите също са детайлно охарактеризирани с описаните физични методи.

4. Каталитичните свойства на газодифузионните електроди са изследвани по отношение скоростта на някои реакции:

- **Газодифузионни електроди на основа на $(Zr_x/Ce_{1-x})O_2$**

На основа на тази оксидна система са конструирани газодифузионни електроди: $SS/(Zr_x/Ce_{1-x})O_2+CoO$. Бинерният оксид е отложен върху стоманена мрежа (SS), след което е отложен кобалтов оксид (CoO). Показано е, че чрез вариране на условията на отлагането, CoO променя своята морфология. С тези електроди (11 образци с различен състав) са изследвани парциалните електрокаталитични криви на окисление на CO (до CO_2) и редукия на NO_x (до N_2). Снетите потенциостатични поляризационни криви са показали електрохимичен механизъм на реакциите. Чрез снетите криви са построени и тълкувани съответните Тафелови зависимости. Анализът на получените резултати са дали основание да се предположи, че реакциите на окисление и редукия протичат чрез двуелектронни преходи, със скоростоопределящ стадий транспортът на кислород. Освен това, е показано, че с повишаването на количеството от ZrO_2 се подобряват електрокаталитичните свойства по отношение на редукията на NO_x , което е свързано с понижението на потенциала. Обратно, при реакцията на окисление на CO повишаването на концентрацията на ZrO_2 има негативно въздействие. Получените резултати показват, че тази система е приложима и перспективна при директната редукия на NO_x , а в определени случаи и на окисление на CO .

- **Газодифузионни електроди на основа на $(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2$**

На основа на тази трикомпонентна оксидна система са изработени газодифузионни електроди $Ni/(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2+CoO$. С тези електроди (оксидни филми върху подложка от никелова пяна, модифицирани с кобалтов

оксид), са изследвани реакциите на отделяне на H_2 и O_2 в силно алкална среда. Чрез снемане на потенциостатичните криви на различни състави (17 образци) от тази система е изучена ефективността на отделяне на водород. Като критерий за каталитичната активност на образците са използвани стойностите на плътността на тока и съответното свръхнапрежение. Установено е, че тази тройна оксидна система няма собствен каталитичен ефект върху изучаваните реакции, но в комбинация с допълнително отложения CoO има добра каталитична ефективност. Освен това, при термично третиране ($650\text{ }^\circ\text{C}$) с електродът (катодът) се постига висока ефективност на тока (97%).

• **Сравнителни изследвания на газодифузионни електроди от трите формирувани оксидни системи:** $(Zr_x/Ce_{1-x})O_2$, $(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2$ и (ZrO_2/Y_2O_3)

С трите оксидни системи са изработени газодифузионни електроди: $SS/(Zr_x/Ce_{1-x})O_2$, $SS/(Zr_x/Ce_{(1-x)-y}/Y_y)O_2$ и $SS/(ZrO_2/Y_2O_3)$. С тези електроди са изследвани каталитичните свойства на електроотложените тънки филми при получаване на натриев хипохлорит ($NaClO$) от водни разтвори на $NaCl$. За сравнение са използвани и два референтни електрода: SS и $SS/(ZrO_2)$. Електрокаталитичната активност е изследвана чрез снемане на потенциодинамични зависимости в $NaCl$. Освен това, добивът по ток е определян и чрез обема на отделения водород. Установено е, че системата $SS/(Zr_x/Ce_{1-x})O_2$ демонстрира най-добра ефективност, което може да се свърже с нейната по-добре развита повърхност. Заслужава да се отбележи, че изследваната реакция е важна, защото е присъства в редица химични производства. В този смисъл представените изследвания са перспективни при получаването на натриев хипохлорит от $NaCl$.

5. КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ

По същество към дисертационния труд нямам забележки. Разбира се, че и при най-подробните изследвания не може да бъде даден отговор на всички детайли. В този смисъл към рецензирания труд имам някои въпроси и препоръки:

1. Как е определяна дебелината на формираните филми ?
2. Представлява интерес да се изследва каква е корозионната устойчивост на създадените каталитични материали, т.е. в каква степен тези електроди ще запазват своята активност при реална експлоатация. В този посока е добре да се проведат допълнителни изследвания с оглед на тяхното практическо приложение.
3. Заслужава да се проведат още допълнителни изследвания (с други методи) на каталитичната активност на формираните оксидни филми, с цел тяхното евентуално приложение.

6. ЛИЧНИ ВПЕЧАТЛЕНИЯ ОТ КАНДИДАТА

Нямам лични впечатления от Александър Цанев. Представените материали обаче напълно ме убеждават, че той е добър и ерудиран изследовател, с широки интереси и висока компетентност в областта на електрохимичното получаване и охарактеризиране на смесени оксидни филми. Той е овладял и отлично е приложил редица съвременни методи. За неговото научно развитие безспорно важна роля е изиграла съвместната работа с научните си ръководители (проф. Пламен Стефанов и проф. Димитър Стойчев). С дисертационния си труд г-н Цанев показва, че е способен успешно да поставя и решава задачи в тази важна и приложна област на материалознанието и 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 и качество напълно отговарят на изискванията на Правилника на „ИОНХ”, БАН. Ето защо, си позволявам да препоръчам на Почитаемото научно жури да присъди на Александър Светославов Цанев образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.2 Химически науки, Научна специалност „Химия на твърдото тяло”, код 01.05.18.

София
24.01.2017

Рецензент: