

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Стефан Георгиев Манев

член на научно жури за защита на дисертационен труд на

Елица Йорданова Чорбаджийска

На тема: НОВИ ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРИ ЗА

БИОЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ НА ВОДОРОД

за придобиване на образователната и научна степен „Доктор”

в научно направление „Химически науки” , Неорганична химия
(електрокатализ)

Процедурни бележки

Процедурата за придобиване на образователната и научна степен „Доктор” от Елица Чорбаджийска е разкрита на основание чл. 4. от ЗРАСРБ и Вътрешните правила за развитие на академичния състав в ЮЗУ „Неофит Рилски” с решение на Факултетния съвет на Природо-математическия факултет със заповед №2027/26.09.2011. Със заповед №1963/10.07.2015г. е назначен съставът на научното жури и е определена датата на защита.

Цитираните закони, правилници и заповеди, както и прегледът на документите по обявяване, провеждане на конкурса и разработването на темата показва, че са спазени всички законови изисквания и срокове.

Област на изследване

Замърсяването на околната среда, резултат от което е промяната на климата, насочва усилията на много изследователи към използването на алтернативни източници на енергия. Една от възможностите е водорода, който освен като енергоносител намира приложение и като суровина. Основните проблеми при приложението на водорода са свързани с получаването, съхранението и ефективното му използване. Представеният дисертационен труд е насочен към първата част на тази изключително интересна, нова и перспективна научна област – производството на водород. От всички възможни методи за получаване на водород е избрано биоелектрохимичното получаване. Интересен е факта, че освен получаване на водород изследваният процес позволява решаване на друг важен за практиката проблем – пречистването на замърсени от промишлеността води. Научният колектив, в който докторантката участва е единствения в България, развиващ тази област. Биоелектрохимичното направление в електрохимията започва да се развива преди няколко години, като интересът постоянно нараства. Освен получаването на водород, то се развива и като метод за директното получаване на електроенергия при електрохимичното окисление на водорода.

Казаното до тук ми позволява да заключа, че областта, която е обект на дисертацията е не само актуална, но и особено важна и перспективна.

Анализ на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 131 компютърни страници. Илюстриран е с 64 фигури, 18 таблици и 6 приложения. Литературната справка обхваща 118 източника, голяма част от които са публикувани през последните 5 години. Цитираната литература показва добро познаване на състоянието на изследвания проблем, както и че изследванията в тази област са актуални и в момента се развиват интензивно.

Увод

Дисертационният труд започва малко нестандартно с резюме, използвани съкращения, списък на представените фигури и таблици. Подходът е удачен, тъй като по този начин докторантката позволява на читателите да се ориентират по-лесно в съдържанието и представянето на резултатите от изследването.

Същността на работата започва с увод, в който е направен кратък преглед на изследванията в областта на получаване на водород, мястото и възможностите на микробиологичните електролизни системи и проблемите, които трябва да се решат за да се повиши ефективността им. По този начин се очертават част от проблемите, които трябва да бъдат обект на дейността на докторантката.

Литературен обзор

Представеното състояние на проблема в увода е развито пълно и професионално в литературния обзор. Подробно са разгледани принципът на действие и устройството на микробиологичните електролизатори, методите за получаване и изследване на електрокатализатори, статистическата обработка на резултатите.

Литературният обзор не е само описание на резултатите получени от други автори в областта на микробиологичните електролизатори, възможностите за очистване на отпадъчни води и състоянието на микроорганизмите в тези води. Литературните източници са анализирани и обобщени, като са очертани перспективите и насоките, в които могат, а и трябва да бъдат насочен бъдещи изследвания.

Методите за синтез на електрокатализатори и тяхното охарактеризиране са разгледани пълно и показват, че докторантката може да ги използва пълноценно в работата си. Описани са съвременни методи за повърхностно характеризиране (SEM и EDS), голям брой електрохимични методи, методи за изследване на корозия, маспектрометрични методи. Описаните методи са подбрани във връзка с възможностите за успешна експериментална работа по избраната тематика.

Важен елемент от тази част е разглеждането на методите за статистическа обработка на резултатите. И в този случай са подбрани съвременни методи. Прави впечатление квалификацията на докторантката в тази област, която се изразява в участие в международна лятна школа Measurement Science in Chemistry, Summer School, Полша и получаване на международна диплома *Master of Measurement science in chemistry*, в Geel, Белгия. За съжаление трябва да се отбележи, че често в други дисертационни работи статистическата обработка на резултатите е формална, а в някои случаи и липсва.

Представената част наречена Литературен обзор е написана професионално. Тя показва убедително, че докторантката не само е запозната, но е усвоила областта, в която е насочен дисертационния труд. Напълно е постигната образователната част от степената доктор.

Цел и задачи

Целта и задачите на дисертационния труд са представени кратко и ясно. На практика те се явяват логическо следствие от разглежданията направени до тук в литературния обзор.

Конкретната цел на дисертационния труд е да се синтезират нови електродни материали и да се изследва тяхната електрокаталитична активност по отношение на биоелектрохимичното получаване на водород в неутрална среда.

Задачите, които трябва да се решат за постигането на тази цел могат да се резюмират така:

- 1.Отлагане на катодни материали, потенциални катализатори за биоелектрохимично получаване на водород.
2. Охарактеризиране на модифицираните катодни материали.
- 3.Изследване на електрокаталитичната активност на новополучените материали и статистическа обработка на резултатите.
4. Конструирание на прототип на микробиологичен електролизьор и изследване поведението на получените катодни материали в биотична среда.
5. Получаване на водород чрез използване на чиста и смесена бактериална култура като биокатализатор в микробиологичен електролизьор.

Струва ми се, че в тази част липсва мястото на дисертацията в общите изследвания в тази област. Разбира се това е направено за по ясно и кратко представяне на целта, но ми се струва, че нямаше да бъде излишно едно изречение от вида:

«Получените резултати ще позволят да се обогатят данните за биоелектрохимичното получаване на водород и подпомогнат бъдещото му практическо използване»,

Поставената цел и задачи са достатъчно добре и ясно дефинирани, като е демонстрирана известна скромност по отношение на целта и нейното значение.

Опитни резултати

В тази глава са представени проведените експерименти, получените резултати и тяхното обсъждане. Прави добро впечатление, че изследванията са добре планирани, описани подробно и професионално проведени. Получен е обширен и интересен експериментален материал, който е представен ясно и убедително с помощта на богат илюстративен материал (фигури, снимки и таблици).

Като резултат на изследванията са синтезирани и охарактеризирани поредица от нови композитни материали, на базата на никел, паладий, бор, злато и др. Това са:

1. PdAu модифицирани електроди;
2. CoB, NiB, CoNiB модифицирани електроди;
3. NiW, NiMo модифицирани електроди.

За получаването на образците са използвани два основни метода: химична редукция и електрохимично отлагане, върху различни носители – въглеродни и метални.

Използвани са разнообразни съвременни методи за характеризиране на образците. Могат да се споменат разгледаните в литературния обзор: сканираща електронна микроскопия, енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия, линейна волтамперометрия, масспектрометрични анализи и др. Използваните съвременни методи за статистическа обработка на резултатите, описани също в литературния обзор, позволяват получаването на достоверни и убедителни резултати, както и някои корелационни зависимости.

За провеждане на електрохимичните изследвания е конструиран микробиологичен електролизьор. Като анодни биокатализатори са използвани чиста бактериална култура *Lactobacillus plantarum* AC 11S, както и активна утайка от биобасейна на Пречиствателната станция за отпадни води в гр. Благоевград. Това показва и желанието на докторантката да свърже своите изследвания с мястото, в която живее и работи и в което ще живеят и работят нейните деца.

В работата са получени данни за влиянието на съдържанието на паладий върху: електрохимичната повърхност на пробите при различна подложка; корозионната устойчивост; потенциалът, при който започва отделянето на водород; скоростта на отделяне на водород; отделянето на други газове. Намерена е връзка между получените количества водород с помощта на масспектрометричния анализ и данните от потенциостатичните елементи, което позволява да се валидират данните от потенциометрията като метод за прогнозиране на отделения водород. При катализаторите съдържащи бор е изследвано също влиянието на подложката, състава на

компонентите, корозионната устойчивост, количеството на отделения водород, електрокаталитичната активност. При катализаторите съдържащи молибден и волфрам са проведени аналогични изследвания.

Получените и охарактеризирани материали са изследвани като катоди в микробиологичен електролизьор. Изследвани са: характеристиките на различни микроорганизми; влиянието на начина на получаване на биофилмите, зависимостта на плътността на тока с времето, при различни напрежения; влиянието на дебелината на биофилма върху плътността на тока; промяната на рН на средата по време на електролизата; ефективността на различните материали върху процеса на електролиза.

Получените експериментални данни са значителни по обем, проведени са професионално, изследвани са голям брой параметри и зависимости.

Получени са интересни и важни връзки между състава и характеристиките на голям брой образци от изследваните системи и техните електрокаталитични свойства. Експерименталните данни показват, че някои от получените катализатори притежават значителна каталитична активност по отношение на получаването на водород.

Резултати от проведеното изследване

Обсъждането на основните резултати получени в настоящия дисертационен труд, показва че:

1. Модифицираните материали, проявяват по-висока електрокаталитична активност от немодифицираните по отношение електрохимичното отделяне на водород в неутрален фосфатен електролит.

2. Подложката оказва съществено влияние върху свойствата на получените електрокатализатори.

3. Пенообразният никел е подходящ за получаването на високоефективни катализатори чрез електроотлагане.

4. Увеличаването на съдържанието на злато в електролита за електроотлагане повишава електрокаталитичната активност на синтезираните PdAu катализатори.

5. Най-висока електрокаталитична активност, проявява Pd50Au50/пенообразен никел.

6. От неплатиновите катализатори най-висока електрокаталитична активност проявяват електроотложените върху пенообразен никел NiW и NiMo. Тези катализатори проявяват най-висока корозионна устойчивост в неутрален фосфатен електролит.

7. Достигнатите стойности на катодната ефективност в микробиологичен електролизьор са по-високи от докладваните в литературата.

Проведените изследвания са значителни по обем и професионално проведени. Получените резултати са оригинални и значими в изследваната област.

Научни приноси

Резултатите от дисертационния труд могат да се характеризират като научни изследвания с потенциален приложен характер. Те включват получаване на нови резултати: стойности, зависимости, тенденции и корелации, конструиране на работна апаратура, изследване на нови системи.

Според мен основните научни приноси в дисертационния труд са свързани с:

1.Получаване и изследване на нови катодни материали за биоелектрохимично получаване на водород.

2.Валидиране на методика за прогнозиране на отделени количества водород.

3.Конструиране на прототип на микробиологичен електролизьор

4.Изследване възможността за биоелектрохимично получаване на водород от отпадни води.

5.Изследване за първи път на бактериален щам *Lactobacillus plantarum* AC S11 като биокатализатор за получаване на водород.

6.Постигнатите резултати с използване на активна утайка от ПСОВ като биокатализатор дава основания за бъдещи изследвания, насочени към разработването на МЕС за получаване на водород и едновременно очистване на отпадни води.

Научните приноси в дисертационния труд са насочени към развиване на възможностите за използване на биоелектрохимичното получаване на водород като са получени и изследвани нови системи. Изследвана е възможността едновременно с получаване на водород да се осъществява пречистване на промишлено замърсени води. Получените данни са оптимистични и основа за следващи изследвания в тази област .

Публикационната дейност

Публикационната дейност на Елица Чорбаджийска е значителна. Тя започва още по време на следването и. Общият брой на научните съобщения е 27, като първото е публикувано през 2008 г. Участията в научни форуми са 23, като първото участие е през 2006 г. Някои от съобщенията на форуми са излезли от печат в пълен текст. Част от публикациите са в международни списания, а част от форумите са международни или с международни участия. В областта на дисертационния труд публикациите са 11, от които четири са включени в дисертацията. В литературата са забелязани 15 цитата, от които два на статии включени в дисертацията.

Освен това г-жа Елица Чорбаджийска участва и в написването на 5 учебни пособия за студенти и учебници по химия за средното училище. Участвала е и участва в 9 научноизследователски проекта, от които 2 международни, а 4 финансирани от фонд „Научни изследвания”.

Научно-изследователската дейност на ас. Чорбаджийска е обект на награди и отличия. Могат да се споменат: II място на националния конкурс „Млади таланти 2004”; участие в Европейското научно изложение в Дрезден, Германия; първо място на Международно състезание за студенти: ECO ENERGY 21ST CENTURY; две първи награди за «Най-добра научна публикация на млади учени, редовни докторанти и студенти», представена е в енциклопедия „100 млади български учени”, изд. Веритас, 2012 г.

Може да се заключи, че кандидатката за образователната и научна степен «доктор» Е. Чорбаджийска е изграден изследовател със значителни резултати в областта на електрохимията и алтернативните източници на енергия.

Лични впечатления.

Познавам г-жа Елица Чорбаджийска от нейното следване в специалностите „Химия” и „Учител по химия”. Следя с интерес развитието и като изследовател и преподавател. Още от I курс тя прояви сериозен интерес към научно-изследователската работа в катедрата. До дипломирането си като химик-бакалавър е съавтор на 5 научни публикации, една от които в престижното международно списание *Environmental Chemistry Letters*. През 2007 г. г-жа Чорбаджийска е избрана за хонорован асистент, а от 2008 г. за редовен асистент по Обща и неорганична химия към катедра „Химия” на ЮЗУ.

Общо впечатление от представената работа и забележки

Нямам принципни забележки към цялостния представен дисертационен труд. Някои технически неточности, както и възможности за прецизиране на отделни понятия и изводи бяха обсъдени с автора и коригирани.

Дисертацията е оформена грижливо, но някои от фигурите са много малки и това затруднява възприемането им и разчитането на текста. Не прави добро впечатление и факта, че текстът в различните фигури не е унифициран в някои е на български, а в други на английски.

Представеният автореферат отговаря на изисквания и описва точно и ясно съдържанието на дисертацията и приносите на работата.

Заключение

Общото заключение, което може да се направи е, че е работено в съвременна и перспективна научна област. Използвани са съвременни методи. Получени са значителни по обем и качество интересни опитни резултати, които са обработени със съвременни статистически методи.

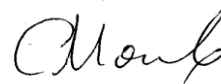
Част от тези резултати вече са цитирани в литературата. Резултатите от дисертацията очертават и възможността за бъдещи перспективни изследвания.

Въз основа на казаното до тук, считам, гл. ас. Елица Чорбаджийска се е справила успешно с поставената и задача. Представеният труд отговаря напълно на всички законови изисквания и изискванията на правилника на ЮЗУ „Неофит Рилски” за дисертация по отношение на образователната и научно изследователска част.

Ще гласувам убедено за присъждането на образователната и научна степен „Доктор” в научно направление „Химически науки”, Неорганична химия (електрокатализ) на ас. Елица Йорданова Чорбаджийска.

10.08.2015 г.
София

Рецензент:



(доц. д-р Стефан Манев)