

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Тульської Альони Геннадіївни

"Деполаризація анодного процесу SO_2 в електрохімічному синтезі водню",
що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 05.17.03 - Технічна електрохімія

1. Актуальність теми дисертації

Актуальність робіт спрямованих на створення і вдосконалення систем водневої енергетики не викликає сумніву щонайменше сто років поспіль, що вказує як на важливість пов'язаних з ними технічних задач, так і на їх складність. Тому навіть окремий аспект створення чи функціонування цих систем може становити об'єкт чи предмет дослідження кандидатської дисертації, тема якої при будь-якому коректному формулюванні мусить вважатися актуальною.

2. Ступінь обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, добре обґрунтовані загально визнаними теоретичними положеннями і експериментальними результатами з галузі фізичної хімії та її розділу – електрохімії, як теоретичної, так і прикладної. Кожний пункт наукової новизни підтверджений результатами експериментальних досліджень у достатній мірі та одержав чітке пояснення моделями та схемами. Достовірність наукових положень і одержаних результатів підтверджується не лише фактом використання сучасних фізико-хімічних методів з атестованою похибкою вимірювання, але також перехресною перевіркою даних кількох незалежних за фізичною суттю методів у порівнянні з даними закордонних дослідників з застосуванням сучасного програмного забезпечення. Разом з цим, результати, на які спирається наукова новизна роботи, були оприлюднені у загальноновизнаних фахових виданнях, що рецензуються провідними спеціалістами відповідних галузей науки і техніки, що є підтвердженням переконливого рівня обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій.

3. Наукова новизна результатів роботи

Наукова новизна роботи сформульована у класичному форматі, прийнятому для кандидатських дисертацій науково-технічного спрямування: захищені положення наведені у тому порядку, що дозволяє обґрунтувати технічні і технологічні рекомендації (наведені останніми) використовуючи встановлені особливості механізму перебігу цільового процесу та його кінетики (власне кажучи – наукова новизна), достовірність визначення яких у свою чергу ґрунтується на термодинамічних розрахунках, оскільки рушійну силу всякої кінетики визначає термодинаміка.

4. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях

Зіставлення переліку власних публікацій автора, їх змісту та терміну оприлюднення однозначно вказує на наступне:

- результати проведеної дисертантом роботи публікувалися рівномірно протягом всього періоду виконання досліджень та обробки експериментальних даних;
- всі позиції наукової новизни знайшли своє відображення у публікаціях відомих фахових видань та пройшли оприлюднення на достатньо популярних наукових конференціях;
- між публікаціями та захистом дисертації пройшло достатньо часу не лише для ознайомлення з ними зацікавлених спеціалістів, але навіть і для проведення дискусії на конференціях та сторінках спеціальних періодичних видань.

5. Значення одержаних результатів для науки та практики

Значення одержаних результатів для науки і практики у галузі технічної електрохімії є очевидним для спеціалістів цієї галузі, оскільки воднева енергетика в цілому, з огляду на її важливість і складність, була вже півстоліття назад прозвана “філософським каменем” електрохімії. Це є безперечним свідченням того, що будь-який внесок у рішення задач перетворення, акумулювання та зворотного одержання електроенергії з застосуванням водню є важливим. Відповідно, розробка нового електродного матеріалу для збільшення технічної доцільності застосування відомої, але все ще маловживаної електрохімічної системи анода електролізера для одержання водню, є помітним кроком до зниження собівартості експлуатації водневої енергетики та електроенергії в цілому.

З наукової точки зору цікавими є встановлені факти, що дають ще одне незалежне підтвердження участі кисневмісних дофазових утворень в каталітичній активності платини і графіту в процесах анодного окиснення, а також виявлений факт синергізму металевих та оксиднометалефих каталізаторів у комбінації з композитними вуглецевими матеріалами саме у процесах анодного окиснення сірчастого газу. Для практики важливими є рекомендації щодо матеріалів і режимів ведення процесів одержання водню з рециклом або при утилізації SO₂.

6. Зауваження

При тому, що дисертаційна робота відрізняється акуратністю виконання й оформлення та побудована за класичною схемою у повній відповідності до кваліфікаційних вимог, вона містить певні недоліки, які можна об'єднати у групи:

1. зауваження до оформлення автореферату і дисертації:

- актуальність роботи в дисертації та авторефераті обґрунтовується по суті однаково, але окремі розбіжності не можуть бути пояснені похибками перекладу українською мовою з російської;

- перелік задач в авторефераті і дисертації має незначні відмінності у формулюванні та порядку подання окремих позицій;
- форматування дисертації (наявність збільшених інтервалів між абзацами), оформлення підписів до рисунків і рівнянь (інтервали між рядками рівні таким між абзацами) проведено нераціонально з т.з. економії об'єму роботи;
- огляд літератури міг бути більш стислим, щоб важливі літературні дані, які винесені у розділи методики та теоретичного обґрунтування досліджень, могли знайти місце у розділі 1 (підрозділ 3.4 взагалі схожий на огляд літератури);
- надмірна увага приділена проміжним крокам при виведенні основних рівнянь (розділ 3) та рутинним і загальновідомим математичним прийомам (розділ 2);
- наведення загальновідомих рівнянь реакцій з утворенням оксидів платини при проведенні доказу основних положень в авторефераті є зайвим;
- з вищеназаних причин фактичне подання експериментальних даних в авторефераті і дисертації мало відрізняється за об'ємом, що хоч і не суперечить вимогам до таких рукописів, але ускладнює читачам задачу відслідковувати думку автора від результатів до висновків;

2. зауваження до формулювання основних положень:

- називати у “практичному значенні роботи” окремих процес одержання водню, що виключно технологічно спряжено з термічним розкладанням сульфатної кислоти, “електрохімічною стадією” є невдалим вибором, оскільки це автоматично викликає асоціацію зі стадійністю електрохімічних реакцій;
- при формулюванні актуальності і практичного значення роботи варто було вказати не просто витрати енергії на виробництво водню досліджуваним методом, а відносний показник у порівнянні з діючими способами, при цьому додавши інформацію щодо витрат на розкладання H_2SO_4 або організацію збору SO_2 та готового продукту окиснення при утилізації газових викидів ТЕС;
- хоча кожне положення наукової новизни є зрозумілим, проте за об'ємом вони містять забагато загальновідомих пояснень, що маскує власний результат;
- перша позиція наукової новизни не містить вказівок на те, чим відрізняється побудована автором діаграма від такої для сірки в атласі Пурбе;
- друга позиція наукової новизни звучить як констатація факту впливу потенціалвизначаючих речовин на стаціонарний потенціал, що відбувається, зрозуміло, через рівноважні потенціали спряжених реакцій та особливості їх кінетики, при цьому власний результат автора сприйняти досить складно;
- третя позиція наукової новизни в дисертації і авторефераті доводиться лише одним рисунком (рис. 4 в авторефераті, рис. 4.1 в дисертації) з послідовно і без перерви знятими циклічними вольтамперограмами, що недостатньо для обґрунтування наведених висновків щодо прямого окиснення діоксиду сірки; було б достатньо реєстрації хроноамперограм при послідовній

потенціостатичній поляризації у дослідженому циклічними кривими діапазоні потенціалів, щоб довести у ньому окиснення SO_2 адсорбованим киснем;

- в науковий новизні не варто було складографіт називати просто вуглецем;
- п'ята позиція наукової новизни частково виглядає як констатація загальновідомого утворення на платині оксидів при певних потенціалах, хоча насправді констатує роль оксидів платини в окисненні SO_2 ;

3. зауваження щодо неточностей у проміжних висновках:

- необгрунтовано у висновках п.п. 1.5 стверджувати безвідносно до конкретних умов меншу ефективність металічних анодів порівняно з оксидними;
- обгрунтування термодинаміки досліджуваних процесів у розділі 3 базується лише на стандартних потенціалах, а не на рівноважних для певного діапазону технологічних умов, при тому, що концентрація сірчистого газу і сірчаної кислоти можуть змінюватися у широких межах;
- констатація впливу SO_2 на стаціонарний потенціал і будову ПЕШ подається у розділі 4 так, що здається вперше виявленим впливом відновленої форми на потенціал електродного процесу, тоді як насправді констатується висока відтворюваність функції безструмового потенціалу від парціального тиску SO_2 ;
- хід залежностей на рис. 4 автореферату (рис. 4.1 дисертації) ніяк не свідчить про участь кисеньвмісних часток саме радикального характеру;
- пояснення до рис. 6, щодо максимуму швидкості окислення SO_2 , як такого, що формується навіть за умов відсутності моношару кисню, не відповідає відомим літературним даним, які вказують на існування адсорбованого кисню на платині навіть при потенціалі 0,4 В;
- з рис. 7 важко здогадатися, як дисертант визначив місце знаходження тафелевих ділянок при видимому значному впливі омичних втрат;
- зіставлення рис. 7 і рис. 9 дійсно вказує на синергетичний ефект суміщення складографіту і платини на пористому графіті, хоча переконливого його пояснення надано не було;
- з ходу залежностей на рис. 10 і рис. 11 взагалі не видно підстав для констатації зміни механізму окиснення сірчистого газу від прямого до опосередкованого кисеньвмісними сполуками (можливо внаслідок невдало вибраного масштабу);
- гальмування окиснення SO_2 при потенціалах більше 0,8 В в авторефераті безпідставно пояснюється руйнуванням ніяк невизначених кисеньвмісних часток на поверхні аноду, тоді як в самій дисертації більш коректно пояснюється транспортно-адсорбційними ускладненнями внаслідок, у першу чергу, різкого зниження розчинності газів (про кисень нажалі не згадується);

4. зауваження щодо окремих неточностей:

- у результатах не вказується парціальний тиск SO_2 в газовій суміші;

- у дисертації температура розкладання сульфатної кислоти за рівнянням 1.3 становить 700 К, тоді як у таблиці 1.2 вказана температура 1123 К;
- на циклічних вольтамперограмах не наведено стаціонарний потенціал, внаслідок чого вони втрачають частину своєї інформативності;
- гравіметрія зносу анодів та описання її результатів подані так, що невідомим лишається вплив втрат оксиднометалевої складової каталізатору.

7. Оцінка дисертації

Загалом, дисертаційна робота Тульської А.Г. "Деполяризація анодного процесу SO_2 в електрохімічному синтезі водню" є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на високий науковий та практичний рівень роботи, яка загалом справляє позитивне враження. Розроблений анод для систем електрохімічного синтезу водню стане ще одним кроком у актуальному напрямі здешевлення електричної енергії та розвитку навчальних курсів прикладної електрохімії, що викладаються на відповідних кафедрах провідних вищих навчальних закладів України.

За змістом, рівнем виконання, новизною одержаних наукових результатів, їх практичною значимістю дисертаційна робота Тульської А.Г. відповідає вимогам п.п. 9, 11 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року №567 щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 - Технічна електрохімія.

Офіційний опонент,
доцент кафедри технології
електрохімічних виробництв
Національного технічного
університету України
"Київський політехнічний інститут",
кандидат технічних наук, доцент



О.І. Букет

Підпис доц. Букета О.І. засвідчую

Вчений секретар НТУУ "КПІ"




А.А.Мельниченко