

Справка за основните приноси в научните трудове на гл.ас. д-р Жения Стефанова Георгиева

във връзка с конкурса за доцент, обявен от ИФХ – БАН в ДВ бр.61 от 09.08.2011 г.

1. Химично отлагане на Ni-Cu-P и Ni-Sn-P сплави от кисели електролити [A3, A5, A12, A21], [B2, B3], [B3, B4, B6, B7, B8], [Г2, Г7].

1.1. Предложен е модел за съотлагането на мед в процеса на формиране на Ni-Cu-P сплави, на базата на който е осигурена продължителна работа на електролит за получаване на аморфни високофосфорни покрития, съдържащи 2-3 тегл. % мед.

Моделът е основан на реакцията на диспропорциониране, вече известна в случая на химично отлагане на мед. След частична редуция на Cu(II) до Cu(I) и реакция на диспропорциониране се получават медни частички, диспергирани в електролита. С това се обяснява нестабилността на медните вани за химично отлагане. Според предложения модел адсорбираните Cu(II) йони се редуцират както до Cu (съотложена в сплавта), така и до Cu(I) йони (адсорбирани на повърхността), в резултат на реакцията с хипофосфита. Тези две автокаталитични реакции с хипофосфита се извършват само в присъствието на никел, тъй като медта не е каталитично активна по отношение реакцията на окисление на хипофосфита.

Реакцията на диспропорциониране на медта се отчита за първи път при разглеждане на процесите на химично отлагане на тройната Ni-Cu-P сплав, получена от кисели електролити, като моделът дава връзката между трите различни роли на медта в електролита. На първо място Cu(I) е стабилизатор, освен това медта е акселератор заради каталитичните свойства на сплавта Ni-Cu. Пресметнато е, че приблизително 1/3 от първоначално въведената в електролита мед се изразходва за формиране на диспергирани частички, които влияят неблагоприятно върху стабилността на разтвора и следва да се отстраняват чрез филтруване. Според модела, приблизително 2/3 от изразходваната мед би трябвало да се включва в покритието.

Получено е много добро съответствие между очакваните стойности за съдържанието на мед в сплавта, изчислени на базата на предложия модел и тези, експериментално получени от анализа (AAS и EDS) на покритията при продължително използване на ваната: повече от двукратно изразходване на началната концентрация на никела (2 turnovers). Потвърдено е наблюдението на някои автори, че въвеждането на медни йони стабилизира разтворите за химично никелиране и това дава възможност да

бъде изключена напълно необходимостта от прилагането на стабилизатори и особено на нежеланите от екологична гледна точка оловни йони.

1.2. Отложени са по химичен път от кисели електролити високофосфорни Ni-Sn-P сплави с аморфна структура, съдържащи ~ 12 т.% P и до около 1 т.% калай.

1.3. Чрез провеждане на пълен факторен експеримент е определено индивидуалното и комбинираното влияние на рН и комплексообразователите натриев цитрат и глицин върху скоростта на химично отлагане и състава на Ni-Cu-P и Ni-Sn-P сплави. Получени са регресионни модели, адекватно описващи процеса на безтоково отлагане на Ni-Cu-P и Ni-Sn-P аморфни покрития.

2. Охарактеризиране на химично получените високофосфорни Ni-Cu-P и Ni-Sn-P аморфни сплави

[A1, A2, A4, A12], [B1, B3], [B1, B2, B5, B8, B9], [Г7, Г9].

На базата на предложения модел за съотлагане на медта и резултатите от проведените планирани експерименти са съставени кисели електролити за химично отлагане на Ni-Cu-P и Ni-Sn-P сплави с аморфна структура и парамагнитно поведение, запазващи се до по-високи температури в сравнение с Ni-P със същото съдържание на P. Аналогично е поведението и на корозионната устойчивост. Най-висока е термичната и немагнитна стабилност на Ni-Sn-P аморфна сплав. Най-висока е корозионната устойчивост на тройното Ni-Cu-P покритие. Установено е, че промяната на микротвърдостта на тройните сплави и Ni-P с температурата е свързана с протичането на фазовите превръщания в тях.

3. Химично отлагане на Ni-Sn-P и Ni-Sn-Cu-P покрития от алкални електролити

[A6] [B8] [Г7].

По химичен път са отложени тройни сплави с ниско и високо съдържание на Sn (съответно Ni-Sn-P и Sn-Ni-P) и четворни Sn-Ni-Cu-P покрития с високо съдържание на калай. При получаване на Ni-Sn-P сплави реакцията на окисление на хипофосфита е основният източник на електрони за редукцията на Ni, Sn и P. Разпределението на елементите в сплавта е равномерно както на повърхността, така и по дебелината на покритието.

При формирането на Sn-Ni-P покрития реакцията на диспропорциониране на калай е причина за образуване на зони, обогатени на Sn, с намалено съдържание на Ni и особено

на Р. Ролята на реакцията на диспропорциониране на калая се влючва за пръв път при разглеждане на процесите на химично отлагане на Sn-Ni-P сплави. Включването на мед в сплавта Sn-Ni-Cu-P потвърждава допълнително реакцията на окисление на Sn(II) до Sn(IV) като допълнителен източник на електрони освен окислението на хипофосфита.

Въвеждането на калаени йони в алкалните електролити за химично никелиране дава възможност да бъде изключена напълно необходимостта от прилагането на нежеланите от екологична гледна точка оловни стабилизатори.

На базата на всички изследвания, свързани с химичното отлагане на Ni-Cu-P и Ni-Sn-P покрития е защитена дисертация за образователната и научна степен “Доктор”.

4. Получаване и фотоелектрохимично охарактеризиране на полупроводникови покрития от TiO_2 и WO_3

[A8, A9], [B4], [Г1, Г3, Г4].

От кисели водни титаниево-оксосулфатни и перокси-волфраматни електролити са електросинтезирани потенциостатично три вида полупроводникови фотокатализатори: TiO_2 , WO_3 и двуслойни покрития TiO_2/WO_3 . Катализаторите са синтезирани върху икономична подложка-електрод от неръждаема стомана тип 304. За разлика от TiO_2 , WO_3 може да бъде възбуден освен с ултравиолетовата (UV) и с видима светлина. Комбинацията на двата полупроводника постига два основни ефекта: намалява скоростта на рекомбинация между дупки и електрони, което увеличава фотокаталитичната активност на катализатора и му дава възможност да работи ефективно не само в UV, но и във видимата област от спектъра.

С помощта на циклична фотоволтаперометрия и фотоамперометрия е оценено влиянието на електричното поле върху фотокаталитичната активност на получените покрития. Сравнено е фотоелектрохимичното поведение на трите вида катализатори в 0.1M K_2SO_4 при облъчване с UV и видима светлина в отсъствие и при наличие на моделни органични замърсители като оксалат и 4-chlorophenol.

От сметите зависимости е установено, че комбинираните двуслойни покрития WO_3/TiO_2 имат по-висока фотоелектрохимична активност от едноконпонентните катализатори TiO_2 и WO_3 както при облъчване както с UV светлина, така и при въздействие с видима светлина.

На базата на получените резултати е определена областта от потенциали за провеждане на продължителна фотоелектрокатализа.

5. Фотоелектрокаталитична активност на електрохимично получени покрития от TiO₂ и WO₃

[A10, A11, A13, A15, A19], [B5], [B12], [Г6, Г10, Г11].

При оптимален потенциал с продължителна фотоелектрокатализа е изследвана каталитичната активност на двуслойни покрития TiO₂/WO₃, отложени върху стомана и е сравнена с тази на еднослойни филми от TiO₂ и WO₃. Изпитанията са проведени в 0.1M разтвор на K₂SO₄ в присъствие на моделни органични замърсители: оксалат, багрило (malachite green) и 4-chlorophenol при облъчване с UV и видима светлина. Резултатите показват, че комбинирането на двата полупроводника и прилагането на външно електрично поле значително повишават фотокаталитичната активност на катализаторите.

За първи път е изследвано и установено оптималното съотношение между TiO₂ и WO₃ (атомно съотношение Ti:W 1.0-1.2), което осигурява максимална фотокаталитична активност на електрохимично получените катализатори както под въздействие на UV, така и при облъчване с видима светлина.

6. Получаване с прекъсната (импулсна) електролиза и фотоелектрохимично охарактеризиране на полупроводникови покрития от TiO₂ и WO₃

[A16], [[B6], [B10], [Г14].

С цел да се увеличи каталитичната повърхност, а с това и фотокаталитичната активност на образците е приложена прекъсната (импулсна) електролиза, както и комбинирането ѝ с непрекъсната за отлагане на горния TiO₂ слой. Изследвано е влиянието на различните техники за електрохимично отлагане върху морфологията, структурата и фотоелектрокаталитичната активност на получените покрития. Сложната напукана и слоеста структура на WO₃, с диспергирани върху него кълстери, съставени от нанокристални частици TiO₂ е характеризирани чрез Раманова спектроскопия, електронна микроскопия (включително с високо разрешение, с катод с полева емисия FE SEM) в комбинация с енергийно-дисперсионен рентгенов микроанализ (EDS). Образците, получени само чрез импулсна електролиза притежават по-развита повърхност.

7. Твърдотелни фотоелектрохимични клетки за очистване на въздух

[A14, A18, A20, A22] [B11].

Изработена е твърдотелна клетка, базирана на твърд полимерен електролит Nafion и двуслойно покритие TiO_2/WO_3 , електроотложено върху стоманена мрежа в качеството на фотоанод. Демонстрирано е за първи път електрохимичното поведение на твърдотелната фотоелектрохимична клетка по отношение на фотоокислението на водни пари и пари, наситени с метанол под въздействие както на UV, така и на видима светлина. Електросинтезираните двуслойни TiO_2/WO_3 покрития могат да бъдат възбудени по-ефективно с видима светлина, което се обяснява с добрия електричен контакт със стоманената подложка, както и с интензивното смесване на TiO_2 с WO_3 .

С цел увеличаване на каталитичната повърхност, а с това и фотокаталитичната активност са изготвени образци чрез смесване на прахообразни катализатори с въглерод, както следва: $\text{C}+\text{TiO}_2$, $\text{C}+\text{WO}_3$ и $\text{C}+\text{смес на } \text{TiO}_2 \text{ с } \text{WO}_3$. Те са изпитани като фотоаноди в друга твърдотелна клетка. Сравнена е фотоелектрокаталитичната им активност с тази на електрохимично получените покрития. Оптимизиран е съставът на праховите катализатори $\text{C}+\text{смес на } \text{TiO}_2 \text{ с } \text{WO}_3$ с оглед повишаване на активността им под въздействие както на UV, така и на видима светлина. Освен по-лесното им изготвяне, като цяло праховите катализатори имат по-висока фотоактивност от електрохимично получените, което се дължи на по-голямата им каталитична повърхност.

С използването на твърдотелните клетки е доказана принципната възможност фотоелектрокатализата да бъде приложена като метод не само за очистване на води, но и на въздух.

Дата: 20.09.2011 г.

София

Подпис:

/гл.ас.д-р Ж.Георгиева/