

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационния труд на **Мария Стефанова Илиева**, докторант при Института по физикохимия “Акад. Р. Каишев”, БАН на тема **„Отлагане на метални частици в електрохимично синтезирани слоеве от поли (3,4)-етилендиокситиофен”**, представен за получаване на образователната и научна степен „доктор” по специалност 01.05.05 „Физикохимия”.

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

1. ОБЩИ ПОЛОЖЕНИЯ И КРАТКИ БИОГРАФИЧНИ ДАННИ

Гл.ас. Мария Илиева, като докторант при ИФХ, БАН е представила всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

Г-жа Мария Илиева е завършила специалност „Физика” във Физическия факултет на СУ „Климент Охридски”. В този факултет тя е специализирала в областите на „Физика на твърдото тяло” и „Биофизика”. От 1979 година работи последователно като научен сътрудник (III и II степен) и главен асистент в секцията по „Фазообразуване, кристални и аморфни материали” при ИФХ-БАН. В периода 1979-2000 година работи в областта на електрохимичното получаване на полупроводникови слоеве от стопени соли (под ръководството на проф. Иван Марков). От 2000 година гл.ас. Илиева изследва процесите на отлагане на метални частици в електрохимично синтезирани проводящи полимери и тяхните свойства (под ръководството на проф. Весела Цакова).

Гл.ас. Илиева е участвала в изпълнението на четири международни научни проекта, както и в шест финансирани от Националния фонд за научни изследвания.

2. ОПИСАНИЕ НА ПРЕДСТАВЕНИТЕ МАТЕРИАЛИ

Тематика на дисертационния труд

Дисертационният труд на гл.ас. Мария Илиева е посветен на отлагането на метални частици в електрохимично синтезиран поли (3,4)-етилендиокситиофен (PEDOT) проводящ полимер.

Проведените изследвания представени в дисертационния труд са много актуални. Електрохимично синтезираните полимери притежават собствена електронна проводимост, която може да бъде повишена чрез тяхното дотиране с подходящи метали. При внедряването на метална фаза, от една страна се запазват механичните свойства на полимерната матрица, от друга металните частици придават нови характеристики и интересни свойства. Това съчетание на свойствата на полимерните материали със специфичните свойства на внедрените метални частици се очаква да доведе до получаването и приложението на функционални материали с подобрени механични, електрични и каталитични свойства. Метал-полимерните композити са намерили и ще намират в бъдеще

важни приложения като електрокаталитични материали в редица процеси свързани с химията, биохимията, водородната енергетика и др. В този смисъл, изучаването на процесите на тяхното формиране, структура, фазов състав и свойства са от първостепенна важност.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд на г-жа Илиева е написан на 106 страници, съдържа 48 фигури, 6 таблици като са цитирани 142 литературни източници. Дисертацията се състои от пет глави. В глава (1) е представен литературен обзор, така също целите и задачите на дисертацията. На основа на обстоен литературен обзор, ясно са дефинирани изследванията проведени в дисертационния труд. В глава (2) е описана използваната експериментална техника (електроди, електролити, електрохимични клетки, апаратура, експериментални процедури). Описани са също така електрохимичните и физични методи за изследване на синтезираните полимерни слоеве от PEDOT и метал-полимерните композити. В глава (3) са изложени резултатите по електрохимичната редукция на мед. Глава (4) описва резултатите получени при би-метално отлагане на мед и паладий в слоевете от PEDOT. Влиянието на ултравиолетовото лазерно облъчване върху повърхностното модифициране на полимера е коментирано в глава (5). След всяка глава е представен анализ и тълкуване на получените резултати, като са направени съответните заключения и изводи. В края на дисертацията са посочени основните приноси, както и цитираната литература.

Дисертационният труд е оформен много добре, като е написан логично на добър и ясен научен език.

Научни публикации и доклади, върху които е изградена дисертацията

Дисертационният труд на гл.ас. Илиева се основава на 8 публикации. Шест от тях са отпечатани в специализирани международни научни списания (*Synthetic Metals* (2) *Electrochim. Acta* (2) *J. Optoelectronics and Advanced Materials* (2)). Една от работите представлява пълен текст на доклад представен на IV международен симпозиум "Proceeding of Laser Technology and Lasers" (Пловдив), друга е публикувана в изданието „*Nanoscale Phenomena and Structures*”, (издател. Д. Касчиев).

Част от резултатите представени в дисертационния труд са били докладвани на специализирани национални и международни научни форуми: България (10), Германия (7), Словения (1) и Гърция (1).

Осведоменост на дисертанта

В дисертацията е представен обстоен и задълбочен литературен обзор. В него са систематизирани известните в литературата данни за структурата, свойствата и полимеризацията на PEDOT. Направен е преглед на методите на електрохимична полимеризация и тези за отлагане на метални частици. Специално внимание е обърнато на взаимодействието на металните частици с проводящите полимери. Представени са и някои електрокаталитични и електроаналитични приложения на композитните материали на базата на PEDOT.

Направеният литературен обзор показва ясно, че докторантката е запозната много добре със съвременното състояние на проблемите. На основа на този обзор строго са ограничени и ясно мотивирани задачите на дисертацията.

Последователност в провеждане на изследванията

При детайлното запознаване с дисертационния труд ясно се вижда логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите. Тази последователност включва: Електрохимична полимеризация и оксиредукционно охарактеризиране на PEDOT. Внедряване на и стабилизация на медните йони. Кристализация на мед и би-метално отлагане на (мед/паладий) върху слоевете от PEDOT. Модифициране на полимерната повърхност чрез лазерно облъчване. Отлагане на паладий и сребро. Електроредукция на нитратни йони.

Експериментална методика и достоверност на резултатите

При проведените изследвания са използвани многобройни експериментални методи и съвременна апаратура. Процесите на електрохимична полимеризация на тънки филми от PEDOT и отлагането на метална фаза в тях са извършени с класическа електрохимична апаратура. Синтезираните полимерни слоеве и метал-полимерните композити са изследвани чрез електрохимични методи (циклична волтамерометрия, галваностатична и потенциостатична поляризация) и съвременни физични методи: сканираща електронна микроскопия (SEM), ренгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), електронен парамагнитен резонанс (EPR). Използването на тези методи е гаранция за достоверността на получените резултати. При обработката на експерименталните данни са използвани подходящи статистически методи. Особен интерес представлява и проведената повърхностна модификация на синтезираните слоеве чрез лазерно облъчване.

3. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА НАУЧНАТА И НАУЧНО-ПРИЛОЖНА ДЕЙНОСТ НА КАНДИДАТА И ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ ОТ ПРОВЕДЕНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ

Представените в дисертационния труд резултати са хомогенни и обхващат изследвания в областта на формирането, свойствата и приложението на метал/полимерни композити на основата на PEDOT. Основните резултати могат да бъдат обобщени:

Електрохимична редукция на мед

Подробно е изследвана електрохимичната редукция на мед в галваностатични и потенциостатични условия.

1. При галваностатичната поляризация в резултат на редукцията, медните йони (Cu^{2+}) се отлагат в PEDOT под формата на медни кристали при което се формират и (Cu/PEDOT) -комплекси. След разтваряне на медните кристали, в полимерния слой остават стабилизирани частици от мед. Снетите циклични волтаперограми показват, че се формира обратима оксиредукционна двойка с едноелектронен пренос на заряд. Медните частици (стабилизирани от PEDOT) заемат приблизително 1.9 % от мономерните единици на полимерния слой.

Сравнително малкото количество мед, стабилизирано в този режим се дължи на протичането на паралелна реакция на кристализация, консумираща основната част на редуциращите се медни частици.

2. Стабилизацията на мед е изследвана детайлно и в потенциостатичен режим. В тези условия (при ниски свръхнапрежения) е проследено: частичната редукция на медните йони; стабилизацията от полимерната структура и пълната редукция на едновалентните медни катиони. Установено е, че при тези условия процесът е бавен и едно насищане на полимерната матрица от 10 % (10 медни атома на 100 мономерни единици) се достига след продължителна (няколко часа) поляризация.

3. Проведените изследвания (в галваностатични и потенциостатични условия) показват, че стабилизацията на медни частици в обема на полимерния слой е доминиращ процес, когато редукцията на медните йони е при малки плътности на тока или при ниско свръхнапрежение. Въз основа на сметите волтампереграми и (EPR)-измерванията е предложена една вероятна оксиредукционна реакция на мед с PEDOT: $[Cu(0)PEDOT] - e^- \leftrightarrow [Cu(I)PEDOT]^+$. Намерено е добро съвпадение за количеството на вградените медни частици определено от електрохимичните изследвания и данните от физичните методи.

4. Изследвано е влиянието на стабилизираните медни частици върху процеса на електрокристализацията на мед. Установено е, че в присъствие на стабилизираните от полимера медни частици при ниско свръхнапрежение се наблюдава петкратното увеличаване на броя на отложените медни кристали при високо свръхнапрежение. Това най-вероятно се дължи на увеличаване на броя на активните места на зародишообразуване и електрокристализацията върху слоевете от PEDOT е значително по-интензивна. Изчисленията са показали, че броят на стабилизираните медни атоми е няколко пъти по-голям от наблюдавания брой медни кристали. Този резултат се свързва с влиянието на медта върху електронната структура (спиновите взаимодействия, електронната плътност) на полимера. Стабилизацията на метални частици в проводящите полимери позволява да се модифицира тяхната структура и свойства.

5. Проведен е оригинален статистически анализ (на SEM данните) при който е интерпретирано разпределението на разстоянията между първите най-близки съседни кристали с теоретичните представи за случайно разпределени обекти с краен размер. Полученото теоретично описание, за първи път дава възможност да се оцени влиянието на зоните на понижено свръхнапрежение в стадия на зародишообразуване и крайния размер на кристалите върху получените вероятностни разпределения. В този смисъл, за първи път е показано, че наблюдаваното отклонение от теоретичното (Поасоново) разпределение, освен на свръхнапрежението се дължи и на частично покритие на електродната повърхност от кристалната фаза

Би-метално отлагане на мед и паладий в слоеве от PEDOT

Изучено е би-металното отлагане на (мед/паладий) върху слоевете от PEDOT, като изследванията са проведени в следната последователност:

1. Като начало, е показано, че паладий може да бъде отложен в слоеве от PEDOT както при електрохимична (потенциостатична) поляризация, така и

безтоково (химично) отлагане, при което се формират паладиеви нанокристали (*SEM* и *EDX* - анализи), равномерно разпределени върху повърхността на полимера. Влиянието на присъствието на стабилизирани медни частици в полимерния слой е изследвано при двата процеса: електрокристализация и безтоковото отлагане на паладий. Намерено е, че при електрокристализацията тяхното присъствие улеснява отлагането на паладиеви наночастици (*SEM* данни) като същевременно медта се замества от паладий, докато безтоковото отлагане не се повлиява от наличието на медни частици. Във всички случаи, получената метална фаза съдържа само паладиево нанокристално покритие.

За получаване на слоеве с едновременно отложени двата метала (мед и паладий) е използвана двуетапна процедура: Отлагане на паладий (електрохимично и безтоково) (I етап) и потенциостатична електроредукция на мед (II етап) при ниско свръхнапрежение, при което обикновено се извършва стабилизиране на медни частици.

Присъствието на паладиеви нанокристали намалява свръхнапрежението на кристализацията на медта. Това е обяснено с включването на нови активни места в процеса на зародошообразуване, което прави възможно отлагането на медта върху паладия да се извърши при по-ниски потенциали. Чрез контролиране продължителността на отлагането на мед могат да се получат две комбинации от метални фази:

(паладиеви наночастици и стабилизирани медни частици) при къси времена на електроредукция на мед.

(паладиеви наночастици съвместно със стабилизирана и кристална мед) при дълги времена на електроредукция на мед.

3. Наличието на стабилизирани медни частици в слоевете от PEDOT при кристализацията на двата метала (мед и паладий) има за резултат повишаване на количеството на метала. Този ефект е резултат на осигуряването на нови места на зародошообразуване. Тези места се формират или от самите стабилизирани медни атоми или от преразпределение на електронната плътност в полимерните вериги.

UV-лазерно облъчване на полимерната повърхност и неговото влияние върху процесите на отлагане на метали върху PEDOT

1. Електрохимичното отнасяне на синтезираните полимерни слоеве е изследвано без и с ултравиолеово (248.6 nm) лазерно облъчване. Оказало се е, че облъчването на слоевете не оказва ефект върху електрохимичното поведение (идентични циклични волтампереграми), повърхностната морфология (подобни *SEM* картини) и π -електронната структура на полимера (*EPR* спектри). Химичният анализ (*XPS* анализ) показва обаче, съществена промяна в съотношенията C/O, C/S O/S на повърхността на полимера. Констатирано е едно забележимо намаляване на относителните количества на кислород и сяра и увеличаване на въглеродното съдържание.

2. Намерено е, че при електрокристализацията на мед, в резултат на облъчването броят на медните кристали се удвоява (*SEM* картини). Проведено е и сравнително изследване на безтоково отлагане на сребърни частици върху необлъчени и облъчени слоеве. Получените резултати показват едно влияние на лазерното третиране върху количеството, размера и локализацията на отложените

сребърни частици. В резултат на облъчването се установява хомогенизиране на повърхността на полимера по отношение на нейните окислителните свойства. Процесите на окисление на полимера и редукцията на металните йони се извършват по-ефективно като се получава едно плътно покриване на повърхността със сребърни наночастици (*SEM* снимки, *EPR* спектри).

3. Установеният ефект на лазерното облъчване при което се повишава броят на металните частици (респ. каталитичната активност на слоя) върху повърхността на PEDOT, може да се окаже от първостепенна важност при получаването и приложението на проводящите полимерни слоеве с високо метално съдържание.

Електроредукция на нитратни йони

Оказало се е, че получените метално модифицирани слоеве от PEDOT са добри електрокатализатори при редукцията на нитратни йони (в неутрални среди). Стабилизираните медни частици имат положителен ефект, като забавят водородна редукция, а при комбинация от стабилизирани медни частици и електроотложените медни кристали започва процеса на електроредукцията на нитратните йони. Най-добър резултат е постигнат с би-металния (Cu-Pd)-PEDOT комплекс, който освен че блокира редукцията на водорода, проявява и висока електрохимична активност за реакцията на редукция на нитратни йони.

4. ОСНОВНИ НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Анализът на резултатите на представени в дисертационния труд на гл.ас. Илиева дава възможност да бъде направено обобщение на основните приноси.

Приноси с фундаментален характер

1. Намерено е, че при електроредукция на двувалентни медни йони в слоеве от PEDOT се наблюдава стабилизиране на частично редуцирани едновалентни медни йони в обема на полимерния слой. Това е обяснено с образуването на координационни връзки със специфични места от полимерните вериги.

2. Предложена е една вероятна оксиредукционна реакция на мед с PEDOT: $[Cu(I) PEDOT_{ox}] \leftrightarrow [Cu(0) PEDOT_{red}]$, в която участват стабилизираните в полимерното покритие едновалентни медни йони. На основа на тази представа е възможна оценката на количеството на стабилизираните медни частици.

3. Наличието на стабилизирани медни йони в слоевете от PEDOT увеличава активните места на зародишообразуване. Това се свързва с влиянието на медта върху електронната структура (спиновите взаимодействия, електронната плътност) на полимера. Проведените изследвания потвърждават възможността да се модифицират структурата и свойствата на проводящите полимери чрез внасяне на метални частици.

4. Изучени са процесите при би-метално (с мед и паладий) модифициране на слоеве от PEDOT. Уточнени са условията при които, в зависимост от комбинацията на процесите: медна стабилизация, медна кристализация и безтоково отлагане на паладий могат да се получат различни метални фази: (паладиеви нанокристали) или (медни и паладиеви кристали) в присъствие на стабилизирани медни частици

5. Установено е, че ултравиолетовото лазерно облъчване води до съществена промяна в съотношения на някои елементи (С, О и S) на повърхността на полимера. Модифицирането на повърхността е свързано с повърхностно разрушаване на химични връзки в полимерните вериги и създаване по-голям брой активни места за метално отлагане. Освен това лазерното третиране хомогенизира повърхността на полимера по отношение на нейните окислителните свойства и влияе върху количеството, размера и локализацията на отложените метални частици.

Приноси с приложен характер

Научно-изследователска дейност на гл.ас. Илиева има и определена практическа насоченост. Проведените изследвания и получените покрития могат да се окажат от първостепенен интерес за практиката:

1. Установена е възможността за получаване на свръхтънки и бездефектни нанокompatитни слоеве от (PEDOT) с внедрени метални наночастици (медни, паладиеви, би-метални (Cu-Pd), сребърни). Тези слоеве са особено подходящи за електрокаталитични и сензорни приложения.

2. Показано е, че в присъствие на стабилизирани от полимера медни частици, се наблюдава увеличаване на активните места на зародишообразуване и електрокристализацията върху слоевете от PEDOT е по-интензивна.

3. Намереният подход за хомогенизиране на повърхността на слоеве (PEDOT) чрез UV лазерно облъчване дава възможност за метализиране на проводящи полимерни покрития с високо съдържание и добра дисперсия на металната фаза.

4. Показано е, че би-метално (Cu-Pd) модифицирания полимер е ефективен електрокаталитизатор при редукцията на нитратни йони в неутрални среди.

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 рецензията имам два въпроса:

1. Възможно ли е, и при какви условия биха могли да бъдат електрополимеризирани слоеве от PEDOT с по-големи дебелини. Това ще даде възможност за по задълбочено изследване на метализираните полимери в дълбочина.

2. За да се оцени намерената електрокаталитична ефективност на би-метално (Cu-Pd) модифицирания полимер при редукцията на нитратни йони, тя би могла да се сравни с други електрокаталитизатори на същата реакция.

6. ЛИЧНИ ВПЕЧАТЛЕНИЯ ОТ КАНДИДАТА

Познавам гл.ас. Мария Илиева от съвместната ни работа по проекта „Наномодификация на диелектрични и проводящи слоеве, с цел получаване на нови електрокаталитизатори и сензори”, възложен от Фонд „Научни изследвания”, МОН. При изпълнението на проекта тя се представи като много добър и

ерудиран изследовател в областта на електрохимичните технологии и в частност при получаване на нови материали на основата на метализирани проводими полимери.

Запознаването ми, с дисертационния труд отново ме убеждава, че Илиева притежава широк спектър от интереси и висока компетентност в областта на електрохимичните технологии. Този труд представя гл.ас. Илиева като учен със задълбочени познания в областта на получаването, структурата и свойствата на електрохимично синтезирани проводящи полимери с отложени метални частици. За нейното научно развитие важна роля е изиграла съвместната работа с проф. Весела Цакова (научен консултант). С дисертационния си труд Илиева показва, че е способна успешно да решава задачи в тази важна и приложна област на материалознанието.

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, качество и значимост на получените резултати напълно отговарят на високите изисквания на Правилника на ИФХ “Акад. Р.Кайшев” към БАН за присъждане на научни степени. Ето защо, си позволявам да препоръчам на Почитаемото научно жури да предложи на Научния съвет на ИФХ да присъди на **Мария Стефанова Илиева** образователната и научна степен „доктор” по специалност 01.05.05 „Физикохимия”.

София
21.08.2012

Рецензент: