

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд на инж. Василена Иванова Карабожикова - редовен докторант в секция «Фазообразуване, кристални и аморфни материали» при ИФХ-БАН - на тема « ОТЛАГАНЕ НА СРЕБРО В СЛОЕВЕ ОТ ПОЛИ(3,4-ЕТИЛЕН-ДИОКСИТИОФЕН) И ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧНИ СВОЙСТВА НА ПОЛИМЕРНИТЕ ПОКРИТИЯ ЗА ОКИСЛЕНИЕ НА КАФЕЕНА КИСЕЛИНА», представена за присъждане на образователната и научна степен “ДОКТОР” в Научно направление 4.2. Химически науки, докторска програма „Физикохимия”.

Рецензент: проф. дхн инж. Димитър С. Стойчев, Институт по физико-химия – БАН

1. Кратки биографични данни и характеристики на научните интереси на докторанта

Г-ца В. Карабожикова е родена през 1989 г. След завършване на средното й образование е приета за редовен студент в ХТМУ-София. Дипломира се като бакалавър по специалност “Инженерна химия” през 2012 г, а като магистър - след защита на дипломна работа, свързана с проектиране на топло- и масообменни апарати и преносни процеси в неютонови течности - през м.Ноември 2013 г. От 01.01.2014 г е редовен докторант в секция „Фазообразуване, кристални и аморфни материали” в ИФХ-БАН. От 01.06.2017 г е назначена на длъжност „химик“ в същата секция.

Научно-изследователската й работа и професионалните й интереси са ориентирани преимуществено в областта на получаването и електрохимичното охарактеризиране на композитни материали на базата на електронно-проводящи органични полимери, приложими за каталитични, електрокаталитични и електроаналитични цели.

Научната продукция, въз основа на която е написан дисертационния труд, включва 6 публикации в специализирани научни списания с ИФ (Electrochim. Acta – 2 бр., Bulg.Chem.Commun.- 3 бр. и Chem. Papers – 1 бр.). Експерименталните резултати от дисертационния труд са докладвани (устно и под формата на постери) пред общо 8 международни и национални форуми.

2. Преглед на дисертационния труд и кратък анализ на резултатите

Дисертационният труд на В. Карабожикова се отнася до актуални и интензивно изследвани както в теоретичен, така и в технологичен аспект, проблеми от областта на *електрохимията, химията и физиката*. Те са свързани с установяването на условия за възпроизводимо и дефинирано получаване на високодиспергирана фаза от сребро на повърхността на покрития от поли(3,4-етиленидиокситиофен (PEDOT), нанесени върху подложка от стъкловиден въглерод. За целта са приложени както електрохимичен, така и химичен (при който повърхността на PEDOT`а изпълнява ролята на редуктор) методи на отлагане на сребърната фаза. Иновативен елемент и подход при тези изследвания е и включването в работния разтвор за електрохимичен синтез на PEDOT`а и на два типа йони, характеризиращи се с хидрофилен (полистиренсулфонатни) и хидрофобен (додецилсулфонатни) характер. По такъв начин при изследванията в

дисертацията е изучено влиянието на тези дотиращи йони като модификатори на повърхностните физико-химични и физико-механични свойства на PEDOT. Презумпцията при това е била установяването на възможно благоприятно въздействие върху зародишообразователния и растежния стадии на електрохимичното или химичното формиране на фаза от метално сребро с различна степен на дисперсност. Естествено продължение на тези фундаментално насочени изследвания (обосновани и подкрепени с възможно най-прецизния теоретичен инструментариум за изучаването на влиянието на условията на получаване на PEDOT върху зародишообразуването и растежа на металната/сребърната фаза) е проведеното заключително охарактеризиране на електрокаталитичното действие на получените системи. То е свързано с решаването на една приложна задача - изучаването на реакцията на електроокисление на кафеената киселина, респ. създаването на съответния електрохимичен аналитичен метод (ефективно, високочувствително дефиниране на електроаналитичния сигнал) за нейното определяне. Както се вижда от изложените в дисертационния труд данни и аргументи, той има основателни претенции да преодолее до сега получаваните нееднозначни резултати по отношение на лимитиращия фактор в изучаваната окислителна реакция както и да хвърли допълнителна светлина върху електрокаталитичната роля на среброто при протичане на тази реакция.

В допълнение бих искал да отбележа още, че проведените в настоящата дисертация изследвания, свързани с електроаналитичното определяне на аналити, далеч не изчерпва широкия спектър от актуални приложения на получените покрития от PEDOT и системата Ag/PEDOT. Както е известно електричните, фотоелектричните и електрохимичните свойства на тази система може да намерят широко приложение и при изработката на: електрохромни устройства, различни видове сензори за нуждите на микроелектрониката и с медицинско приложение (в т.ч. при невроинпланти и антиминобно действие), фотоволтаични клетки и др. В този смисъл конкретните изследвания, извършени в рецензираната дисертация, безусловно са изключително актуални както от фундаментална, така и от научно-приложна гледна точка.

Дисертационният труд се състои от: кратко *“Въведение”*; *“Литературен обзор”*, характеризиращ синтетично, ясно и точно моментното състояние на проблема, в т.ч.: съществуващите данни за основните физични и физико-химични характеристики и приложения на PEDOT; методите за електрохимично и химично отлагане на метални частици в PEDOT; ефективните методи за отлагане на Ag в PEDOT както и сферите на (възможно) приложение на тази система; ясно формулирани *“Цели и задачи на дисертационния труд”*; Глави 4. *“Експериментална постановка”* и 5. *“Теоретични уравнения, използвани за интерпретация на експерименталните данни”*; Глава 6 *„Резултати и обсъждане“*, съдържаща получените от докторанта нови резултати, тяхното обсъждане и интерпретация, написани на 50 стр. (+ 18 стр., описващи използваните Литературни източници), което представлява $\approx 61\%$ от целия текст на дисертационен труд; Глава 7 *“Заключение”*; Глава 8 *“Приноси на дисертационния труд”*; *“Списък на цитираната литература”*, Приложение 1 *“Списък на публикациите, включени в дисертацията”*, Приложение 2 *“Списък на докладите, изнесени пред научни*

форуми, включени в *Дисертацията*". Дисертацията е написана на общо 108 стандартни страници, илюстрирана е с 35 схеми и фигури. Цитирани са 217 литературни източника.

Както бе отбелязано по-горе, тя е изградена на базата на 6 публикации в специализирани научни списания с ИФ, а основните части от дисертационния труд са докладвани (устно и под формата на постери) пред общо 8 международни и национални форуми. Нито една от тези публикации не е използвана в друга дисертация за получаване на научната и образователна степен "доктор". Т.е., наукометричните показатели на инж. В. Карабожикова удовлетворяват напълно и дори надхвърлят критериите на ЗРАСРБ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, респ. Правилника за придобиване на научната степен "доктор" на ИФХ - БАН.

На това място бих искал изрично да отбележа, че начинът на поднасяне и направените коментари и изводи на съществуващите до момента знания по проблема за електрохимичното и химичното формиране и охарактеризиране на електропроводими полимери, респ. на PEDOT и Ag/PEDOT, в "Литературния обзор", говорят за едно сериозно и задълбочено навлизане, познаване, творческа и критична оценка на литературния материал от страна на докторантката.

3. Характеристика и оценка на основните научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд

Научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, според мен, се отнасят към сферата на "доказване и решаване с нови средства на съществени страни в съществуващи научни проблеми" с цел "създаване на нови материали и технологии". Накратко формулирани и погледнати от малко по-различен ъгъл от този на докторантката, приносите на работата може да бъдат представени така:

1) Силно впечатляващ е този първи, при това успешно и убедително осъществен в дисертацията, опит за изследване и оценка на кинетиката на зародишообразуване и растеж на нова (сребърна) фаза върху една много сложна и трудна за охарактеризиране (полимерна) подложка. В отличие от кристалните повърхности, които притежават дефинирани места за зародишообразуване, при PEDOT, характеризиращ се със сложна и недефинирана структура, поръзност и йонна проницаемост по отношение на отелектризиращите се метални йони, изучаването на процесите на зародишообразуване и растеж на метални/сребърни кристали е изключително сложна задача. Тази задача в рецензията дисертационния труд е решена успешно.

2) Въз основа на проведени системни изследвания в разтвор на литиев перхлорат и мономер на 3,4-етилендиокситиофен, към който са добавени два типа органични йони, характеризиращи се с хидрофилен (полистиренсулфонатни) и хидрофобен (додецилсулфонатни) характер, са получени и анализирани потенциостатични токови транзиенти, характеризиращи количествено електрополимеризационния процес на формиране на слоеве от PEDOT върху стъкловъглеродна подложка. При това е показано и доказано, че те влияят съществено върху неговата кинетика както и върху електрохимичните и електрокаталитичните свойства на формираните слоеве от PEDOT. Аргументирана е възможността за благоприятно въздействие на тези фактори и върху броя, вида и

разпределението на сребърните частици при електрохимично или химично третиране на повърхността на PEDOT;

3) Установено е, че поръзността и вискоеластичността на хидрофилните (PEDOT/PSS) слоеве води до ускорено придвижване на сребърните йони във вътрешността на полимерния слой, резултиращо в създаване на градиент на пресищане на металните йони, респ. растежа на сребърна фаза. Докато върху плътния, хидрофобен полимерен слой (PEDOT/SDS) се реализира стандартният процес на електролизно фазообразуване, при което промяната на концентрацията на металните йони върху повърхността му се променя стръмно-линейно и зависи от концентрацията им в обема на електролита. Тези ефекти обуславят експериментално доказаното съществено различие в кинетиката на формиране на сребърна фаза върху двата вида PEDOT.

4) Чрез прилагане на познания и възможности от най-висш порядък, натрупвани през годините от възпитаниците на „Школата по кристален растеж“ на ИФХ – БАН, в дисертацията е осъществен анализ на получените токови транзиенти на електрокристализация на сребро при двата типа PEDOT (наличие на PSS или SDS) с отчитане на котреловия дифузионен ток на сребърните йони. Въз основа на резултатите от компютърно напасване (програма „best fit“) на експерименталните токови транзиенти с теоретичната зависимост са охарактеризирани трите основни параметъра на възприетия теоретичен модел/уравнение (съдържащи в себе си скоростта на зародишообразуване A , броят на активните места върху единица площ N_0 и концентрацията на сребърните йони в разтвора c , и коефициентът им на дифузия D). Това е позволило определянето на броя на активните места върху двата типа PEDOT и скоростта на зародишообразуване на сребърни кристали, респ. съпоставянето и верифицирането им чрез провеждането на електронно-микроскопски и волтамперометрични изследвания;

5) Получен е богат набор от експериментални резултати, свързани с прецизирането на електрокаталитичните свойства на PEDOT и Ag/PEDOT за окисление на кафеена киселина (КК). Въз основа на тях е установено, че кинетиката на реакцията на окисление се лимитира от процес на адсорбция (при тънки полимерни покрития (ПП)) и от дифузия (при дебели ПП). Това, направено за пръв път, заключение дава отговор и обяснение на противоречивите резултати на редица други автори, които не са отчитали влиянието на фактора „дебелина“ на ПП върху кинетиката на електроокислителния процес на КК;

6) Доказана е нестабилност и ненадеждност (след втори-трети волтамперометричен скен) на сребърната фаза в Ag/PEDOT при електроокисление на КК както и отсъствие на благоприятно въздействие на дотиращите йони. Същевременно, въз основа на прецизно установената концентрационна зависимост на тока на пиковете при диференциалните импулсни волтамперометрични изследвания (позволяващи измервания при много ниски концентрации на анализа) от дебелината на несъдържащ сребро PEDOT и свързания с тях задълбочен анализ на изотермата на Лангмюир и уравнението на Михаелис-Ментен, е предложено единно описание на калибрационната крива в представляващата интерес област от концентрации на КК. Проведените системни експериментални изследвания с PEDOT еднозначно доказват възможността за високоточно определяне на концентрацията на КК в неизвестна проба.

Т.к. тук е мястото да изразя отношението си към въпроса какъв е личният принос на докторанта за отбелязаните по-горе приноси, бих искал да отбележа следното. Без всякакво съмнение, впечатляващият обем от извършени изследвания, свързани с овладяването на редица непрости, най-съвременни техники, е нейно лично дело. Доказателство за това, както ще отбележа и по-долу, е и качеството на нейните докладвания. Естествено, безусловна е водещата роля (и в организирането на експериментите, и в обсъждането на получените резултати) на нейния научен ръководител – проф. Цакова – създател и основоположник на това ново научно направление в ИФХ – БАН и в нашата страна. Ще кажа само, че г-ца Карабожикова е имала изключителния шанс да може да работи под ръководството на такъв учен и проявеното ѝ отношение към съвместната им творчески усилия са довели до впечатляващи резултати.

4. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература

До момента на представянето на дисертационния труд за рецензия, върху два от трудовете на докторантката са забелязани два цитата от чуждестранни автори.

5. Критични бележки и коментари

Нямам забележки по същество към дисертационния труд. Същевременно, доколкото академичната степен, за която претендира докторантката е „научна и образователна“, бих си позволил да ѝ обърна внимание да се замисли по отношение на уточняването и прецизирането на точния и коректен (на български език) електрохимичен речник и фразеология в изказа и написването. Относно използването на някои термини и понятия, например:

1)...„полимеризационният заряд“?... („Индикация за количеството отложен полимер е полимеризационният заряд? (Q_{poly}), протекъл по време на синтеза“), стр.30 на Д (<полимеризационният (електричен) товар“ или „ток на полимеризация“, но не „заряд>!), което в следващото изречение Вие съвсем точно дефинирате като: „Големината? (<стойността>!) на Q може да се определи като интеграла на тока на полимеризация за времето на експеримента“;

2)...„количество заряд“... („Полимеризацията е провеждана в потенциостатични условия, а количеството заряд (<електричният товар или количеството електричество (q) в кулони>!), преминало при потенциостатичния експеримент е използвано като косвена мярка (<оценка>!) за дебелината на полимерното покритие“ на стр.4 от АР и на стр. 30 в Д); 3)... „свръхнапрежението за метално отлагане „... (в „...хидрофилната структура на ПЕДОТ, дотиран с полистиренсулфонат, е проникваема за металните йони, което води до градиент на концентрацията им в полимерното покритие, намаляване на свръхнапрежението за метално отлагане ? (...< отелектризиране/редукция на сребърните йони/комплекси>!) и потискане ? (<доколкото става дума за скорост на процес, по-правилно е използването на <забавяне/инхибиране>!) на електрокристализационния процес“ на стр.31 от АР и в Д); и др. В отстраняването на подобни неточности с времето, разбира се, не се съмнявам, но колкото по-бързо стане това, толкова по-добре.

6. Лични впечатления от докторанта

Познавам инж.В. Карабожикова от нейните докладвания пред Колоквиума по кристален растеж и пред редица вътрешни и международни научни форуми. Винаги съм оставал приятно впечатлен от много доброто ѝ представяне и постоянното ѝ израстване при навлизането в сложната проблематика, свързана с дисертационния ѝ труд. В удивително кратък срок тя успя да навлезе в желаната кондиция на теоретична подготовка и непрекъснато разширяващи се експериментални умения (в т.ч. благодарение и на няколко си краткосрочни специализации в чужбина), усвояването на които демонстрира с всяко следващо свое докладване. Сега, четейки нейната докторска дисертация, се убедих още веднъж, че тя е един млад, задълбочен, системно самообразоващ се и активно работещ млад изследовател, който се е справил успешно с овладяването на сложна и изискваща комплексни знания област от електрохимичната наука и пред когото се разкриват сериозни перспективи.

7. Отношение към Автореферата

Авторефератът отразява кратко, прегледно, ясно и точно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

Заклучение

В заключение считам, че представеният ми за рецензиране дисертационен труд по обем, методично ниво, качество на получените резултати и научни приноси както и наукометрични данни напълно отговаря на законовите и препоръчителните изисквания на ЗРАСРБ и Правилника за прилагането му, респ. на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИФХ „Акад.Р.Кайшев“- БАН.

Като имам предвид всичко гореизложено и като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд и тяхното значение за получаването, електрохимията и химията на композитни материали на базата на електронно проводящи органични полимери от типа PEDOT, приложими за каталитични, електрокаталитични и електроаналитични цели, и постигнатото ниво на квалификация на докторанта, с убеденост и задължение препоръчвам на почитаемите членове на Научното жури да гласуват единодушно за присвояване на образователната и научна степен “ДОКТОР” на инж. Василена Иванова Карабожикова.

15.08.2019 г, София

Рецензент