

Авторска справка за оригиналните научни приноси в трудовете, включени в конкурса

Научната дейност, представена в настоящия конкурс, е насочена към разработване, оптимизиране и комплексно охарактеризиране на наноструктурирани електро- и фотоелектрокаталитични материали за приложения в горивни клетки, електролизьори и фотоелектрохимични системи. Основен акцент в изследванията е изясняването на взаимовръзките между състава, структурата и морфологията на каталитичните материали и тяхната електрокаталитична активност и стабилност.

Съществен принос в проведените изследвания е създаването на оригинални, нискотемпературни и екологосъобразни подходи за синтез на наноструктурирани катализатори, основани на комбиниране на химично отлагане, фотохимична редукция и галванично заместване. Разработването на тези подходи се основава на натрупания опит при химичното безтоково отлагане и контрола върху формирането на многокомпонентни метални покрития, което създава методологична основа за последващото разработване на наноструктурирани електрокатализатори с контролирана структура и състав (*публикация Г 7.10*). Чрез тези методи е постигнат прецизен контрол върху състава, размерите и дисперсността на активната фаза. Получените резултати показват, че комбинираните методи водят до формиране на каталитични частици с core-shell структура (ядро от благороден метал (Cu, Ni, Co) и обогатена с Pt обвивка), което осигурява едновременно намаляване на съдържанието на благородния метал и по-ефективното му използване. Чрез контрол на условията за синтез е постигнато насочено регулиране на степента на легиране и модифициране на електронните свойства на Pt. В този контекст е разширено приложението на галваничното заместване към полупроводникови оксиди и наноструктурирани носители, като е демонстрирана възможността за насочено формиране на функционални каталитични структури с оптимизирано разпределение на активната фаза. Установени са структурно-активностни зависимости, определящи поведението на каталитичните системи при реакции на електроокисление на органични съединения, редукция и отделяне на кислород. Изяснена е ролята на електронните взаимодействия между металните наночастици и носителя, както и ролята на взаимодействията метал-метал и метал-оксид за регулиране на адсорбционните свойства, устойчивостта към отравяне и дълготрайната електрохимична стабилност.

Изследванията са реализирани в рамките на устойчиво международно научно сътрудничество с водещи научни групи от Aristotle University of Thessaloniki (Гърция), Vrije Universiteit Brussel (Белгия), CEST Kompetenzzentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie GmbH (Австрия) и Institut Charles Gerhardt Montpellier (Франция). Това сътрудничество допринася както за интердисциплинарния характер на изследванията, така и за международното признание на получените резултати.

Научните трудове, представени за участие в конкурса, са в съответствие с един от основните тематични приоритети на Института по физикохимия – БАН, свързан с разработването на авангардни материали и технологии на базата на електрохимично получени метални, сплавни и модифицирани полимерни покрития със защитни, декоративни и електрокаталитични свойства.

В конкурса са включени общо 20 научни публикации, публикувани в международни научни списания, реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни. От тях 8 публикации са представени като хабилитационен труд, от които: Q1 – 6 и Q2 – 2. Извън хабилитационния труд са представени 12 публикации, разпределени както следва: Q1 – 7, Q2 – 1, Q3 – 2 и 2 публикации в реферирани издания със SJR без IF. Резултатите са представени на 25 национални и международни научни форуми и част от тях са получени в рамките на 9 национални и международни научноизследователски проекта. До обявяване на конкурса по тези публикации са установени общо 546 цитата (без самоцитирания от съавторите): 210 цитата на научни публикации, представени като хабилитационен труд и 336 цитата на публикации, извън хабилитационния труд.

До момента общата научна продукция включва 55 научни труда, от които 51 са публикувани в международни реферирани издания: Q1 – 36, Q2 – 4, Q3 – 5, Q4 – 1, 1 глава от книга и 4 със SJR без IF. Научните резултати са представени на редица международни и национални научни форуми. Част от тях са получени в рамките на изпълнение на национални и международни научноизследователски проекти. Индексът на Хирш по Scopus е 25. Обемът и цитируемостта на научната продукция показват устойчиво развитие на изследователската дейност и международна разпознаваемост на научните приноси.

Натрупаният научен опит при разработването на електрокатализатори чрез галванично заместване и при фотоелектрокаталитичните процеси е обобщен и критично анализиран в две обзорни публикации, които систематизират развитието на тези направления, анализират техните предимства, ограничения и формулират перспективите за бъдещи приложения. Те допринасят за международната видимост на разработените методологични подходи и утвърждават научното направление, развивано от авторския колектив (*публикации Г 7.8 и Г 7.9*).

Оригиналните научни приноси в трудовете, включени в конкурса, могат да бъдат обособени в следните основни тематични направления:

1. Електрокаталитично окисление на метанол (MOR)

1.1. Структурни фактори и механизми, определящи електрокаталитичната активност при MOR

Основен принос в изследванията е установяването на взаимовръзките между състава, структурата, морфологията и електрокаталитичната активност на Pt-базирани каталитични системи при реакцията на електроокисление на метанол. Установено е, че активността се определя от съотношението и комплексното взаимодействие между активната метална фаза, оксидния носител и проводящата въглеродна фаза, както и от електронните взаимодействия между тях.

Чрез комплексно използване на структурни, спектроскопски и електрохимични методи – сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), циклична волтаперометрия (CV), линейна сканираща волтаперометрия (LSV), хроноамперометрия (CA) и електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) – са

изяснени факторите, определящи активността и стабилността на каталитичните материали. Анализът показва, че размерът, дисперсността и морфологията на металните наночастици, както и природата на носителя, оказват съществено влияние върху електрохимично активната повърхност, кинетиката на реакцията и устойчивостта към отравяне с СО-съдържащи междинни продукти.

При системите Pt(Cu)/C, ТЕМ изследванията показват частично сплавяване между Pt и Cu и формирането на наноструктурирани частици от типа core-shell с Cu-съдържащо ядро и обогатена на Pt обвивка. Този процес е вследствие на частично галванично заместване на предварително химично отложена Cu върху въглероден носител с Pt. Установено е, че съставът и състоянието на медната фаза, включително наличието на Cu₂O/CuO компоненти, определят протичането на процеса на заместване и крайните структурни характеристики на каталитичния материал (*публикации В 4.1 и В 4.3*).

В последващи изследвания е проследено влиянието на структурата на наночастиците Pt(Cu) върху каталитичната активност. ТЕМ и спектроскопските изследвания показват формиране на защитна Pt-обогатена обвивка върху Cu-съдържащо ядро, което обуславя високата собствена каталитична активност при окисление на СО и метанол. Показано е същевременно, че агломерацията на частиците и ограничената електрохимично активна повърхност намаляват масовата активност, което очертава основните насоки за последваща оптимизация на метода за синтез (*публикация Г 7.12*).

За катализаторите Pt(Ni)/C, получени чрез последователно химично отлагане на Ni и галванично заместване с Pt, е установено формирането на сложна йерархична структура. Тя включва обогатена с Pt външна обвивка и централната част на частиците, състояща се от сплав Pt-Ni и малки, богати на Ni области (*публикация В 4.2*).

В последващи изследвания извън хабилизационния труд е установено, че взаимодействието между Pt и оксидните носители има определяща роля за каталитичните свойства. При Pt(Ni)/TiO₂ и Pt(Ni)/TiO₂-C системи е доказано, че повишената активност не е свързана с образуване на значителни количества Pt-Ni сплав, а се определя основно от синергичното взаимодействие между Pt наночастици и носителя от TiO₂. Чрез XPS и аномално рентгеново разсейване при малки ъгли (ASAXS) е установено формиране на добре диспергирани Pt наночастици с размер 1.5–2.1 nm, локализирани както върху TiO₂, така и върху въглеродните участъци на композитния носител. Pt(Ni)/TiO₂ и Pt(Ni)/TiO₂-C проявяват по-висока собствена каталитична активност при окислението на СО и метанол в сравнение с търговски Pt/C катализатор, което се дължи на синергичното взаимодействие между Pt наночастици и TiO₂. В резултат на използвания метод за синтез този ефект е по-силно изразен при катализатора Pt(Ni)/TiO₂, който демонстрира най-висока собствена каталитична активност. Въпреки това масовата специфична активност на двата катализатора остава по-ниска от тази на Pt/C поради по-високата степен на агломерация на Pt наночастици и по-малката специфична повърхност (*публикация Г 7.2*).

Изследвани са и композитни системи Pt-WO₃ и Pt-TiO₂/WO₃, при които е установена ролята на полупроводниковите компоненти за подобряване на електронните характеристики и устойчивостта на катализаторите. Установено е, че комбинирането на метална и полупроводникова фаза води до повишаване на електрокаталитичната

активност при MOR и до по-ефективно отстраняване на отравящия Pt междинен продукт (CO) чрез фотоиндуцирани процеси (*публикации Г 7.1 и Г 7.6*).

1.2. Синергични ефекти между Pt, преходните метали и носителя. Повишаване на активността и устойчивостта

Разработени са биметални Pt(Cu) и Pt(Ni) електрокатализатори върху въглеродни, оксидни и композитни носители чрез комбиниране на химично отлагане, фотохимична редукция и галванично заместване. Демонстрирано е, че включването на преходни метали води до съществени електронни и геометрични ефекти, които модифицират електронната структура на Pt и оптимизират адсорбционно-десорбционните процеси при MOR.

При Pt(Cu)/TiO₂ системи, получени чрез фотохимично отлагане и галванично заместване, е установена приблизително шесткратно по-висока собствена каталитична активност спрямо търговски Pt/C катализатор. Комбинираните TEM и EDS анализи показват формиране на Pt-обогатена повърхностна структура върху Cu-съдържащо ядро, което обуславя защитния ефект на платинената фаза. Високата активност е свързана както с формирането на Pt(Cu) наноструктури, така и със специфичното взаимодействие между металната фаза и носителя TiO₂ (*публикации Г 7.4 и Г 7.5*).

Чрез комбиниране на експериментални и теоретични подходи при PtCu@TiO₂ системи е установена връзката между структурата на нанокompозитите, електронните взаимодействия в каталитичната фаза и каталитичната активност при MOR. Изследванията разкриват ролята на взаимодействията метал–оксид за формиране на каталитично активните центрове и дават обяснение на наблюдаваните синергични ефекти на молекулно ниво (*публикация Г 7.5*).

Установено е, че композитните системи Pt–TiO₂–C проявяват повишена устойчивост при фотоелектрохимично окисление на метанол. Под действие на UV облъчване се наблюдава подобряване на каталитичната активност с 25% вследствие на фотоактивиране на TiO₂ и подпомогнато отстраняване на адсорбирани междинни продукти на реакцията посредством фотогенерирани OH-радикали (*публикация В 4.7*).

Изследвани са механизмите на отравяне с CO и подходите за повишаване на устойчивостта на Pt-базираните катализатори. Установено е, че модифицирането на Pt чрез преходни метали и комбинирането му с оксидни носители води до по-ниска енергия на свързване на CO и улеснено окисление на адсорбираните междинни продукти в сравнение с конвенционалните Pt/C катализатори. Свидетелство за това е отнемването на потенциала за окисление на CO към по-ниски стойности (*публикации В 4.1, В 4.3, Г 7.2, Г 7.4, Г 7.12*).

Научна новост

Установени са структурно-активностни зависимости при Pt-базирани катализатори за електро- и фотоелектроокисление на метанол, определящи ролята на състава, морфологията и природата на носителя върху каталитичната активност и стабилност.

Разработени са биметални Pt(Cu) и Pt(Ni) наноструктурирани електрокатализатори върху въглеродни, оксидни и композитни носители чрез

комбиниране на химично отлагане, фотохимична редукция и галванично заместване, при които е постигнато ефективно използване на благородния метал.

Доказана е ключовата роля на взаимодействията метал–носител при Pt/TiO₂, Pt/WO₃ и композитни системи за регулиране на електронните свойства, СО-толерантността и електрокаталитичната устойчивост.

Изяснени са механизмите на синергично действие между метални наночастици и полупроводникови оксидни компоненти, включително участието на фотогенерирани носители на заряд при фотоелектрокаталитични процеси.

Предложени са подходи за получаване на високоефективни електрокатализатори с намалено съдържание на благородни метали чрез контролирано формиране на наноструктурирани метални и метал–оксидни системи.

2. Електрокаталитични реакции с участие на кислород (ORR и OER)

По това тематично направление изследователската дейност е насочена към развитие на наноструктурирани електрокаталитични системи с намалено съдържание на благородни метали и към изясняване на взаимовръзката между метода на получаване, структурата на активната фаза, взаимодействието метал–носител и каталитичната ефективност. Основна линия в тези изследвания е разширяването на разработените в хабилизационния труд подходи за контролирано получаване на биметални каталитични системи чрез химично отлагане и последващо галванично заместване към използване на оксидни носители, фотохимични методи за синтез и получаване на електрокатализатори за реакции с участие на кислород.

2.1. Развитие на наноструктурирани каталитични системи върху оксидни носители

Разработени са Pt-базирани електрокатализатори върху оксидни носители, при които е изследвана ролята на носителя за формирането на активната фаза, нейната дисперсност и електрокаталитичните свойства. Чрез метода на химично отлагане и последващо галванично заместване са получени Pt(Ni) електрокатализатори върху TiO₂ и TiO₂-C носители (*публикация Г 7.2*). Установено е, че взаимодействието между платиновената фаза и оксидния носител оказва съществено влияние върху структурата на активните центрове и каталитичната активност.

Разработените подходи са разширени към Pt(Cu)/TiO₂ наноструктурирани системи, получени чрез комбиниране на фотохимично отлагане и галванично заместване (*публикация Г 7.4*). Показано е, че този подход позволява контролирано формиране на биметални наночастици с висока дисперсност и ефективно използване на благородния метал. Изследванията са доразвити чрез детайлно изследване на нанокатализатори PtCu@TiO₂, при което е установена връзката между структурните характеристики на активната фаза и електрокаталитичната активност (*публикация Г 7.5*).

Установено е, че оксидните носители не изпълняват единствено структурна функция, а участват активно в регулирането на електронните свойства и стабилността на каталитичните системи. Това е демонстрирано и при Pt-дотирани TiO₂/WO₃ двуслойни каталитични структури с подобрена фотоелектрокаталитична активност при окисление на метанол под видима светлина (*публикация Г 7.6*). Допълнително са разработени

модифицирани структури от TiO_2 нанотръбички с подобрени фотоелектрохимични характеристики чрез контролирано дотиране с бор и азот (*публикация Г 7.3*).

Получените резултати представляват развитие на методологичната основа, създадена в хабилитационния труд, където са разработени подходи за получаване на биметални Pt-базирани катализатори чрез отлагане на преходен метал и последващо галванично заместване с Pt. В последващите изследвания тези стратегии са разширени чрез използване на оксидни носители и фотохимични методи за получаване на каталитични системи с контролирана структура и повишена ефективност.

2.2. Наноструктурирани катализатори за ORR и OER с намалено съдържание на благородни метали

Разработените подходи за контролирано получаване на биметални наноструктури са приложени при синтеза на електрокатализатори за реакцията на редукция на кислород (ORR). Чрез химично отлагане на Cu или Co върху въглероден носител с последващо частично галванично заместване с Pt са получени Pt–Cu/C и Pt–Co/C системи с намалено съдържание на благороден метал и подобрени електрокаталитични характеристики.

За електрокатализаторите Pt–Cu/C е показано, че модифицирането на Pt чрез въвеждане на Cu води до промяна в електронната структура на активната фаза и подобрява кинетиката на ORR. Установено е, че Pt–Cu/C проявява до 56% по-висока специфична активност спрямо търговски Pt/C катализатор при потенциал 0.85 V спрямо RHE, вследствие на взаимодействията между Cu и повърхностните Pt атоми (*публикация В 4.4*).

Разработените Pt–Co/C електрокатализатори са с ниско съдържание на Co (≈ 0.7 wt.%). ТЕМ и спектроскопските изследвания показват формиране на Co–Pt core–shell структура. Независимо от по-ниската електрохимично активна повърхност, системите проявяват приблизително 2.6 пъти по-висока масова активност и 4 пъти по-висока собствена каталитична активност спрямо търговски Pt/C катализатор при 0.85 V спрямо RHE. Тези резултати показват възможността за ефективно намаляване количеството на благородния метал при едновременно подобряване на каталитичната ефективност (*публикация В 4.8*).

За реакцията на отделяне на кислород (OER) са разработени $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ каталитични системи с висока дисперсност на активната фаза и намалено съдържание на Ir. Чрез оригинален нискотемпературен фотохимичен метод е постигнато директно формиране на IrO_2 наночастици върху носител TiO_2 . Получени са равномерно диспергирани IrO_2 наночастици с размер 1–2 nm и съдържание 25 wt.% Ir. Получените системи показват съпоставима собствена каталитична активност спрямо търговски IrO_2 катализатор при значително по-ниско съдържание на благороден метал. Комплексният анализ чрез циклична волтаперометрия, електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) и XPS показва, че повишената OER активност на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ не се определя единствено от електрохимично активната повърхност, а от повишената собствена каталитична активност на IrO_2 , обусловена от взаимодействията между IrO_2 и TiO_2 и високата дисперсност на активната фаза (*публикации В 4.5., В 4.6.*). Установено е също, че облъчването с UV светлина подобрява стабилността на $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ по време на

реакцията на отделяне на кислород, което вероятно се дължи на продължителното участие на фотогенерирани дупки и хидроксилни радикали. Едновременно с това се наблюдава повишаване на плътността на тока вследствие на взаимодействието между фотогенерираните дупки в носителя TiO_2 и наночастиците IrO_2 . Тези резултати показват потенциала на разработените каталитични системи за приложение при продължителна фотоелектролиза на водата (*публикация В 4.5*).

Научна новост

Разработена е последователна стратегия за получаване на наноструктурирани електрокатализатори с намалено съдържание на благородни метали, основана на контролирано формиране на активната фаза, използване на биметални взаимодействия и оптимизиране на взаимодействията метал–носител.

Разширени са методите за синтез на Pt-базирани каталитични системи чрез прилагане на оксидни носители и фотохимични подходи, позволяващи получаване на високо диспергирани наноструктури с подобрена електрокаталитична ефективност.

Установена е функционалната роля на оксидните носители TiO_2 и WO_3 за регулиране на дисперсността, електронните свойства, стабилността и каталитичната активност на активната фаза.

Разработени са Pt–Cu/C, Pt–Co/C и $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ електрокаталитични системи за ORR и OER, при които е постигнато намаляване на съдържанието на благородни метали при запазване или подобряване на каталитичните характеристики.

Получените резултати очертават самостоятелна научна линия, свързана с разработване на ефективни електрокатализатори чрез управление на структурните и електронните фактори, определящи каталитичната активност и стабилност.

3. Електро- и фотоелектрокаталитични процеси върху оксидни носители и композитни материали

След хабилизационния труд изследователската дейност е насочена към развитие на електро- и фотоелектрокаталитични системи на основата на оксидни полупроводници и метал–оксидни композити, като основна цел е изясняване на взаимовръзката между структурата на материалите, процесите на генериране и пренос на заряд и каталитичната активност. Предложени са нови подходи за модифициране на TiO_2 и WO_3 , получаване на метал–оксидни композитни системи и управление на взаимодействията между металната и оксидната фаза. Тези изследвания представляват естествено развитие на разработените в хабилизационния труд методи за получаване на наноструктурирани метални електрокатализатори чрез химично отлагане и галванично заместване. В последващите разработки тези подходи са разширени към полупроводникови носители и фотохимични процеси, позволяващи контролиране на електронната структура, разделянето на зарядите и функционалните свойства на каталитичните материали.

Разработен е методичен подход за количествено оценяване на собствената фотоелектрокаталитична активност на TiO_2 фотоаноди чрез комбинирано използване на параметрите, определени с електрохимична импедансна спектроскопия (Q_{dl} и $R_{ct}Q_{dl}$). Установено е, че този подход позволява разграничаване на влиянието на специфичната

повърхност от собствената фотоелектрокаталитична активност на материала и осигурява надежден критерий за сравнение между различни типове TiO_2 фотоанооди. Установено е, че фотоанодите от TiO_2 с нанотръбна структура, въпреки по-ниската си собствена фотоелектрохимична активност, показват по-висок фототок и по-висока ефективност при разграждане на хлорамфеникол в сравнение със sol-gel TiO_2 фотоанооди, поради по-голямата им специфична повърхност (*публикация Г 7.7*).

3.1. Фотоелектрокаталитично окисление на метанол и роля на фотогенерираните носители на заряд

В рамките на изследванията са разработени фотоелектрокаталитични системи на основата на TiO_2 , WO_3 и метал-модифицирани оксидни материали за окисление на метанол. Основният научен принос се състои в изясняването на ролята на фотогенерираните носители на заряд и взаимодействието между фотокаталитичните и електрокаталитичните процеси.

Още в ранните изследвания е установено, че електрокаталитичната и фотоелектрокаталитичната активност на Pt/TiO_2 системите зависи както от взаимодействието между Pt и полупроводниковия носител, така и от кристалната модификация на TiO_2 (анатаз или рутил). Демонстрирано е, че природата на носителя определя ефективността на фотоиндуцираните процеси и електроокислението на метанол както на тъмно, така и при UV облъчване, което поставя основата за последващото развитие на Pt/TiO_2 -базираните фотоелектрокаталитични системи (*публикация Г 7.11*).

При $\text{Pt-TiO}_2\text{-C}$ системи е доказано, че UV облъчването води до приблизително 25% повишаване на каталитичната активност вследствие на фотоактивиране на TiO_2 и ограничаване на блокирането на активните центрове от междинни продукти (*публикация В 4.7*).

При електрокатализаторите Pt/WO_3 е установено, че комбинирането на метална фаза с фоточувствителен оксиден компонент води до значително подобряване на каталитичната активност. Установено е, че съвместното действие на Pt и WO_3 осигурява близо трикратно повишаване на собствената каталитична активност при електроокисление на метанол спрямо търговски Pt/C катализатор (*публикация Г 7.1*). Установено е, че при облъчване с видима светлина фотогенерираните дупки и кислородсъдържащи активни частици подпомагат отстраняването на CO -адсорбати от повърхността на Pt , което води до ефект на фотоиндуцирано „самопочистване“ на каталитичната повърхност.

Изследването на фотоелектрохимичните процеси показва, че фотогенерираните електрони и дупки участват пряко в протичащите електродни реакции. Дупките участват в окислителните процеси, докато електроните осъществяват редукционните процеси и преноса на електричен заряд. Установен е синергичен ефект между светлинното облъчване и приложния електроден потенциал, при който ограничаването на рекомбинационните процеси води до повишена каталитична ефективност.

3.2. Модифициране на TiO_2 за подобряване на фотоелектрохимичните свойства

Разработени са модифицирани TiO_2 наноструктури (нанотръбички) чрез съвместно дотиране с бор и азот с цел подобряване на фотоелектрохимичната активност и разширяване на спектралната чувствителност в областта на видимата светлина. Използван е оригинален, екологосъобразен и лесен за изпълнение метод за контролирано въвеждане на дотиращите елементи в структурата на оксидния материал (*публикация Г 7.3*). Чрез комплексно структурно, спектроскопско и електрохимично характеризиране е установено, че въвеждането на В и N води до промяна на електронната структура на TiO_2 и формиране на допълнителни енергетични състояния в забранената зона. Това улеснява възбуждането на материала под действие на видима светлина и подобрява ефективността на генериране и разделяне на двойките електрон–дупка.

Демонстрирано е, че модифицираните TiO_2 системи проявяват по-висока фотоелектрохимична активност в сравнение с недотирания материал както при UV, така и при облъчване с видима светлина. Установено е, че съвместното дотиране с бор и азот способства за по-ефективно разделяне на фотогенерираните електрони и дупки и за намаляване на рекомбинационните процеси. Представените резултати са потвърдени чрез фотоелектрокаталитични изследвания при разграждане на метилоранж, демонстриращи синергичния ефект на двата дотиращи елемента върху активността на нанотръбичките от TiO_2 (*публикация Г 7.3*).

3.3. Фотохимичен синтез и метал–оксидни взаимодействия в композитни системи

Разработени са фотохимични подходи за получаване на метал–оксидни композитни материали, съдържащи Pt, Cu и IrO_2 върху TiO_2 -базирани носители. Тези изследвания разширяват методите за контролирано формиране на метални наноструктури, разработени в реабилитационния труд.

Чрез комбиниране на фотоотлагане и галванично заместване са получени каталитични системи $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{TiO}_2$ с висока дисперсност и контролирано разпределение на активната фаза. Предложен е оригинален механизъм на формиране на металната фаза, включващ едновременно участие на галванично заместване на Cu с Pt и редокс преходи $\text{Ti}(\text{III})/\text{Ti}(\text{IV})$ в TiO_2 . Установено е, че $\text{Ti}(\text{III})$ -центровете участват в редукцията на Pt йоните и формирането на активната метална фаза. Получените $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{TiO}_2$ катализатори проявяват приблизително шесткратно по-висока собствена каталитична активност при електроокисление на метанол спрямо търговски Pt/C катализатор (*публикация Г 7.4*).

Резултатите са разширени чрез детайлно изследване на $\text{PtCu}@/\text{TiO}_2$ нанокатализатори, при което чрез структурни и теоретични анализи е установена връзката между състава, електронното състояние на активните центрове и каталитичната активност (*публикация Г 7.5*). Допълнително са разработени Pt-дотирани TiO_2/WO_3 двуслойни системи с повишена фотоелектрокаталитична активност при окисление на метанол (*публикация Г 7.6*).

Получените резултати доказват, че взаимодействията метал–оксид са ключов фактор за регулиране на електронната структура, стабилността и каталитичните свойства на композитните материали.

Научна новост

Установен е синергичен механизъм между фото- и електрокаталитичните процеси при окисление на органични съединения върху TiO_2 - и WO_3 -базирани системи, като е изяснена ролята на фотогенерираните носители на заряд за повишаване на каталитичната активност.

Разработени са модифицирани TiO_2 наноструктури чрез съвместно дотиране с бор и азот, при които е постигнато изменение на електронната структура, подобро разделяне на носителите на заряд и повишена фотоелектрохимична активност.

За първи път е предложен механизъм за получаване на $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{TiO}_2$ композитни катализатори, при който е доказана ролята на $\text{Ti}(\text{III})/\text{Ti}(\text{IV})$ редокс преходите при формиране и стабилизиране на активната метална фаза.

Установено е, че взаимодействията метал–оксид определят електронните и структурните характеристики на композитните материали и са ключов фактор за постигане на висока каталитична активност и стабилност.

Разработена е концепция за управление на електрокаталитичните и фотоелектрокаталитичните свойства чрез комбиниране на метални наночастици, полупроводникови оксиди и контролирани процеси на фотохимичен синтез.

Заклучение

В обобщение, проведените изследвания изграждат последователна методологична основа за целенасочено управление на състава, структурата и електронните свойства на Pt-базираните електрокаталитични системи чрез комбиниране на химично отлагане, фотохимична редукция и галванично заместване. Разработена е ефективна стратегия за получаване на наноструктурирани катализатори с намалено съдържание на благородни метали, основана на контролирано формиране на core-shell структури и оптимизиране на взаимодействията между активната фаза и носителя, при запазване или повишаване на каталитичната активност. Получените резултати разширяват фундаменталните представи за ролята на взаимодействията метал–метал и метал–оксид при електро- и фотоелектрокаталитичните процеси, изясняват механизмите, определящи каталитичната активност и стабилност, и създават научна основа за разработването на високоефективни електрокатализатори за приложения в горивни клетки, електролизьори и фотоелектрохимични системи.