

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на **Анелия Рускова Накова** на тема **„Композитни материали на основата на паладий и поли(3,4 - етилендиокситиофен) за електроокисление на глицерол”** за придобиване на образователната и научна степен „доктор” в професионално направление **4.2 Химически науки, Електрохимия (вкл. химически източници на ток)**

от члена на научното жури: **професор дхн Стефан Атанасов Армянов.**

### 1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата.

Глицеролът е съпътстващ продукт при производството на биогорива. Високото му енергийно съдържание и по-ниската цена от тази на метанола и етанола е причина да бъде разглеждано потенциално му използване в горивните клетки. Оттук следва и интересът към намиране на подходящи каталитични материали за неговото окисление, на което е посветена и дисертацията.

Госпожа Анелия Накова е родена в Ямбол, където е завършила средното си образование. Започнала е да учи в химическия факултет на Университета „Проф. д-р Асен Златаров“ в Бургас. Магистър по електрохимия и защита от корозия е станала в Химикотехнологичния и металургичен университет в София с дипломна работа, изработена в ИФХ БАН. Тя е редовен докторант в същия институт.

### 2. Описание на представените материали

Дисертацията е написана на 79 страници, илюстрирана е с 41 фигури и две таблици. Използвани са 125 литературни източника. Авторефератът съдържа 27 страници и в концентриран вид отразява точно представеното в дисертацията.

Резултатите от дисертацията обхващат 4 публикации, излезли през периода 2017-2021 г. в реномирани специализирани списания, както следва: две в *Electrochimica Acta* и по една в *Journal of Solid State Electrochemistry* и *Synthetic Metals*. По тях са забелязани общо 12 цитата досега. Те са докладвани на 6 международни и 2 младежки научни форума.

### 3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата.

Целта на дисертацията е да се изследва безтоковия процес на отлагане на паладий върху проводящи полимерни слоеве от поли(3,4 -етилендиокситиофен) (PEDOT) и да се оцени перспективата за окисление на глицерол чрез използване на катализатори от композитни слоеве Pd/PEDOT.

Изучена е ролята на два вида носеща подложка за безтоково отлагане на паладий върху слоеве от PEDOT. Два вида дотиращи йони са използвани при синтеза на PEDOT и е показано въздействието им за безтоковото отлагане на паладий. В този аспект е изследвана и ролята на предварителна редукция на полимерното покритие. Най-накрая е показано използването на получените композитни покрития за окислението на глицерол.

Дисертацията и авторефератът са структурирани правилно и написани ясно.

#### **4. Основни научни и научно-приложни приноси.**

Най-напред следва да се отбележи трудоемкостта на експериментите. Всяка пълна експериментална серия се състои от осем последователни електрохимични процедури, изпълнявани в шест електрохимични клетки. Успехът на всяко третиране следва да се проверява.

Сравнително изследване при използване на **подложки от стъкловиден въглерод (GCE) и спектрално чист графит (SGE)** показва, че въпреки сравнимата им геометрична площ, те имат различна повърхностна грапавост. В следствие на това отношението на капацитивните токове е 45:1 в полза на спектрално чистия графит и при него е изразена по-силно реакцията на отделяне на водорода. Разликата в кинетиката на полимеризацията на PEDOT с полистиренсулфоната (PSS) върху двете подложки не се отразява на степента на окисление и показва запазване на молекулярната структура на полимерните вериги (стр. 31).

Показано е, че върху порестия спектрално чист графит може да се осъществи безтоково метално отлагане дори при липса на PEDOT, което вероятно се дължи на окислението на предварително редуцирани водородни атоми, вградени в порестата му структура (стр. 35). Така се обяснява, че след отлагане на паладий върху PEDOT-PSS/SGE се наблюдават големи количества отложен паладий, надвишаващи полимеризационния заряд. С помощта на високоразрешаваща електронна микроскопия в този случай е показано, че паладиевите частици са равномерно разпределени по цялата полимерна повърхност и имат размери в диапазон от 3 до 8 нм (стр. 35 и фиг.16b). Затова по-нататък в изследванията е използван само спектрално чист графит (SGE).

Установено е, че **дотиращите йони полистиренсулфонат (PSS) и натриев додецилсулфат (SDS)**, използвани при синтеза на PEDOT, оказват съществено влияние върху повърхностната структура на полимерните покрития и съответно върху скоростта на процеса на безтоково метално отлагане и количеството на отложената фаза. Паладиевите наночастици са разположени на повърхността на плътния, твърд и хидрофобен слой от PEDOT-SDS. За разлика от него слой от PEDOT-PSS полистиренсулфоната е обемен, вискозен и хидрофилен и може да се очаква по-голямо количество отложен метал във вътрешността на полимерната структура (стр. 44).

**С увеличаване на полимеризационния заряд и с това на окислителния**

капацитет на полимерния слой, отложен върху повърхността на електрода, нараства и количеството на редуцирания метал. Полимерният слой от PEDOT-SDS позволява да се увеличи значително количеството на отложения метал в сравнение с непокритата подложка (Фиг. 25 b). Може да се предположи, че при „дълбока“ редукция има отделяне на водород, както върху SGE, така и върху SGE, покрит с PEDOT. Той играе ролята на допълнителен редуктор.

Установено е, че слоевете PEDOT-PSS не представляват бариера за протичане на водородната реакция, тъй като редуционните токове на електродите, се намират между границите, установени за спектрално чистия графит (SGE). За разлика от тях електроди, покрити с PEDOT-SDS, показват по-малки редуционни токове от тези, измерени за SGE. Това означава, че PEDOT-SDS има плътна полимерна структура, препятстваща йонния транспорт и редукцията на водород (стр.49).

SEM изображенията показват, че повърхностната морфология на слоеве от PEDOT-PSS остава незасегната от „дълбоката“ редукция (Фиг. 29 a, b). PEDOT-SDS слоеве, третирани при „мека“ редукция, има фина грапава структура, докато след „дълбока“ редукция се получава плътна зърнеста структура (Фиг. 29 c, d). На Рамановите спектри основните пикове на слоевете от PEDOT-SDS след синтез и след редукция са по-тесни от съответните пикове на образците от PEDOT-PSS. Това би трябвало да означава, че структурата на слоевете от PEDOT-SDS е по-подредена.

Обобщеният извод за **структурата на слоевете PEDOT-SDS** е, че след пълна редукция на полимера, обезпечава се чрез дълговременен електрохимичен редуционен процес, настъпва необратима промяна на полимерната структура и формиране на компактна зърнеста морфология. Така се затруднява йонната/атомна дифузия и се способства за отлагането на паладий на външната полимерна повърхност (стр. 56).

Композитни слоеве от Pd/PEDOT-PSS и Pd/PEDOT-SDS са получени при еднакъв полимеризационен заряд на покритие и безтоковото отлагане на паладий след прилагане на „дълбока“ предварителна редукция. Върху тях е изследвано **окислението на глицерол**. И при двата слоя токът, дължащ се на окислението на глицерол, и този, обусловен от окислението на вторичните продукти на реакцията, нараства с броя на волтаперометричните цикли и достига насищане при десетия цикъл. Сравнението на стабилизирани волтаперометрични криви, получени при двата вида PEDOT и непокрит с полимер Pd/SGE (Фиг. 36), показва по-добри електрокаталитични характеристики за PEDOT-PSS и PEDOT-SDS при сравними количества на отложения паладий (стр. 60).

С **нарастването на полимеризационния заряд на слоевете от PEDOT**, масата на отложения метал, постепенно се увеличава за PEDOT-PSS, докато за PEDOT-SDS се наблюдава разсейване на стойностите му (фиг. 37). Електроактивната повърхност (EASA) на металната фаза нараства с увеличаване количеството на паладий при PEDOT-PSS и показва тенденция за намаляване при

PEDOT-SDS, вероятно заради припокриване и агрегиране на паладиевите наночастици, наблюдавано със SEM (стр. 62).

Установено е, че **решаваща роля за масовата активност при редукцията на глицерол** на получените композитни материали **има видът на дотиращите йони** при синтеза на полимерния слой. Те влияят върху морфологията на полимерните слоеве от PEDOT, върху количеството и разпределението на отложените върху тях паладиеви частици. По този начин композитният материал Pd/PEDOT-PSS се оказва с три пъти по-висока масова активност при едно и също количество паладий (стр. 64). Силно въздейства резултатът, че по този показател слоевете от Pd/PEDOT-PSS надвишават стойности, намерени до сега в литературата за паладиеви монометални катализатори, прилагани за окисление на глицерол. Това се вижда от сравняване с литературните данни, представени в таблица 2.

Следва да се отбележи и добросъвестната проверка за съотношението на токовите пикове, получени при промяна на потенциала в права и обратна посока. Това е мярка за толерантността на катализатора към натрупване на продукти на реакцията. Оказва се, че то е по-благоприятно за електроди от Pd/PEDOT-SDS (стр.66).

Отлагането на благородни метали върху проводящи полимерни покрития е осъществявано и преди, в частност успешно и в групата на професор д-н Весела Цакова. В дисертацията на госпожа Анелия Накова са разкрити нови характерни черти на процеса, възможности за влияние върху количеството на отложената метална фаза, както и за разпределението на частиците върху полимерния материал. Много интересен момент е проявяването на ролята водорода като допълнителен редуктор, модифицирана в случая на всека от дотиращите полимеризацията на PEDOT йони. Най-впечатляващи за мене са резултатите, постигнати при редукцията на глицерол, с използване на синтезираните композитни материали.

Приемам приносите от дисертацията.

Интересни са и идеите за разширяване на изследванията върху друг вид графични подложки, както и за отлагане на биметални частици.

## **5. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература.**

Госпожа Анелия Накова е участвала в международен проект по линията „Наука за мир“ на НАТО, 3 проекта по двустранно международно сътрудничество и един национален проект за подкрепа на млади учени.

Освен трудовете, свързани с дисертацията, тя е съавтор на още 11 публикации, по които са забелязани други 155 цитата.

## **6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.**

В подобни случаи е целесъобразно да се прилага списък на съкращенията.

На стр. 45 четем „От друга страна, след „дълбока“ редуция би трябвало да се получава най-голямо количество метална фаза върху слоевете от PEDOT-SDS. Кривите на разтваряне (Фиг.25) потвърждават тези очаквания.“ Бих искал да се изяснят основанията за тези очаквания.

## **7. Лични впечатления на рецензента за кандидата.**

Познавам госпожа Анелия Накова от докладите ѝ на колоквиумите на института, които тя винаги старателно е подготвяла. От тях личи и нейната възискателност към експерименталната работа. Прави впечатление и нейната обща научна активност извън работата по дисертацията, наукометричните данни за която бяха представени по-горе.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Дисертацията на докторанта Анелия Рускова Накова представлява обемно и комплексно електрохимично изследване на сложен и интересен обект. Резултатите са представени в 4 публикации и са докладвани на международни и младежки научни форуми. За тях има и положителен международен отклик в литературата. Поставените цели са постигнати и налице са несъмнени приноси. Тя е участвала в международни проекти и национален проект. От казаното е ясно, че са удовлетворени напълно изискванията за придобиване на образователната и научна степен “доктор”.

Всичко това ми дава основание да препоръчам с убеденост и голямо удоволствие на уважаемото Научно жури да гласува „ЗА” присъждане на образователната и научна степен “доктор” в **професионално направление 4.2 Химически науки, Електрохимия (вкл. химически източници на ток)** на **Анелия Рускова Накова.**

19.09.2022 г.

Изготвил рецензията:

Профес

Съдържание на ТИТУЛНАТА СТРАНИЦА:

До  
Председателя на научно жури,  
определено със Заповед № ..... РД – 09 / ..... г.  
на Директор на Институт по физикохимия  
„Акад. Р. Каишев“ - БАН  
ул. "Акад. Георги Бончев" бл. 11  
гр. София, 1113

На Ваш Протокол № 1/ от .....  
(дата на I<sup>во</sup> заседание)

**Приложено представям: Рецензия /Становище**  
по конкурс за заемане на академични длъжности или придобиване на научни степени

.....  
*Доктор*  
по научна специалност/ докторска програма  
.....  
*4.2 Хим. науки, Електрохимия (всл. хим. физ. тоз)*  
обявен за нуждите на Институт по физикохимия „Акад. Р. Каишев“ - БАН,  
секция/лаборатория .....  
в ДВ, бр. № ...../..... г.

Рецензент: *Стефан Ангелов Армянов*  
Научна специалност/-и *електрохимия*  
Институция *ИФХ БАН*

Адрес и контакти:

Пощенски адрес: *София 1142 ул. А. Каравелов 50Б*  
Електронен адрес: *armyanov@ipce.bas.bg*  
Телефони: .....