

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд на Анелия Рускова Накова - редовен докторант в секция «Фазообразуване, кристални и аморфни материали» при ИФХ-БАН - на тема « КОМПОЗИТНИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ПАЛАДИЙ И ПОЛИ(3,4-ЕТИЛЕНДИОКСИТИОФЕН) ЗА ЕЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ НА ГЛИЦЕРОЛ», представена за присъждане на образователната и научна степен «ДОКТОР» в Научно направление 4.2. Химически науки, „Електрохимия (вкл. химически източници на ток)“.

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

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

Г-жа А. Накова е родена през 1980 г. След завършване на средното й образование е редовен студент последователно в Химическия факултет на Университета „Ас.Златаров“ – Бургас и в ХТМУ-София. Дипломира се като бакалавър по специалност “Неорганични химични технологии” през 2004 г, а като магистър по „Електрохимия и защита от корозия“- през 2006 г. През същата година е назначена на длъжност „химик“ в ИФХ – БАН. В периода 2016 - 2020 г е редовен докторант в секция „Фазообразуване, кристални и аморфни материали“ на ИФХ-БАН с научен ръководител проф. дхн В.Цакова. През 2021 г е избрана на длъжност „асистент“ в същия институт.

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 4 публикации в специализирани, авторитетни научни списания с ИФ (Electrochim. Acta – 2 бр., J. Solid State Electrochemistry- 1 бр. и Synthetic Metals – 1 бр.). Експерименталните резултати от дисертационния труд са докладвани (устно и под формата на постери) пред общо 8 международни и национални научни форуми. Съ-автор е на още 11 публикации в реномирани международни списания.

2. Преглед на дисертационния труд и кратък анализ на резултатите

Дисертационният труд на ас. Анелия Рускова Накова се отнася до актуални и интензивно изследвани проблеми от областта на химията, електрохимията и физиката. Те са свързани с установяването на оригинален експериментален подход за получаване на паладиеви нанокаталитични системи с висока дисперсност на металната фаза, основаващ се на използване на два типа електронно проводящи полимерни покрития от поли(3,4-етилendioкситофен) - PEDOT-PSS или съответно PEDOT-SDS (отложени върху подложки от стъкловиден въглерод (GCE) или спектрално чист графит (SGE)), които са дотирани с паладиеви частици (чрез спонтанен, безтоков процес на отлагане). При това, системно обсъден, дискутиран и диференциран е методът на спонтанно безтоково отлагане, чрез използване на оксиредукционните свойства на електронно-проводящия полимер (ЕСР), от

класическото безтоково отлагане „в присъствие на разтворим редуктор“ или „гальванично заместване“.

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 - PSS) и хидрофобен (додецилсулфонатни - SDS) характер. По такъв начин, при изследванията в дисертацията, е изучено влиянието на тези дотиращи йони като модификатори. Установено е, че и за двата вида PEDOT предварителната редукционна стъпка, оказва съществено влияние върху повърхностните физико-химични и физико-механични свойства. Презумпцията при това е била установяването на възможно благоприятно въздействие върху зародишообразователния и растежния стадии на безтоковото формиране на фаза от метален паладий с различна степен на дисперсност. Естествено продължение на тези изследвания (обосновани и подкрепени с най-прецизен инструментариум за изучаването на влиянието на условията на получаване на PEDOT върху растежа на паладиевата фаза) е проведеното охарактеризиране на електрокаталитичното действие на получените системи. То е свързано с решаването на една приложна задача - изучаването на реакцията на електроокисление на глицерол, респ. оценката, относно перспективата за използване на получените нанокаталитични материали от Pd/PEDOT.

В допълнение бих искал да отбележа още, че проведените в настоящата дисертация изследвания далеч не изчерпва широкия спектър от актуални приложения на получените покрития от PEDOT и системата Pd/PEDOT. Поради своята химическа стабилност в алкални и неутрални разтвори PEDOT, с отложени метални частици (включително Pd), е един от често използваните проводящи полимери за електрокаталитични и електроаналитични приложения. Системата Pd/PEDOT е изследвана във връзка с електрокаталитичните ѝ свойства по отношение на различни реакции, между които окисление на етанол и глицерол. 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: кратък „Увод“; „Литературен обзор“, характеризиращ задълбочено, 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 Pd в PEDOT както и сферите на (възможно) приложение на тази система; ясно формулирани „Цели и задачи на дисертационния труд“; Глава 4 „Експериментална постановка“; Глава 5 „Резултати и обсъждане“, съдържаща получените от докторанта нови резултати, тяхното обсъждане и интерпретация, написани на 41 стр. (+ 6 стр., описващи използваните литературни източници), което представлява $\approx 60\%$ от целия текст на дисертационния труд; Глава 6 „Изводи“; Глава 7 „Приноси“; „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 79 стандартни страници, илюстрирана е с 41 схеми, фигури и електронно-микроскопски снимки, и две таблици. Цитирани са 125 литературни източника.

Както бе отбелязано по-горе, тя е изградена на базата на 4 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 ас. А. Накова 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 Pd/PEDOT, в “Литературния обзор”, говорят за едно сериозно и задълбочено навлизане 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, приносите на дисертационния труд може да бъдат представени така:

1) Предложен е оригинален подход за изследване и оценка на формирането на паладиева фаза върху една сложна и трудна за охарактеризиране полимерна подложка - полиетилендиокситиофен. В отличие от кристалните повърхности, които притежават дефинирани места за зародишообразуване, при PEDOT, характеризиращ се със сложна и недефинирана структура, порьозност и йонна проницаемост по отношение на отелектризиращите се метални йони, изучаването на процесите на растеж на паладиеви кристали е изключително сложна задача. Тази задача в рецензирания дисертационен 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 слоеве от PEDOT върху два типа подложки - GCE или SGE. При това е показано и доказано, че те влияят съществено върху електрохимичните и електрокаталитичните свойства на формираните слоеве от PEDOT. Еднозначно установено е, че въглеродният електрод-подложка, използван за полимеризация на PEDOT, играе съществена роля за кинетиката на полимеризация (в т.ч. протичането на съпътстващи реакции като редукцията на водород върху покритите с полимер електроди-подложки от SGE). Въпреки че при използването на двата типа въглеродни електроди (GCE и SGE) присъщата електрохимична активност на PEDOT изглежда незасегната, количеството Pd, отложен при използване на покрити с PEDOT SGE, е значително по-голямо от това при използване на GCE. При това, в случая на SGE, принос към процеса на безтоково отлагане на Pd има и самата пореста въглеродна подложка.

Аргументирана е възможността за благоприятно въздействие на тези фактори и върху вида и разпределението на паладиевите частици при безтоково третиране на повърхността на PEDOT;

3) Установено е, че върху предварително редуциран графит може да се извърши директно безтоково отлагане на Pd, което обуславя образуването на големи метални кристали (~ няколко стотин нанометра). Същевременно е показано, че високата ефективност на безтоково отлагане на Pd върху PEDOT/SGE и регистрираната възможност за отлагане на много по-малки паладиеви частици (с размери само от няколко нанометра) се дължи на фината порьозна структура на полимерното покритие, което служи като мембрана за диспергиране на металната фаза.

4) Получени са данни (в т.ч. чрез Раманова спектроскопия) за физикохимичните свойства на слоевете от PEDOT, дотирани с PSS или SDS, които дават указание за това, че слоевете от PEDOT-SDS имат по-подредена структура от тази на PEDOT-PSS. За първи път е показано, че дълговременна електрохимична редукция на слоевете от PEDOT в присъствие на двата дотиращи йона оказва съществено влияние върху повърхностната морфология, което води до необратима промяна на полимерната структура, особено силно изразена в случая на PEDOT-SDS. По този начин се затруднява йонната/атомната дифузия, което обуславя натрупването на метални частици на външната полимерна повърхност при безтоковия процес на отлагане на метал.

5) Въз основа на проведени системни количествени изследвания за ролята на количеството Pd, при осъществяване на електрокаталитично окисление на глицерол, е установено, че с увеличаването на полимеризационния товар на слоевете от PEDOT, масата на отложения метал (mPd) постепенно се увеличава за PEDOT-PSS, докато тази тенденция практически не се наблюдава за PEDOT-SDS. Същевременно, електроактивната повърхност (EASA) на Pd наночастици се увеличава значително с увеличаване количеството на Pd при PEDOT-PSS и показва тенденция за намаляване при PEDOT-SDS. Последният резултат доказва наличието на припокриване и агрегиране на Pd наночастици.

6) Получен е богат набор от експериментални резултати, свързани с прецизирането на електрокаталитичните свойства на двата електрода (Pd/PEDOT-PSS и Pd/PEDOT-SDS) при окисление на глицерол във воден разтвор на 0.5 M глицерол и 0.5 M KOH. Данните за масовата активност (MA) за окисление на глицерол на изследвани в литературата катализатори, използващи Pd, сравнени с тези, получени в дисертационния труд, показват, че резултатите за MA, получени за Pd/PEDOT-PSS, значително (~ трикратно) надвишават стойностите, получавани до сега. (Само някои би- или триметални сплавни материали (например AgPd и CuPdPt) осигуряват високи стойности на MA).

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. Естествено, безусловна е водещата роля (и в организирането на експериментите, и в обсъждането и осмислянето на получените резултати) на нейния научен ръководител – проф.Цакова – създател и основоположник на това ново научно направление в ИФХ – БАН и в нашата страна.

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

До момента на представянето на дисертационния труд за рецензия, върху трудовете на докторантката са забелязани 11 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“, в частен разговор с нея, ще си позволя да ѝ обърна внимание по отношение на прецизирането на точния и коректен (на български език) електрохимичен речник и фразеология в изказа и написването на някои термини и понятия, в нейната дисертация.

6. Лични впечатления от докторанта

Познавам ас. А. Накова от нейните докладвания пред Колоквиума по кристален растеж и пред вътрешни и международни научни форуми. Винаги съм оставал приятно впечатлен от доброто ѝ представяне и израстване при навлизането в сложната проблематика, свързана с дисертационния ѝ труд. Четейки нейната докторска дисертация, се убедих още веднъж, че тя е един системно и активно работещ изследовател, който с голямо желание и емоционална отдаденост се справя с професионалните си задължения.

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, дори превишава, 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, електрокаталиични и електроаналитични цели) и постигнатото ниво на квалификация на докторанта, с убеденост и задоволство препоръчвам на почитаемите членове на Научното жури да гласуват единодушно за присвояване на образователната и научна степен “ДОКТОР” на ас. Анелия Рускова Накова.

25.09.2022 г, София

Рецензент

