



## СТАНОВИЩЕ

по защита на дисертационен труд на тема " Композитни материали на основата на паладий и поли (3,4-етилendioкситиофен) за електроокисление на глицерол" за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на ас. Анелия Рускова Накова от ИФХ "Акад. Ростислав Каишев" – БАН, секция - Фазообразуване, кристални и аморфни материали.

Член на Научното жури: проф. д-р Антон Момчилов.

Ас. инж. Анелия Рускова Накова е завършила Химикотехнологичния и Металургичен Университет, гр. София като бакалавър и магистър със специалност „Електрохимия и защита от корозия“. Започва работа в ИФХ „Акад. Ростислав Каишев“ последователно като химик, докторант и асистент.

Проблемът с използването на фосилните горива като източници на енергия е все по-голям. От една страна това е липсата на някои по-екологични от тях в Европа, а от друга е проблемът с опазването на околната среда. Една тяхна алтернатива са биогоривата, като типичен пример е биодизелът. Освен цената, основен проблем при производството е съпътстващият отпаден продукт глицерол. Той намира приложения във фармацията, хранително-вкусовата промишленост, както антифриз и др. Въпреки приложенията, предлагането му е по-голямо от търсенето. Това определя и тематиката на настоящия дисертационен труд, а именно използването на глицерола в горивни клетки с използване на ефективни катализатори.

Дисертацията е написана на 79 страници и съдържа 41 фигури, повечето от които са с подфигури, и 2 таблици. Цитирани са 125 литературни източника.

В литературния обзор са разгледани електронно проводящи полимери, като по-специално е разгледан полимерът PEDOT. Показани са методите за получаване на електронно проводим полимер. Подробно е разгледано получаването на PEDOT с използване на повърхностно активни вещества, както и отлагането му върху различни повърхности. Описани са свойствата на този полимер, както и неговото приложение в различни области. Подробно е разгледано безтоково отлагане на метали в проводящи полимери и по-специално в PEDOT. Разгледани са електрокаталитичните приложения на системата Pd/PEDOT. По-специално е показан механизмът на окисление на глицерол с катализатор Pd в алкална среда. Показани са пътища за намаляване количеството на Pd, като същевременно се повиши електроактивната му повърхност.

Направените разглеждания определят и целта на дисертационния труд. Поставените задачи са в съответствие с целта и спомагат за нейното изпълнение.

Използвани са разнообразни изследователски методи за получаване и анализиране на изследваните композити и тяхното приложение. Физичните изследователски методи (SEM, EDS, Раманова спектроскопия, компютърен микротомограф, UV-vis) са добре подбрани за охарактеризиране на обектите за изследване. За електрохимичното изследване е използван потенциостат/галаностат Autolab PGSTAT 12. Сравнителният електрод е подбран в съответствие с използваните среди за безтоково отлагане на паладий. Всичко това показва, че е изпълнена обучителната част от програмата на докторанта, освен задължителните курсове.

Направено е сравнително изследване на ролята на носещите подложки за получаване на информация за капацитивното им поведение. Чрез капацитивно зареждане на електродите е

показано, че подложките имат различна грапавост. Показано е, че вида на подложката оказва влияние и върху кинетиката на полимеризация на PEDOT. Също так е установено, че полученият ефективен окси-редукционен заряд зависи само от приложения полимеризационен заряд. Направен е изводът за идентичност на молекулната структура на полимерните вериги при двете подложки. Изследването на процеса на безтоково отлагане на паладий върху двете подложки установява съществена разлика в кинетиката на процеса при двата електрода. Направено е обосновано предположение, че процесът може да се дължи на различната морфология на слоевете при двете подложки. Установено е несъответствие между полимеризационния заряд и количеството отложен паладий за единия от електродите, като е изяснена причината за това несъответствие. Изяснена е ролята на дотиращите йони и на степента на редукция на PEDOT за процеса на безтоково отлагане на Pd чрез анализ на резултатите от електрохимичните и физикохимични техники на изследване. Установена е разлика във времето за окисление на двата типа PEDOT в зависимост от прилаганата редукция – „мека“ или „дълбока“. Също така е установен видът и разпределението на паладиевите частици в зависимост от прилаганата редукция. Установена е разликата в характеристиките на полимерните покрития PEDOT-PSS и PEDOT-SDS от анализа на резултатите от UV-vis и Рамановата спектроскопия. Показано е, че структурата на слоевете от PEDOT-SDS е по-подредена. В последната част на дисертацията е направена оценка на перспективата за използване на получените нанокаталитични материали от Pd/PEDOT за окисление на глицерол. Изследванията на покрития от Pd-PEDOT, получени с различни дотиращи йони и еднакъв полимеризационен заряд показват пик на тока, дължащ се на реакцията на окисление на глицерол, а в обратна посока на циклиране се наблюдава втори окислителен пик, който се дължи на окисление на вторични продукти на реакцията. Установено е постепенно активиране на Pd нанокатализатори за окисление на глицерол като максимумът се достига около 10-я цикъл. Установено е, че разликата в пиковете на тока за трите материала не се дължи само на различното количество на каталитичния метал. Пикът, дължащ се на окисление на глицерол, остава стабилен при 60 направени сканирания. Установено е, че при повишаване на полимеризационния заряд EASA на паладиевите наночастици се увеличава значително с увеличаване количеството на Pd при PEDOT-PSS и показва тенденция за намаляване при PEDOT-SDS. Дадено е обяснение на различното поведение при PEDOT-PSS и PEDOT-SDS. Изследвано е и съотношението на токовите пикове, получени при промяна на потенциала в права и обратна посока, което е мярка за скоростта на отвеждане на продуктите на реакция от активната повърхност. Установено е, че съотношението  $I_{forward}/I_{backward}$  е по-благоприятно за електроди от Pd/PEDOT-SDS. Изказано е обосновано предположение за различното им поведение. Добро впечатление прави направеното сравнение на масовата активност с други катализатори, използващи Pd.

Изводите в дисертацията адекватно отразяват получените резултати. Изброените приноси адекватно отразяват постиженията на дисертационния труд.

Получените електроди с паладиев катализатор могат да намерят практическо приложение за окисление на глицерол.

Авторефератът отразява коректно основните резултати от дисертационния труд. Основната част от резултатите в дисертационния труд са оформени и отразени в 4 публикации в реномирани научни списания с IF. Публикуваните работи имат общо 12 цитата. Това показва актуалността и стойността на проведените изследвания. Резултатите също така са докладвани на шест международни и две наши научни конференции.

Към дисертацията имам следните забележки:

При написването на текста, макар и рядко, са допуснати и грешки – запетаи, граматични и смислови (напр. в Увод, ред 2; стр. 18, предпоследен абзац).

Изписването на някои термини и определения, поне за мен, може да се промени – не пропиленов, а пропилен карбонат, не „сърфактант“, а ПАВ, както и понятието „по-фина токова скала“, фиг. 7 на стр. 31.

На стр. 52 е написано, че електроактивната повърхност варира в зависимост от напречното сечение – за мен напречно сечение е геометрично понятие. Предполагам, че докторантката е имала предвид повърхността на това сечение след механичната обработка.

Имам и следните въпроси:

На фигура 3 е показан обмен на един електрон. Най-вероятно фигурата е взета от литературен източник, но така както е показано на фигурата, електроните не трябва ли да са два?

За Рамановата спектроскопия подложката е платина, а за другите изследвания са въглеродни. Може ли да има разлики в получените слоеве?

Стр. 28. По повод оценката на дебелината на получения слой – може ли да се контролира включването на противйони и молекули на разтворителя? Иначе при едни и същи кулони включванията могат да са различни.

#### Заклучение

Независимо от дребните забележки, дисертацията е едно добре планирано и реализирано методично изследване на процесите на получаване на полимерни слоеве от PEDOT върху различни подложки. Успешно е осъществено безтоково отлагане на паладиеви наночастици върху двата вида електроди. Показано е, че тези електроди могат да се използват за окисление на глицерол. Това ми дава основание с убеденост да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждането на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност Електрохимия (вкл. химични източници на ток) на инж. ас. Анелия Рускова Накова.

