

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен

“Доктор” по номенклатурна специалност **01.05.05. Физикохимия**

Автор на дисертационния труд: **Мария Стефанова Илиева**, главен асистент в
Институт по Физикохимия "Ростислав Каишев", БАН.

Тема на дисертационния труд: *„Отлагане на метални частици в електрохимично
синтезирани слоеве от поли-3,4- етилендиокситиофен”*

Рецензент: **Професор дхн Александър Атанасов Милчев**

1. Дисертацията на Мария Илиева съдържа резултати от експериментални изследвания на електрохимичното отлагане на метали върху слой от полиетилен-3,4-диокситиофен (ПЕДОТ), един от най-често изследваните в последно време проводящи полимери, електрохимично синтезиран от дисертантката върху електроди от платина и индиево-калаен оксид (ИТО). Основна задача на дисертационния труд е изследване на процесите на токово (в потенциостатичен и галваностатичен режим) и безтоково отлагане в полимерния слой на мед, паладий и сребро - три метала, известни в практиката със своите ясно изразени каталитични свойства.

2. Дисертацията е написана на 103 страници и съдържа 48 фигури и 6 таблици. Цитирани са 142 литературни източници, но два от тях, № 120 и № 133 съвпадат, така че броят на цитираните източници е 141. Приложение 1 към дисертационния труд съдържа списък на включените в него 8 научни труда, излезли от печат през периода 2004-2009 г., всички в съавторство с научния консултант на дисертантката, а 5 в съавторство и с други колеги. 6 от трудовете са публикувани в авторитетни научни списания, а 2 в материали от конференции. До 2012 г. са забелязани и 53 цитата на 8-те научни труда. Приложение 2 предлага списък на общо 19 научни форуми у нас и в чужбина, на които са представяни резултатите, включени в дисертационния труд. Дисертацията се състои от увод и 5 отделни глави и в следващото изложение аз ще се спра накратко на по-важните резултати във всяка от тях.

3. Глава първа представлява литературен обзор, който съдържа преглед на основни научни трудове, посветени, както на методите за получаване, структурата и свойствата на полимерния материал ПЕДОТ, така и на методите за неговото модифициране с оглед подобряване на електрическата му проводимост, структурата и химическите характеристики. Специално внимание се обръща и на научните трудове, посветени на дотирането на полимерни филми с метални частици или предварително синтезирани и вградени във филма, по време на полимеризационния процес, или електрохимичното отложени във вече синтезирани проводящи полимери чрез редукция на метални йони. Цитирани са общо 112 научни труда, публикувани през периода 1984-2010 година, а още в увода са споменати и двете статии, бележещи откритието на проводящите полимери през 1977 г., за което авторите Alan Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa получават Нобелова награда за химия през 2000 г. Основните резултати, включени в литературния обзор са представени ясно и компетентно и това ми дава основание да смятам, че дисертантката познава много добре съвременното състояние на проблема. В края на обзора са формулирани и конкретните задачи на дисертационния труд.

3. Глава втора предлага информация за използваните в дисертацията потенциостатични, галваностатични и потенциодинамични експериментални методи, които са напълно подходящи, както за синтеза на проводящия полимерен слой и изследване на неговото електрохимично поведение, така и за последващото електроотлагане на мед, паладий и сребро из водни разтвори на съответните метални йони. Представени са и използваните не-електрохимични методи, а именно сканираща електронна микроскопия, електронен парамагнитен резонанс и рентгенова фотоелектронна спектроскопия. Описана е и лазерната техника, използвана за облъчване на слоевете от ПЕДОТ с оглед повърхностното им модифициране, което се оказва от значение за тяхната активност по отношение на процесите на електроотлагане на мед и химично отлагане на сребро. Демонстриран е и извода, на теоретични формули за разпределителните функции на разстоянията между първи и втори най-близки съседни зародиши на базата на Поасоновия разпределителен закон.

Тук ще обърна внимание на обстоятелството, че дисертантката е нарекла тази глава „Експериментална част”, което може би не е съвсем подходящо, доколкото всъщност цялата дисертация представлява едно чисто експериментално изследване.

Струва ми се, че „Експериментални методи и електрохимична апаратура” би било подходящо заглавие.

Глава трета на дисертационния труд съдържа резултатите от подробно експериментално изследване на електрохимичното отлагане на мед в слоеве от полиетилен-3,4-диокситиофен (ПЕДОТ) с различна дебелина. Използвани са галваностатични и потенциостатични експериментални методи като са регистрирани и съответните „потенциал-време” и „ток-време” зависимости, които дават информация за кинетиката на зародишообразуване и растеж на медни кристали в полимерния слой. За съществен принос на тази част на дисертационния труд считам предложеният двустадийен механизъм за електроотлагане на мед, според който в първия стадий протича процес на частична редукция на медни йони ($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$) и стабилизацията им в полимерните вериги, най-вероятно чрез координационни връзки. През втория стадий протича пълна редукция на едновалентните медни катиони до медни атоми на специфични места в полимерната матрица.

Особен интерес представляват изследванията на влиянието на стабилизираните в полимерната верига медни атоми, отложени при сравнително ниско свръхнапрежение (30 мВ) върху последващото електроотлагане на мед от разтвор със същия състав, но при по-високо свръхнапрежение (70 мВ). Оказва се, че броят на отложените медни кристали е около 6 пъти по-висок от този, който се получава, ако на полимерния електрод се приложи направо високото свръхнапрежение. Това дава основание на дисертантката да предположи, че стабилизираните в полимерната верига медни атоми биха могли да изпълняват ролята на активни места за електроотлагане и на други метали в полимерния слой. Такива изследвания са описани в Глава 4 на дисертационния труд. Преди да премина към нея ще отбележа като важен принос и оценката, от електрохимични данни, на количеството отложена мед в полимерния филм, която се потвърждава и чрез използваните в дисертацията неелектрохимични методи. Трябва да спомена и представените в Глава 3 резултати от изследвания на отложените в полимерния слой медни кристали с помощта на сканираща електронна микроскопия, както и статистическият анализ на разстоянията между първи най-близки съседни медни кристали, който ясно показва отклонения от Поасоновия разпределителен закон. Ето защо дисертантката тълкува тези резултати с помощта на предложеното от S.

Torquato вероятно разпределение, отчитащо размера на случайно разположени дискове върху плоска повърхност.

Глава четвърта на дисертационния труд представя резултатите от едно подробно експериментално изследване на токовото (потенциостатично) и безтоковото отлагане на паладий, в отсъствие и в присъствие на стабилизирани медни атоми в полимерния слой. Установено е двукратно увеличение на количеството електроотложен паладий в присъствие на мед, което потвърждава предположението, че стабилизираните медни атоми изпълняват ролята на активни места за формирането на паладиеви зародиши. В същото време безтоковото отлагане на паладий се оказва не повлияно от присъствието на стабилизирани медни атоми в полимерния слой. Според мен, това води до заключението, че токовото и безтоково формиране на паладиеви зародиши в полимерния филм протича върху различен тип активни места, което несъмнено е интересен резултат.

Електроотлагането на паладиеви кристали върху стабилизираните медни атоми се разглежда в дисертацията като процес на обмяна на медните с паладиеви атоми. Една друга възможност би била тези медни атоми да не се обменят, а да се враждат в растящите паладиеви кристали. Какво е мнението Ви по този въпрос?

Несъмнено, интерес представляват и включените в тази глава резултати получени при изследване на електроотлагането на мед в полимерен филм съдържащ безтоково или потенциостатично отложени паладиеви нанокристали. Като съществен резултат ще посоча установеното намаляване на свръхнапрежението необходимо за потенциостатично отлагане на мед при наличие на предварително отложени във филма паладиеви кристали, които вероятно създават активни места за формирането на медни зародиши. Този ефект дисертантката свързва и с известното в научната литература подпотенциално отлагане на мед върху паладиеви електроди. Накрая, но не на последно място ще спомена и включените в тази глава изследвания на електроредукцията на нитратни йони в полимерни слоеве, дотирани с медни и паладиеви частици.

Последната, Глава пета на дисертационния труд съдържа резултатите от изследване на влиянието на ултравиолетово лазерно облъчване на слоеве от ПЕДОТ върху процесите на електрохимично отлагане на мед и безтоково отлагане на сребро.

Ще отбележа, че тези изследвания се предхождат от задълбочен анализ на електрохимичното поведение на облъчени и необлъчени полимерни слоеве във фонов електролит, в отсъствие на метални йони. За особено подходяща намирам идеята, чрез използване на маска да се облъчва само половината от повърхността на полимерните слоеве, отложени върху електроди от платина и индиево-калаен оксид (ИТО). Това дава възможност да се сравнява ефекта на лазерното облъчване върху отлагането на мед и сребро при абсолютно идентични други експериментални условия. Без да се впускам в подробности, за най-съществен резултат от тези изследвания считам установеното увеличение на броя на отложените медни и сребърни кристали в резултат на облъчването, което се свързва с качествени изменения в повърхностния слой на полимерното покритие. Ще отбележа, че тези изследванията са проведени в очевидно ползотворно сътрудничество с колеги от Института по физика на твърдото тяло, БАН.

В заключение, трябва да подчертая, че съм впечатлен от дисертационния труд на г-жа Мария Илиева. Считам, че той значително надхвърля изискванията за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”, както по обем, така и по значимост на получените научни резултати. Ето защо, без колебание препоръчвам на членовете на Научното жури да гласуват за присъждане на тази степен на главен асистент Мария Стефанова Илиева от Института по физикохимия „Ростислав Каишев” БАН.

(Проф. дхн Александър А. Милчев)

20.09.2012

София