

С Т А Н О В И Щ Е

по открита процедура за защита на дисертация за научната и образователна степен доктор по специалност 4.2. Химически науки (01.05.05. Физикохимия)
на **Мария Стефанова Илиева, главен асистент**

от член на научно жури: **Весела Цветанова Цакова, проф. дхн**

1. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата.

Мария Илиева е завършила специалността физика на твърдото тяло във Физическия факултет на СУ и след това е придобила допълнителна специализация по биофизика. В Института по физикохимия постъпва на работа през 1979 г. като специалист-физик и впоследствие заема длъжностите научен сътрудник III – I степен, а понастоящем е главен асистент. До 2000 г. Мария Илиева работи успешно под ръководството на проф. дхн Иван Марков в областта на електрохимичното получаване на полупроводникови слоеве в стопени соли. По тази тематика тя е съавтор на шест публикации в международни научни списания с импакт фактор, както и на седем публикации в пълен текст в материали на международни конференции в чужбина.

Мария Илиева започва да работи в областта на електроннопроводящите полимери след 2001 г. като успешно прилага целия си предишен опит като експериментатор електрохимик в тази нова област. Първоначалната и задача е да се изследва електрокристализацията на мед в слоеве от проводящия полимер поли(3,4-етиленидиоситиофен) (ПЕДОТ). При решаването на тази задача се оказва, че при електроредукцията на двувалентни медни йони в присъствие на ПЕДОТ, частично редуцирани едновалентни медни йони образуват комплекси с полимерния материал. Наличието на този процес е проследено за първи път чрез електрохимични експерименти, които показват поява на нова обратима оксиредукционна двойка, дължаща се на прехода $\text{Cu(I)}-\text{Cu(0)}$. С помощта на аналитични (електронен парамагнитен резонанс и енергийно дисперсивен анализ) и електрохимични методи е доказано какво е зарядовото състояние на частиците и е показано, че те са разпределени в обема на полимерните слоеве.

По-нататък процесът на йонно/атомарно внедряване на мед в обема на слоевете от ПЕДОТ е използван за влияние върху процеса на електрокристализация на мед и паладий. Двата метала са избрани поради подходящата им комбинация при електрокаталитичната редукция на нитратни йони. В дисертацията е предложена удачна експериментална процедура, състояща се от безтоково отлагане на паладий и следваща електроредукция на медни йони, която позволява получаване на композит с внедрена атомарна мед и отложени върху повърхността медни и паладиеви кристали. Композитният материал има добри електрокаталитични свойства за електроредукция на нитрани йони.

Основен фактор за броя на отлаганите метални кристали при електрокристализация върху полимерни слоеве е химическото състояние на повърхността и повърхностната морфология на слоя. В дисертацията за пръв път е използвано облъчване на полимерната повърхност с ултравиолетов лазер, подход, който води до промяна на повърхностните свойства, без да засяга обемните свойства на материала. По този начин е постигнато значително увеличение на броя на отлаганите (токово и безтоково) метални частици. Тези изследвания имат отношение към

оптимизацията на метал-полимерни композитни материали във връзка с използването им за електрокаталитични и електроаналитични приложения.

Работата на Мария Илиева след 2001 г. е свързана и с изпълнението на множество национални, билатерални (с Германия, Белгия и Италия) и международни (НАТО Наука за мир) проекти, свързани с тематиката по електроннопроводящи полимери. По тази тематика тя има общо 12 публикации, от които осем са включени в дисертацията и.

2. Основни научни и научно-приложни приноси.

Основните научни и научно-приложни приноси на дисертацията са свързани с установяването на процесите на отлагане на метални частици в слоеве от ПЕДОТ като са търсени различни експериментални подходи за увеличаване на броя на металните частици:

1. Разкрит е сложният механизъм на взаимодействие на медни йони (в хода на тяхната електрохимична редукция) с проводящия полимер ПЕДОТ. Идентифицирани са експерименталните условия, при които може да се постигне внедряване на медни йони/атоми в полимерната структура без това да прераства в изграждане на метални кристали.
2. Установено е, че атомарно внедрената мед в слоевете от ПЕДОТ води до усилване на процеса на електрокристализация на мед и паладий.
3. Намерен е удачен експериментален подход за отлагане в ПЕДОТ на мед и паладий, избрани като подходяща електрокаталитична двойка за реакцията на редукция на нитратни йони. Намерени са условия, при които в слоеве от ПЕДОТ може да се получава атомарно внедрена мед (с или без допълнително отложени медни кристали) и паладиеви нанокристали. Полученият електрокаталитичен материал е подходящ за редукция на нитратни йони в неутрални разтвори.
4. Установен е ефект на въздействие на ултравиолетово лазерно лъчение върху повърхностните свойства (химическо състояние) на слоеве от ПЕДОТ, което води до нейното хомогенизиране в енергетично отношение и създаването на по-голям брой активни места за процеса на метално отлагане.

Като съавтор на всички публикации на гл. асистент Илиева, включени в дисертацията, мога да заявя, че всички електрохимични измервания са нейно лично дело. Дисертацията съдържа и широк набор от аналитични изследвания (електронен парамагнитен резонанс, рентгенова фотоелектронна спектроскопия и енергиен дисперсионен анализ), извършвани в съответни специализирани лаборатории, благодарение на нейната настойчивост, а в някои случаи на и личното и участие. Обработката на експерименталните данни и подготовката им за публикуване е също в голяма степен нейно дело.

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

Основните резултати от дисертацията са публикувани в осем научни труда, от които шест, отпечатани в международни списания с импакт фактор (Synthetic Metals, Electrochimica Acta и Journal of Optoelectronics and Advanced Materials) и две – в

материали от конференции. По публикациите, включени в дисертацията, са забелязани 55 цитирания, от които 48 – от чуждестранни автори.

4. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

В качеството си на консултант на дисертационния труд и съавтор на всички научни трудове, включени в него, съм имала възможност да дискутирам подробно с гл. асистент Мария Илиева поставянето на задачите, получаваните резултати и самия дисертационен труд и всички бележки са били взети пред вид на по-ранен етап. Бих искала да препоръчам на гл. асистент Илиева да работи и в бъдеще със същата упоритост и експериментална прецизност и да разшири изследванията в областта на електрокаталитичните и електроаналитични приложения на проводящите полимери и на метал-полимерните композити.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Като цяло представеният дисертационен труд отговаря на стандартите на Института по физикохимия като по брой и качество на включените публикации, както и по отражение в чуждестранната литература надхвърля значително изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности на ИФХ. Поради това като член на Научното жури убедено подкрепям присъждането на научната и образователна степен д-р на главен асистент Мария Стефанова Илиева.

Дата 20.09.2012

Изготвил становището: