

РЕЦЕНЗИЯ

относно защита на дисертационен труд на тема:

„Получаване и характеризиране на нано-катализатори за електрокаталитични и фотокаталитични приложения”,

за присъждане на образователната и научна степен „доктор“,
направление 4.2 Химически науки, Електрохимия, вкл. химически източници на ток

Автор на дисертационния труд: Нина Николаева Димитрова

Рецензент: доц. д-р Антония Евгениева Стоянова, ИЕЕС – БАН

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

Нина Николаева Димитрова завършва висшето си образование през 2015 г., с магистърска степен по Електрохимия и защита от корозия в Химикотехнологичен и Металургичен Университет - София. През 2016 год. е приета за редовен докторант в „Институт по Физикохимия“, БАН, с научен ръководител доц. д-р Желя Георгиева. През 2010 г. – 2013 год. и след кратко прекъсване, в периода 2016 – 2019 г. работи като химик в същия институт.

Научно-изследователската дейност на Н. Димитрова е в областта на електрохимия и по-точно защита от корозия, електрокатализ и фотоелектрокатализ. Участвала е в пет научни проекта, като е ръководител на проект по Програма за подпомагане на млади учени и докторанти – 2017 г., финансиран от субсидия на БАН „Изготвяне на ефективни нанокатализатори, приложими в горивни клетки и електролизьори/фото-електролизьори“, свързан с темата на дисертационната ѝ работа.

Докторантката е представила всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

2. Актуалност на проблема

Дисертационната работа на Н. Димитрова е свързана с разработване на наноразмерно електро- и фотокатализатори, тяхното модифицирането с различни добавки, охарактеризирането им със съвременни физични и електрохимични методи, с оглед тяхното приложение в редица енергийни източници, като например горивни клетки и електролизьори, както и други съвременни технологии, свързани с опазване и очистване на околната среда. Все още цената на катализаторите, които се използват при тези технологии е висока, тъй като това са основно благородни метали, а техният синтез се обикновено се извършва при висока температура, със силно токсични

редуциращи агенти. Именно поради това, търсенето на алтернативни каталитични материали и екологосъобразни методи за тяхното получаване е актуална тематика с перспектива за бъдещо развитие.

Всичко това ми дава основание да оценя високо тематичната насоченост и да подчертая актуалността на дисертационния труд в една от много бързоразвиващите се клонове на съвременната приложна химия. Разглежданата работа предлага едно съвременно и задълбочено проучване, което предполага получаване на интересни фундаментални резултати и тяхното бъдещо практическо приложение.

3. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд е добре структуриран, представен е на 103 страници, като съдържа пет глави, вкл. изводи и приноси и списък с използвана литература. В него са включени 39 фигури, 4 таблици и са цитирани 178 литературни източника.

В глава 2 е представен литературен обзор, който разглежда основните принципи на процесите на фотокатализа, предимствата на метода и използваните материали. Във втората част на обзора са разгледани принципите на действие на горивните клетки и водните електролизатори, съществуващите проблеми и използваните катализатори по отношение на протичащите реакции. На база на натрупаната информация са направени някои заключения и са формулирани целите на работата, които са насочени към разработване от една страна на екологосъобразни методи за получаване на фото- и електрокаталитични материали, и от друга – за синтезиране и охарактеризиране на композитни катализатори за различни приложения. Така целите са много добре подбрани, имайки предвид високата цена на благородните метали, които са съществена част от традиционните катализатори.

В глава 3 подробно са описани методите на охарактеризиране на получените материали. Резултатите от проведените изследванията и обсъждането им са представени в глава 4 на дисертацията.

За изпълнение на поставените цели е използван богат набор от съвременни, добре подбрани, допълващи се и даващи достатъчно богата информация физични методи: електронно микроскопски методи (трансмисионна електронна микроскопия (TEM), сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийно-дисперсен елементен анализ (EDS)) и спектроскопски методи (рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)), дифузно-отражателната спектроскопия и рентгеноструктурен анализ (XRD). За електрохимичното тестване на получените катализатори са използвани циклична волтамперометрия, хроноамперометрия и електрохимична импедансна спектроскопия. Принципът на действие и информацията, които всеки метод дава, са кратко и ясно

описани, което показва доброто им осмисляне и е предпоставка за правилната интерпретиация на получените резултати, което проличава много добре в следващата част на дисертацията.

В глава 4 на дисертационната работа подробно са представени получените резултати, които могат да бъдат накратко обобщени по следния начин:

- Получени са титанови нанотръбички, които са електрохимично дотирани с бор в електролит на 0.5 М H_3BO_3 , с последваща кристализация на титановия диоксид в азотна атмосфера, където е осъществено дотирането и с азот. Чрез снемане на XPS-спектри е показано, че двата елемента успешно са включени в кристалната решетка на TiO_2 . Фотокаталичината активност на получените образци е оценена чрез разграждане на багрилото метил-оранж (МО) при потенциал +1.0 V и облъчване в продължение на 3 h. Промяната на концентрацията му с течение на времето е изследвана чрез спектрален анализ. Показано е, че получените B,N-дотирани титанови нанотръбички в сравнение с недотирани и N-дотирани такива при облъчване с UV и видима светлина проявяват по-висока каталитична активност. Регистрираният ефект е обяснен със синергичния ефект на B и N. Тук трябва да се отбележи, че приложеният метод е екологосъобразен и лесен за изпълнение.

- Посредством използване на нискотемпературен метод на фоторедукция на Cu върху TiO_2 с последващо галванично заместване на Cu с Pt успешно е получен катализатор Pt(Cu). Полученият материал е физикохимично охарактеризиран чрез използване на TEM, XPS и XRD- методи и анализът на получените от тях резултати е показал, че след галваничното заместване на Cu с Pt се наблюдава значително понижаване на съдържанието на Cu и също, че Cu_2O не присъства само като тънък повърхностен слой, формиран в резултат на контакта на прекурсора Cu/ TiO_2 с въздуха, а се формира и по време на самия процес. Установено е също, че успоредно с галваничното заместване на Cu и Cu_2O с Pt се осъществява преход на Ti(III)/Ti(IV). Проведени са електрохимични и фотоелектрохимични тестове в триелектродна клетка в електролит на 0.1 М HClO_4 , снабдена с кварцов прозорец и получените резултати са сравнени с тези на комерсиален Pt-катализатор. Показано е, че Pt(Cu) демонстрира по-високата собствена каталитична активност и приблизително еднаква специфична масова каталитична активност по отношение на реакцията на окисление на метанол, като при облъчване с UV-светлина неговата активност нараства с 50% в сравнение с активността му на тъмно. Получените резултати са обяснени с по-ефективния електронен обмен и образуването на сплав между Pt и Cu, на по-високата използваемост на Pt в следствие на по-добре диспергираните й частици и не на последно място на синергичния ефект между платината и титана.

- Разработен е екологосъобразен метод за фотоотлагане на IrO_2 върху TiO_2 носител, посредством който е възможно директно да се формира IrO_2 . Варирайки експерименталните условия на получаване (време на отлагане и състав на разтвора) са изготвени катализатори $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$, съдържащи различно количество Ir. Получените материали са охарактеризирани физикохимично, а тяхната каталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на кислород е изследвана електрохимично, отново в електролит на 0.1 M HClO_4 . Използван е ротиращ дисков електрод и стандартен протокол за активирането им. Установено е, че катализаторът, съдържащ 25 тегл.% иридий притежава най-висока каталитична активност, която е сравнена с тази на комерсиален катализатор от чист IrO_2 . Сравнителните изследвания показват, че композитният каталитичен материал $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ притежава сходна собствена каталитична активност с тази на комерсиалния катализатор IrO_2 по отношение на OER, като при облъчване с UV тя става дори по-висока. UV светлина има положителен ефект върху стабилността му при продължителна работа, което би могло да се дължи на преминаването на фотогенерирани дупки от носителя TiO_2 към IrO_2 и допълнителното активиране на последния по време на реакцията на отделяне на кислород.

Формулирани приноси в представения дисертационен труд адекватно отразяват получените резултати и постижения и аз ги приемам напълно.

4. Описание и оценка на представените материали

Резултатите от проучванията, извършени в разглежданата дисертационна работа, са отразени в 4 публикации в авторитетни научни списания (*Applied Surface Science*, *Catalysts*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*), всичките с висок импакт фактор и квартали Q1 и Q2 и по този начин далеч надвишават количествените критерии за придобиване на образователната и научна степен доктор. Заедно с това постиженията на докторанта, свързани с настоящия дисертационен труд са популяризирани на 7 международни и национални научни форуми.

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

По представените публикации вече са забелязани 65 цитирания в специализираната литература, като само върху една от публикациите те са 47, което още веднъж подчертава актуалността на темата и значимостта на проведеното изследване.

6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата

Нямам критични забележки към кандидата. Препоръчвам на докторантката да продължи своята научно-изследователска дейност в тази перспективна област.

7. Преценка степента на личното участие на докторанта.

Нямам непосредствени впечатления от научната дейност на Нина Димитрова. Представените материали обаче ме убеждават, че тя е добър и ерудиран изследовател, с интереси и компетентност в областта на каталичините материали. Проведените дискусии в съответните раздели са съдържателни и добре обосновани, в което безспорно заслуга има и нейният научен ръководител. Използваните техники, както и методиките на синтез са описани много точно и детайлно, което показва, че докторантката е запозната професионално със същността на задачите, които е изпълнила. Прави добро впечатление участието в научни проекти и в редица научни форуми, като и по този начин тя е имала възможността да контактува със специалисти с различен научен профил, което считам, че е спомогнало положително за придобиване на нови знания и умения. Това безспорно е допринесло за повишаване нивото на нейната продукция и за утвърждаването ѝ като перспективен млад изследовател.

Авторефератът е направен съгласно изискванията, като напълно отразява получените в дисертацията резултати и нейните приноси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение считам, че представеният ми за рецензиране дисертационен труд по обем, методично ниво, научни приноси и научни публикации отговаря напълно на препоръчителните изисквания, отразени в Правилника за приложение на ЗРАСРБ и на Правилника на ИФХ – БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности. На базата на всичко гореизложено и на очевидните научни приноси в дисертационната работа, предлагам на Почитаемото жури да присъди на Нина Николаева Димитрова образователната и научна степен „доктор“, направление 4.2 Химически науки, Електрохимия, вкл. химически източници на ток.

София, 18.04.2023 г.

Рецензент:

проф. д-р¹

