



РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на **образователната и научна степен**

“Доктор” по професионално направление

4.2. Химически науки „Електрохимия (вкл. химически източници на ток)“

Автор на дисертационния труд: инж. Нина Димитрова

Тема на дисертационния труд: „Получаване и характеризиране на нано-катализатори за електрокаталитични и фотокаталитични приложения“

Рецензент: Рашко Стефанов Рашков, д-р, доцент, ИФХ -БАН

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата.

Изчерпването на енергийните ресурси на земята е един от най-актуалните проблеми на човечеството. Търсят се варианти за производство на алтернативна енергия и нейното съхранение. Ключов момент е разработване на ефективни катализатори, приложими в горивни/фото-горивни клетки и електролизьори. Усилията на учените са насочени към намаляване на количеството на благородни метали или дори тяхната пълна замяна при приготвянето на катализатори с цел комерсиализацията им. Друг не по-малко важен момент е синтезирането на наноматериали, които притежават силно развита повърхност като носители на каталитичния материал и често участващи дори в каталитичния процес. Част то тези проблеми и по специално получаване на фото- и електрокаталитични наноматериали, тяхното охарактеризиране и оценка на каталитичната им активност с цел възможно приложение са обект на настоящия дисертационен труд, изготвен от **инж. Нина Димитрова**. Тя е завършила Бакалавърска степен, Биотехнологии в ХТМУ през 2013 на тема “Приложение на хитозан в хранително - вкусовата и фармацевтичната промишленост”. През 2015 в същия университет придобива Магистърска степен по Електрохимия и защита от корозия на тема: “Електроотлагане на сплав Антимон - Кобалт”. За периода 2010 - 2013 е назначена като химик в Институт по физикохимия към БАН, а 2016 - 2019 е зачислена като редовен докторант в същия институт.

Описание на представените материали.

Научната продукция на докторанта Нина Димитрова обхваща общо 6 труда в реномирани международни списания. По време на своето назначение в Института по физикохимия, тя е взела участие в 5 проекта, като на един е била и ръководител. Тези проекти до голяма степен корелират с тематиката на докторантурата ѝ. Дисертационният труд на докторанта Нина Димитрова е структуриран върху 4 публикации – една в *Catalysts* с квантил Q2, 2 в *Journal of Electroanalytical Chemistry* с квантил Q1 и една в *Applied Surface Science* отново с квантил Q1. Основна част от резултатите са докладвани на 7 научни форума, повечето от които международни. Очевидно докторантът не само е изпълнил, но и надхвърлил изискуемият минимум от най-малко 3 публикации, като поне 2 от тях са в специализирани списания с импакт-фактор (или SJR)“ според действащия правилник за

условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по физикохимия.

2. Обща характеристика на научно-изследователската и научноприложната дейност на кандидата.

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е написан на 101 страници, съдържа 39 фигури и 4 таблици. Цитирани са 178 източника. Основните раздели са: Въведение, Теоретична част, в която е поместена литературната справка, Методи за охарактеризиране, Експериментална част, резултати и обсъждане, Приноси и Литература. Във въведението са рамкирани основните проблеми, касаещи подобряване на ефективността на катализаторите в редица сфери на тяхното приложение - горивни/фото-горивни клетки и електролизьори, разграждане на органични замърсители и др. Подробно описание на принципите на действие на фотокатализ и електрофотокатализ, горивни клетки и електролизьори са нагледно представени в теоретичната част. Направен е задълбочен преглед на използваните наноструктурирани катализатори и методите на тяхното получаване за нуждите на горивни/фото-горивни клетки, електролизьори и разграждане на органични замърсители. На база критичен анализ на литературния обзор са направени изводи за необходимостта за разработване на ефективни и екологосъобразни подходи при формирането на каталитичния материал. Въз основа на тези изводи ясно са формулирани целите на дисертационния труд, а именно:

1. Разработване на алтернативни, лесни за изпълнение, екологосъобразни методи за получаване на фото- и електрокаталитични наноматериали.
2. Синтез на дотирани с неметали титаново-диоксидни нанокатализатори, приложими като фотоанооди за очистване на води.
3. Получаване на ефективни композитни електрокатализатори на основата на TiO_2 с намалено съдържание на благородни метали.
4. Физикохимично охарактеризиране на катализаторите с оглед изясняване на механизма на получаване.
5. Оценяване на каталитичната активност на материалите и възможността за приложението им като аноди в горивни/фотогоривни клетки и електролизьори.

За решаване на задачите при постигането на целите са използвани както физични, така и електрохимични методи подробно описани в частта "Методи за охарактеризиране". Приятно впечатление прави детайлното описание на всички методики, както и принципа на работа на съответния апарат, а не само загатване на използваната апаратура. Това означава, че дисертантът е добре запознат с методиките, което е една необходимост в обучителната програма на докторантурата.

Експерименталните резултати са систематизирани от гледна точка на синтезирането на материала и неговото физикохимично, в частност електрохимично и фотоелектрохимично охарактеризиране. Използвайки щадящ околната среда метод са получени титанови нанотръбички, дотирани с бор и азот (B,N-TNT), като по този начин се избягват трудоемките процедури, свързани с използване на висока температура и амонячна среда. Съвместното дотиране с B и N ефективно намалява забранената зона на TiO_2 и съответно води до фотогенериране на носители на заряди под въздействие не само на UV, но и на видимата светлина. Това е демонстрирано на фиг. 18 и 19, където получените по гореспоменатия метод B, N-TNT показват по-добри фотоелектрохимични показатели в

сравнение с недотирани и N-дотирани TNT. Този факт се свързва с наличието на N и B, които допълнително подпомагат редукцията на Ti (IV) до Ti (III) по време на отгрева, както при облъчване с UV, така и с видима светлина. Твърденията са успешно илюстрирани посредством XPS изследвания и проведената високо научна дискусия, които доказват включване на N и B предимно в позиция на „вмъкване“ в кристалната решетка на TiO₂.

Чрез иновативен, нискотемпературен метод на фоторедукция на Cu върху TiO₂ с последващо галванично заместване на Cu с Pt е получен катализатор за реакцията на окисление на метанол. При този метод, частиците Pt се диспергират равномерно в сравнение с комбинацията химично отлагане-галванично заместване. И тук е изключителната роля на процеса на фотоотлагане на Cu върху TiO₂, в следствие на което освен медни нано частици се образува Cu₂O, който частично редуцират Ti(IV) до Ti(III). Механизмът на отлагане на Pt протича едновременно чрез галваничното заместване на Cu и Cu₂O и на местата от Ti(III), като по този начин Ti(III) се реоксидира до Ti(IV). Този механизъм е предложен след задълбочен XPS анализ на резултатите. Така полученият катализатор Pt(Cu)/TiO₂ показва 6 пъти по-висока собствена каталитична активност и приблизително еднаква специфична масова каталитична активност, в сравнение с комерсиален катализатор Pt/C за реакцията на окисление на метанол. Регистрирано е и 50 % увеличение на активността на катализатора във воден разтвор на метанол, при облъчване с UV светлина, в сравнение с тази на тъмно. Повишената каталитична активност на катализатор Pt(Cu), нанесен върху носител от TiO₂ се обяснява с взаимодействия както между Pt с Cu, така и между Pt и носителя TiO₂.

В третата част от експерименталните резултати е представен оригинален метод за фотоотлагане на Ir върху носител TiO₂, даващ възможност за директно формиране на IrO₂. Получените наночастици IrO₂ с размер около 1-2 nm, фотоотложени на повърхността на по-големите (25-30 nm) частици TiO₂ са добре диспергирани. Чрез вариране на експерименталните условия са получени катализатори IrO₂/TiO₂, съдържащи различно количество Ir. Изследвано е електрохимичното поведение на катализаторите по отношение на реакцията на отделяне на кислород (OER) и е установено, че катализаторът съдържащ 25.0 wt % Ir притежава най-висока каталитична активност. Този материал е сравнен с комерсиален катализатор IrO₂. Резултатите от поляризационните криви показват, че комерсиалният катализатор IrO₂ има около два пъти по-голяма обща каталитична активност от тази на IrO₂/TiO₂. Този факт е обяснен с по-ниската проводимост на полупроводника TiO₂, както и с наличието на липса на контакт между отделните отложени IrO₂ частици върху носителя. Когато токът се нормира за количеството електричество, преминало през електрохимично активните частици, поведението на двата катализатора на тъмно е съпоставимо. При облъчване с UV, обаче, електрокаталитична активност на IrO₂/TiO₂ става дори по-висока от тази на комерсиалния IrO₂. Този ефект може да се обясни с фототока, дължащ се на носителя TiO₂ и/или на регенерирането на по-високата степен на окисление на Ir по време на OER.

От казаното до тук е видно, че поставените цели са изпълнени, а обемът, анализите и дискусиите на високо научно ниво напълно удовлетворяват критериите за дисертационния труд за придобиване на степен „доктор“. Авторефератът отразява коректно резултатите, заключенията и приносите на дисертационния труд.

Основни научни и научно-приложни приноси.

Приносите на дисертационния труд биха могли да се обобщят в следното:

- Разработени са иновативни методи за синтез на каталитични материали с разностранно приложение. В единия случай е представен лесен за изпълнение, екологосъобразен метод за получаване на дотирани с В и N TNT, докато в другите два случая процесът на фотоотлагане е демонстриран като алтернативен метод.
- Получени са нови каталитични материали посредством тези методи и техните каталитични характеристики са сравнени с комерсиално използваните катализатори за съответните реакции. Резултатите са обнадеждаващи за практическото използване на новосинтезираните материали.
- На основата на задълбочен анализ се доказва връзката между катализатора и неговия носител, в случая TiO_2 и е изяснена ролята му при фотокаталитичния процес.

Бих подчертал, че приносите на дисертационния труд са съществени както в научно, така и в научно-приложно отношение и представляват по-нататъшно развитие и обогатяване на знанията в областта на синтеза и характеризирането на нови каталитични материали.

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

Дисертационния труд на докторанта Нина Димитрова включва общо 4 публикации в списания с IF. До момента на предоставяне на материалите за рецензиране, по статиите са представени общо 65 цитата от чуждестранни автори. Този факт говори за изключителната актуалност и съдържателност на дисертацията.

4. Критични бележки и препоръки.

Имам няколко технически забележки към:

Автореферата – надписите на осите на фиг. 10 и 14 са трудно различими.

Дисертацията – стр. 63 последното изречение: „Каталитичната активност на катализатор $Pt(Cu)/TiO_2$ беше сравнена с тази на търговския катализатор Pt/C (Фиг. 27).“ има някакво несъответствие с текста преди това, явно не му е тук мястото.

Фиг. 32 (с), липсват (а) и (в), те са на фиг. 31.

Фиг. 33 – подфигурният текст не съответства на експеримента, липсва зависимостта на IgO_2 .

Тези технически забележки в никакъв случай не омаловажават резултатите от дисертационния труд и не влияят на тяхното интерпретиране.

5. Лични впечатления на рецензента за кандидата.

Познавам инж. Нина Димитрова от назначението ѝ в Института по физикохимия при БАН. Правеше ми впечатление нейното трудолюбие и любознателност при навлизането в една трудна материя, свързана с усвояването на сложни и непознати за нея методики. Особено при изнасянето на устни доклади по време на младежките семинари за млади учени и докторанти, тя се отличаваше с добри презентационни умения и владеене на терминологията при представяне и дискутиране на резултатите, което ми дава основание да

смятам, че заслугата за извършването на изследванията по дисертационния труд е до голяма степен нейна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Логичното и високо научно изложение на резултатите в дисертационния труд, както и направения анализ показват, че материалът е дисертабилен, а темата е изключително актуална. Научните приноси и наукометрични данни отговарят напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в института по физикохимия „акад. Р. Каишев“. Предвид гореказаното и постигнатото ниво на квалификация на докторанта, моята оценка е положителна и с убеденост препоръчвам на членовете на научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки „Електрохимия (вкл. химически източници на ток)“ на инж. Нина Димитрова.

София,
25.04.2023 г.

Рецензент:

/