

СТАНОВИЩЕ

по 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“ на инж. Нина Николаева Димитрова от ИФХ „Акад. Ростислав Каишев“ – БАН, секция Електрохимия и корозия.

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

Инж. Нина Николаева Димитрова е завършила Химикотехнологичния и Металургичен Университет, гр. София като бакалавър със специалност „Биотехнологии“ и магистър със специалност „Електрохимия и защита от корозия“. Започва работа в ИФХ „Акад. Ростислав Каишев“ последователно като химик и редовен докторант.

Проблемът с използването на фосилните горива като източници на енергия е все по-голям. От една страна това е тяхното изчерпване, а от друга е проблемът с опазването на околната среда. Независимо от разработването на нови и по-икономични консуматори нараства консумацията на енергия, и по-специално на електроенергия. Затова се търсят алтернативни възобновяеми преобразуватели на енергия. Също така, все по-широкото използване на ВИЕ има един голям недостатък – неравномерното подаване на енергия. Тези проблеми търсят своето решение и изследванията в дисертацията са насочени в тази посока.

Дисертационният труд е написан на 104 страници формат А4 и съдържа 39 фигури, голяма част от тях с подфигури, 4 таблици и 27 химични уравнения. Цитирани са 178 литературни източника като над 50 от тях са използвани в раздел резултати и обсъждане.

Теоретичната част показва задълбоченото изучаване на проблематиката. Изяснени са принципите на фотокатализата и фотоелектрокатализата. Разгледано е получаването на титаново-диоксидни наноструктурни материали и тяхното приложение. По-специално е описано дотирането с бор или азот, както и с двата елемента. Описани са местата в структурата на TiO_2 , които се заемат от дотиращите атоми. Изяснено е изменението на свойствата на носителя на катализатора вследствие на дотирането. Показан е и принципа на действие на електролизьора и горивната клетка. И последно са разгледани катализатори и за метанолови горивни клетки. Изучени са методите за получаване на тези катализатори. В края на теоретичната част са направени точни и ясни изводи, ползвани в изследователската дейност. На тяхна база са формулирали целите на дисертацията. Според мен т. 1 е цел на дисертацията, а останалите бих ги формулирал като задачи за постигането на целта.

Използвани са разнообразни изследователски методи за охарактеризиране на получените наноконпозити. Използвани са физични методи като SEM, TEM, EDS, XPS, UV-Vis, XRD, които са съчетани с електрохимични изследвания – циклична и линейна волтаметрия, хроноволтаперометрия и електрохимична импедансна спектроскопия. Методите са добре подбрани за охарактеризиране на обектите за изследване. Сравнителният електрод е подбран в съответствие с използваните електролити. Всичко това показва, че освен задължителните курсове, е изпълнена обучителната част от програмата на докторанта.

Изследователската дейност е разделена в три части: получаване и изследване на дотирани Ti нанотръбички, получаване и изследване на Pt нанокатализатори както и получаване и изследване на активността на IrO_2/TiO_2 катализатор. Разработен е метод за получаване на титановата подложка,

дотирана с бор, азот и бор-азот. На база на резултатите от ползваните изследователски методи са установени местата на внедряване на дотиращите елементи. Обяснено е тяхното положително влияние при използването на нанокмозита като носител на катализатора. Оценено е и съотношението на Ti^{3+}/Ti^{4+} . Тълкуването на резултатите е сравнявано с тези, получени от други автори. Оценена е каталитичната и фотокаталитичната активност на тези композиции за разграждане на метил-оранж. Направени са точни изводи на база на получените резултати.

Разработен е интересен двустъпков метод за получаването на нанокатализатора $Pt(Cu)/TiO_2$. Изследванията на този катализатор показват, че отлагането на Pt не следва очакваното жертвено заместване на Cu тъй като количеството отложена Pt е много повече от тази на Cu в подложката, тоест отлагането на Pt протича и по друг допълнителен механизъм ясно отбелязан в изводите след тази част. Разисквано е и наличието на малко количество Cu_2O и механизма на неговото образуване. Електрохимичното и фотоелектрохимично поведение на катализатора $Pt(Cu)/TiO_2$ е сравнено с това на промишлен Pt катализатор. Установено е, че $Pt(Cu)/TiO_2$ показва 6 пъти по-висока собствена каталитична активност и приблизително еднаква специфична масова каталитична активност, в сравнение с комерсиалния катализатор Pt/C за реакцията на окисление на метанол. Установено е, че при ниски свръхпотенциали катализаторът $Pt(Cu)/TiO_2$ показва 50 % увеличение на активността във воден разтвор на метанол, при облъчване с UV светлина.

Разработен е метод за фотоотлагане на IrO_2 върху носител TiO_2 като са получени 4 катализатора IrO_2/TiO_2 , съдържащи различно количество Ir. Показано е, избрания метод за получаване на катализатора дава частици с приблизително еднакъв размер и равномерно разпределение върху носител. Физикохимично е охарактеризиран композитният каталитичен материал IrO_2/TiO_2 . Изследван е каталитичният ефект за OER като е сравнен с комерсиален катализатор. Показано е, че притежава сходна собствена каталитична активност с тази на комерсиалния катализатор IrO_2 . Установено е, че при облъчване с UV тя става дори по-висока като UV светлината има и положителен ефект върху стабилността на IrO_2/TiO_2 при продължителна работа по време на реакцията на отделяне на кислород.

Изводите към трите изследователски части в дисертацията точно и ясно отразяват получените резултати. Изброените приноси адекватно отразяват постиженията на дисертационния труд.

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 висок IF. Публикуваните работи имат общо 65 цитата. Изключително впечатляващи са 47-те цитата на една от публикациите. Това показва актуалността и стойността на проведените изследвания. Резултатите също така са докладвани на седем научни форума.

Към дисертацията имам следните забележки:

- При написването на текста, макар и рядко, са допуснати и грешки – запетаи, граматични и смислови. Например на стр. 65, р. 13 „катализатора“ трябва да е в пълен член; стр. 68, р. 4, под фиг. 29 – употребена е „диаграма“ – по-точният термин е „дифрактограма“; стр. 74, р. 6 под фиг. 35 – изписано е „(фиг. 34 с)“, а най-вероятно е фиг. 36 с.

- Стр. 66, четвърти извод – написано е „В допълнение...“. Според мен това е добър отделен извод, който не е „В допълнение“.

Въпроси:

- Стр. 60, последно изречение – написано е „... както и пикове на формиране и разтваряне на Pt оксид...“ Как това е доказателство за анодно разтваряне на Cu и Cu₂O?
- Стр. 61 – при продухване с N₂ на излишния CO не се ли маха и част от адсорбирания CO?
- Стр. 67, последен ред – „...утайката е изплакната с H₂O...“. Каква е водата – чешмяна, дестилирана или дейонизирана?
- Стр. 69, фиг. 30 – отместването само на някои пикове не се ли дължи на по-неподредената структура на съединението?

Заклучение

Независимо от дребните забележки, дисертацията е едно добре планирано и реализирано методично изследване на процесите на получаване и изследване на подложки от чист и дотиран с В, N TiO₂, Pt(Cu)/TiO₂ и IrO₂/TiO₂. Показано е, че тези нанокатализатори могат успешно да се използват за окисление на метанол и за OER съответно. Постигнатите резултати ми дават основание с увереност 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. Нина Николаева Димитрова.