

СТАНОВИЩЕ

от доц. д-р Геновева Атанасова

за дисертационен труд на тема "Получаване и характеризирание на нано-катализатори за електрокаталитични и фотокаталитични приложения", представен от Нина Николаева Димитрова за присъждане на образователната и научна степен „доктор“, направление 4.2 Химически науки, Електрохимия, вкл. химически източници на ток

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

Дисертационният труд на Нина Николаева Димитрова представя няколко относително самостоятелни и завършени, но взаимно допълващи се научни изследвания. Всички те включват синтез на наноматериали, охарактеризиране и конкретното им приложение в различни актуални екологични направления. Изследвани са следните материали:

- Титанови нанотръбички, дотирани с бор и азот (B,N-TNT), приложими като материал за фотоанод в електрохимична клетка за очистване на води чрез фотоелектрокаталитично окисление на органични замърсители.

- Нанокатализатори Pt(Cu)/TiO₂ с приложение като електрокатализатор за реакция на окисление на метанол в горивни и фото-горивни клетки.

- Нанокатализатори IrO₂/TiO₂ като ефективни фотоанооди с приложение за реакцията на отделяне на кислород в електролизьори.

За синтеза на различните обекти в настоящата дисертация са подбрани и използвани съответни химични и електрохимични методи, които са най-подходящи за получаването на материали с търсените свойства. За охарактеризиране на образците са използвани широка гама от методи за анализ, даващи необходимата информация за оптимизиране на използваните методи за синтез и за оценяване на ефективността на различните материали за конкретните приложения. Използвани са различни електронно-микроскопски методи (TEM и SEM с EDS) и спектроскопски техники (XPS, Дифузно-отражателната спектроскопия и XRD). За определяне на електрохимичното поведение и каталитичната активност на наноматериалите са използвани електрохимични методи за анализ: волтамперометрия, хроноамперометрия и електрохимична импедансна спектроскопия. Резултатите от анализите са коректно и задълбочено интерпретирани и е извлечена максимална информация от получените данни. Чрез съпоставяне на получената информация са направени изводи за протичащите процеси и влиянието на различни фактори върху тях.

Дисертационният труд е написан съгласно изискванията. Дисертацията съдържа 81 страници, 39 фиг. и 4 таблици. Цитирани са значителен брой литературни източници – 178. Написаният текст е точен, ясен и без излишно разводняване. Стилът е изчистен и приятен за четене.

В теоретичната част (20 страници) е направен задълбочен преглед и стегнато обобщение на литературните данни за научните изследвания по тематиката. Представени са принципите на фотокатализ и фотоелектрокатализ и принципите на действие на горивните клетки и електролизьорите. Обобщени са методите за получаване на чисти и дотирани наноструктурни материали от титаниев диоксид и областите им на приложение. Описани са различни наноматериали и използваните методи за синтезиране им. В тази част е добре аргументиран изборът на обектите за изследване и съответните експерименти. В края на теоретичната част са дефинирани ясно конкретните цели на дисертацията.

Във втората част (10 страници) от дисертационния труд са описани физичните принципи на използваните методи за охарактеризиране на образците и информацията, която се получава от конкретната методика.

Основната част от дисертацията включва 40 страници с експериментална част, резултати и обсъждане на конкретните научни изследвания. Описани са процедурите и експерименталните условия за синтеза на образците. Представени са получените данни от физикохимичното, електрохимичното и фотоелектрохимичното охарактеризиране. Направената интерпретация на получените резултати и включената дискусия е повече от достатъчна. Всяка отделна глава завършва с конкретни изводи, които обобщават получените резултати за различните изследвани системи и се явяват като естествен завършек на проведените изследвания.

Дисертацията завършва стандартно с обобщени изводи и приноси, които са ясно и кратко дефинирани.

2. Основни научни и научно-приложни приноси

Конкретните научни и научно приложни приноси са следните:

- Разработена е електрохимична технология за синтезирането на титанови нанотръбички, дотирани едновременно с бор и азот (B,N-TNT). Съчетано е традиционното анодиране на подложка от титан за получаване на нанотръбички, с последваща електрохимична обработка в електролит, съдържащ борна киселина и отгрев в N_2 атмосфера за кристализация на TiO_2 и дотиране с азот. Проведените тестове за фотоелектрокаталитично разграждане на тестово багрило метил оранж (MO) доказват, че получените образци от B,N-TNT проявяват по-добри фотоелектрохимични показатели в сравнение с недотирани или дотирани само с N катализатори при облъчване с UV и видима светлина.

- Синтезиран е нанокатализатор $Pt(Cu)/TiO_2$ чрез нискотемпературен метод на фоторедукция на Cu върху TiO_2 с последващо галванично заместване на Cu с Pt. Чрез различните методи за охарактеризиране на образците е изследван механизма на отлагане на Pt. Полученият катализатор $Pt(Cu)/TiO_2$ проявява по-висока собствена каталитична активност и приблизително еднаква специфична масова каталитична активност за реакцията на окисление на метанол спрямо търговски катализатор Pt/C. Изследвано е и каталитичното поведение на $Pt(Cu)/TiO_2$ при облъчване с UV светлина. Представени са изследвания доказващи, че комбинацията фотоотлагане - галванично заместване е по-ефективна от по-разпространеното химично отлагане - галванично заместване. Разработена е икономически ефективна процедура за синтез на $Pt(Cu)/TiO_2$ катализатори.

- Синтезиран е нанокатализатор IrO_2/TiO_2 , чрез директно фотоотлагане на IrO_2 върху TiO_2 , при който се осигурява хомогенно разпределение и висока дисперсност на наночастиците върху носителя. Представените изследвания показват, че по отношение на реакцията на отделяне на кислород, синтезираните катализатори имат съизмерима собствена каталитична активност с тази на търговски катализатор от чист IrO_2 . В допълнение, облъчването с UV светлина повишава каталитична активност и влияе положително върху стабилността на катализатора.

Като основен принос, мога да дефинирам, че са разработени успешни процедури за получаване на ефективни композитни електро- и фотоелектрокатализатори на основата на TiO_2 с намалено съдържание на благородни метали. Резултатите убедително показват, че целите на дисертацията са изпълнени успешно. Включените в дисертацията изследвания имат не само научна, но и научно-приложна стойност. Използването на толкова много експериментални техники за синтез и анализ, несъмнено е довело до създаването на един завършен научен кадър в лицето на Нина Димитрова.

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

Резултатите от изследванията са публикувани в 4 работи. В две от работите Нина Димитрова е първи автор, което е доказателство за личния принос на докторантката. Забелязани са забележителен брой цитати: 65. Резултатите са представени на 7 национални и международни научни форуми. Наукометричните параметри са много над изискуемите по закон.

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

Нямам критични бележки.

5. Заключение

Считам, че по актуалност, обем на експерименталните изследвания, приноси и наукометрични показатели, представеният дисертационен труд напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на ИФХ за приложението му.

Въз основа на това убедено препоръчвам на Научно жури на Института по Физикохимия –БАН да гласува за присъждане на образователната и научна степен “доктор” по направление 4.2 „Химични науки, (специалност: Електрохимия, вкл. химически източници на ток) на Нина Николаева Димитрова.

24.04.2023 г София

доц. д-р Геновева Ате