

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор”, Направление: 4.2. Химически науки, Научна специалност: „Физикохимия”

Научна организация: Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев” - БАН
Автор на дисертационния труд: инж. Василена Иванова Карабожикова, химик в ИФХ - БАН

Тема на дисертационния труд: “Отлагане на сребро в слоеве от поли (3,4-етилендиокситиофен) и електрокаталитични свойства на полимерните покрития за окисление на кафеена киселина”

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн. инж. (ИЕЕС-БАН), член на Научно жури, назначено със заповед № 63-РД-09/13.06.2019 г. на Директора на ИФХ-БАН.

1. Кратки биографични данни за кандидата. Василена Карабожикова е завършила висше образование в ХТМУ с бакалаварска степен през 2012 г. и магистърска специализация по „Инженерна химия” през 2013 г. От 2014 г. е редовен докторант по „Физикохимия” в ИФХ-БАН, а от 2017 г. е химик в същия институт, където работи и понастоящем. Нейната научна работа е в областта на физикохимия на проводими полимери. Съавтор е на 6 публикации в научни списания и е участвала с доклади и постерни съобщения в общо 12 научни форуми. Участвала е в разработването на 6 научни проекта. Била е на две краткосрочни специализации в научни институти в Германия и Румъния.

2. Актуалност на проблема. Установяването на електронна проводимост в някои полимерни системи със спрегнати връзки и специфична електронна конфигурация в полимерната верига в края на миналия век, създаде основа за една нова и динамично развиваща се интердисциплинарна област – електрохимия на електропроводимите полимери. Възможността да се контролира проводимостта на тези материали в широки граници чрез подходящо дотиране, и особено – разработването на композити на база проводима полимерна матрица с включени в нея метални частици, разкриват разнообразни възможности за тяхното приложение в електрониката, медицината, електрокатализа, електроанализа, соларни клетки, химични източници на ток и други области на техниката.

От електропроводимите полимери, значителен интерес през последните години предизвикват материалите на базата на поли (3,4-етилендиокситиофен) (РЕДОТ) поради възможностите за електрохимична полимеризация на тиофена и получаване на полимерния материал във вид на слой (покритие) върху проводящ носител, който може да бъде допълнително модифициран. Ето защо считам, че изследванията в настоящата дисертация, насочени към изучаване на електрохимичния синтез на слоеве от РЕДОТ и тяхното модифициране със сребърни частици с оглед получаване на каталитични материали, са напълно актуални и имат важно значение за електрохимията на проводимите полимери и електрокатализа. Всичко това класира настоящата дисертация в групата на полезни за науката в академичен и особено – в научно-приложен аспект трудове.

3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състоянието на проблема от докторантката. Дисертационният труд е едно добре планирано и много добре изпълнено, комплексно изследване в областта на електрохимията на един от най-

важните проводими полимери – поли (3,4-етилendioкситиофен) и по специално – върху образуването на слоеве от РЕДОТ чрез електрохимичната полимеризация, електрохимично и химично отлагане на сребърни частици в полимерния слой, оценка на ролята на дотиращите йони, използвани при синтеза на РЕДОТ (с хидрофилен и хидрофобен характер), върху отлагането на сребърни частици, както и оценка на възможностите за някои електроаналитични приложения на получените композитни слоеве метал-полимер. Бих желал да отбележа още тук, че изследванията засягат доста сложни в химично и електрохимично отношение композитни системи, но те са изпълнени на високо методично ниво и най-важното – насочени са към решаване, чрез фундаментални средства и подход, на важен научно-приложен проблем – създаване на ефективна катализаторна система за реакцията на електрохимично окисление на кафеена киселина – един естествен и широко разпространен природен антиоксидант.

Дисертационният труд е написан на 108 страници, илюстриран е общо с 35 графични зависимости и снимки и 1 таблица. Цитирани са 217 литературни източници. Материалът в дисертацията е оформен прецизно и технически много добре.

В обзорната част на дисертацията е направен кратък, но аналитичен преглед на електропроводими полимери. Основателно е отделено основно внимание на поли(3,4-етилendioкситиофен) (РЕДОТ) и на композиционни материали на негова основа, на методите за отлагане на метални частици в слоеве от РЕДОТ, както и на приложенията им. Разглежданият в тази част на дисертацията материал е разгледан сбито, но ясно, което показва, че докторантката е навлязла дълбоко в изследваната от нея област, запозната е много добре със специализираната литература и изследванията в тази област.

Успешно приложените експериментални електрохимични и физични методи, направеният аналитичен обзор на съвременното състояние на изследванията в областта проводимите полимери, както и обстойната дискусия и обосновани заключения от получените при работата експериментални резултати свидетелстват, че образователните цели на докторантурата са изпълнени успешно.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При изследванията по дисертацията са използвани широк арсенал от утвърдени и нови електрохимични методи: галваностатичен, потенциостатичен, потенциодинамичен, циклична волтаперометрия, диференциална импулсна волтаперометрия и др., както и физични методи: сканираща електронна микроскопия - за наблюдение на повърхността и разпределението на отложените сребърни частици. Особено удачно е използването на диференциалната импулсна волтаперометрия, защото тя дава възможност да се елиминира капацитивната компонента на тока и да се повиши чувствителността на измерването на тока. Избраните методи са не само съвременни, но и удачно съчетани, и според мене - правилно приложени, което е осигурило получаването на надеждни резултати.

Тук ще отбележа и някои *пропуски* и непълноти в представения дисертационен материал: **(а)** в дисертацията липсват мотиви за избора на потенциал от 0,38 V за електрохимична полимеризация (синтез) на слоеве от РЕДОТ с различни органични дотанти; **(б)** липсва информация за възпроизводимостта на различните измервани (или изчислявани) величини, като полимеризационен заряд – мярка за дебелината на получения полимерен слой, токови транзиенти при отлагане на сребро, количество отложено сребро при различни условия, концентрационни зависимости на тока на окисление на кафеена киселина, респ. на волтаперните криви при наличие на кафеена киселина в разтвора и др. **(в)** липсва и мотивация за приложимостта на теоретичния модел на Scharifker за тока на зародишобразуването при електрокристализацията на сребро върху слоеве от РЕДОТ. По мое мнение, този модел изисква хомогенна (или поне равномерно хетерогенна) в енергийно отношение електродна повърхност, т.е. зародишобразуването да започне на еднотипно активни места на повърхността на

електрода. А както е известно, повърхността на слоя от РЕДОТ се характеризира със сложно неподредена, силно поръозна и морфологично херогенна структура. Независимо от тези пропуски и непълноти, по мое мнение, дисертацията е структурирана и оформена много добре, написана е на много добър научен език, с ясно разграничаване на собствените от чужди резултати и тяхното прецизно цитиране.

5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаване на нови съществени факти и закономерности, получаване на потвърдителни данни, както и до получаване на нови материали и оценка на техни функционални свойства. Приемам научните приноси, формулирани на стр. 88 на дисертацията.

Основните научни приноси на дисертационния труд, по мое мнение, могат да се резюмират накратко както следва:

1) Получени са важни за практиката данни за влиянието на дотиращите йони с различна хидрофилност, използвани при синтеза на проводящия полимер - поли 3,4-етилендиокситиофен (РЕДОТ), върху свойствата на полимерните покрития, респ. върху процеса на електрокристализация на сребро и получаване на композиционни слоеве РЕДОТ-сребро.

2) Показано е, че химичното отлагане на сребърни частици в полимерната матрица от РЕДОТ, при използване на самия полимер като редуктор, дава възможност за получаване на по-високо дисперсна и хомогенна метална фаза в полимера в сравнение с електрохимичното отлагане на сребро.

3) Получени са данни за електрокаталитичните свойства на слоеве от РЕДОТ и на композиционни слоеве РЕДОТ-сребро за електрохимичното окисление на кафеена киселина, избрана като моделен анализ от класа на фенолните съединения. Показано е, че концентрационната зависимост на пиковете на тока на окисление на кафеената киселина може да се представи със зависимост от типа на изотермата на Langmuir, което дава възможност за определяне на анализа в широк концентрационен интервал.

Последният принос е от научно-приложен характер и демонстрира много добре възможностите за приложение на синтезираните полимерни слоеве и композиционни материали на базата на проводимия полимер РЕДОТ с вградени в тях сребърни частици в електроаналитичната практика.

6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. От предоставените ми материали мога да направя заключение, че представеният дисертационен труд е лично дело на хим. Василена Карабожикова, като изследванията са проведени в групата и под непосредственото ръководство на нейния научен ръководител проф. д-р Весела Цакова, където има натрупан значителен опит и е получено солидно национално и международно признание за научните постижения в областта на електропроводими полимери, и това е една допълнителна гаранция за високото качество на настоящия дисертационен труд.

7. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 5 публикации в научни списания с ИФ, в т. ч. 3 публикации в реномирани международни списания (*Electrochim. Acta* – 2 бр. и *Chem. Papers.*) и 2 работи в *Bulg. Chem. Commun.*. Части от дисертационния труд са докладвани на 4 международни научни форуми, проведени у нас и чужбина (Холандия и Литва) и 4 национални конференции и семинари. Така, че по наукометрични показатели, дисертацията **отговаря напълно на изискванията** за образователната и научна степен „доктор“ в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН - чл. 5 (4).

8. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Настоящата дисертация е поредната, много добра илюстрация за богатите възможности на електрохимията за създаване на нови материали с уникални и полезни функционални свойства. Основните изследвания по дисертацията имат фундаментален характер, но са насочени към решаване на научно-приложни проблеми пряко свързани с електрокатализа и електроанализа. Синтезираните слоеве от проводимия полимер РЕДОТ и получените композиционни слоеве от РЕДОТ с вградени в тях метални частици чрез химично отлагане на сребро са добра основа за технологични решения за получаване на електродни материали за някои електрохимични процеси. И независимо, че изследванията в дисертацията се отнасят до слоеве от РЕДОТ и тяхната електрокаталитична активност по отношение на електрохимично окисляване на кафеена киселина, то подходът за изследване и редица основни резултати могат да се приложат и за други проводими полимери и електрокатализ на други фенолни съединения.

9. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми свързани с тематиката на дисертационния труд, бих желал да препоръчам:

а) Да се продължат и разширят изследванията, особено във фундаментален аспект, върху получаване на композитни слоеве от проводими полимери с включени в тях различни каталитично активни метални частици с оглед разработването на нови електродни материали и оценка на възможностите за тяхното приложение като електроди в електрохимични източници на ток, електролизни процеси или за електроаналитични цели.

б) Да се потърсят възможности за публикуване на обзорна статия в международно научно списание, обобщаваща литературните данни и собствените изследвания в Групата на проф. В. Цакова по синтезиране на слоеве, получаване на композити метал-полимер на базата на поли (3,4-етилendiокситиофен) и тяхното приложение.

10. Преценка на автореферата. Авторефератът на дисертацията отразява напълно коректно основните резултати и постижения на дисертационния труд.

11. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво на изследванията, научни и научно-приложни приноси, както и публикации в научната литература отговаря и надхвърля изискванията в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН.

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за разширяване на познанията ни по получаване и приложение на електропроводими полимерни материали, както и много добрата подготовка на докторантката в областта на физикохимия и електрохимия, препоръчам на членовете на Научното жури при ИФХ-БАН да гласуват положително за присъждане на образователната и научна степен **“доктор”** (Направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Физикохимия”) на **Василена Иванова Карабожикова**.

София, 16.07.2019 г.

Рецензент:

/проф. д-р П. Ганчев/