

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на

инж. Силвия Веселинова Пехливанова

на тема **„Изследване свойствата на ултра-нанокристални диамантени
слоеве. Фотоелектрохимично приложение”**

за придобиване на образователната и научна степен **„доктор”**

по научна специалност 4.1. Физични науки

(Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Рецензент: доц. д-р инж. Йорданка Николова Трифонова,

катедра „Физика”, ХТМУ-София

1. Биографични данни за дисертантката.

Силвия Веселинова Пехливанова е родена на 29.02.1988 г.

През 2007 г. завършва средно образование в гимназия с преподаване на чужди езици „Проф. д-р Асен Златаров”, гр. Хасково. През 2011 г. Силвия Пехливанова придобива степен „бакалавър инженер-химик” в ХТМУ-София. Бакалавърската си дипломна работа разработва в университета „Ото фон Герике“, Магдебург, Германия. Степен „магистър инженер химик” Силвия Пехливанова придобива през 2012 г. отново в ХТМУ-София. Магистърската ѝ дипломна работа е разработена в Института за наноструктурни технологии и аналитика, университет Касел, Германия.

През февруари 2013 г. инж. Пехливанова започва работа в Института по електрохимия и енергийни системи към БАН-София като технолог-химик, а през декември същата година е назначена като асистент и като такъв работи до февруари 2016 г.

От 01.03.2013 г. инж. Пехливанова е зачислена като редовен докторант в катедра „Физика”, ХТМУ-София, по научна специалност 4.1. Физични науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя) със заповед № Р-ФХ-47/22.02.2013 г. на зам. ректора по „Научни дейности” на ХТМУ. Явила се е и е издържала отлично изпитите по научната специалност на докторантурата „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя” и по немски език. Дисертантката е отчислена с право на защита от 01.03.2016 г. със заповед № Р-ОХ-448/11.03.2016 г. на зам. ректора по „Научни дейности” на ХТМУ.

2. Общо представяне на дисертационния труд.

Дисертационният труд на инж. Силвия Пехливанова на тема „Изследване свойствата на ултра-нанокристални диамантени слоеве. Фотоелектрохимично приложение” е обсъден и приет за защита на заседание на разширен катедрен съвет на катедра „Физика”, състояло се на 28.03.2016 г.

В настоящата работа са изследвани свойствата на бор-дотирани нанокристални диамантени слоеве и тяхното фотоелектрично приложение, като са приложени уникалните свойства на диаманта в електрохимията, които са извън обсега на конвенционалните полупроводникови материали.

Дисертацията е написана на 138 страници и съдържа богат илюстративен материал – 87 фигури и 7 таблици, и е с много добро оформление. Тя съдържа: въведение, теоретична част, цел и задачи, експериментална част, изводи и научни приноси, списък на публикациите, включени в дисертационния труд, и на участията в научни форуми, и използваната литература, съдържаща 147 литературни източника.

Въведението е свързано с интереса към получените по изкуствен път диаманти и все по-широкото им практическо приложение в механиката, електрониката, химията и електрохимията.

В теоретичната част е направена характеристика на химичния елемент въглерод и на неговите алотропни форми: диамант, графит, графен и фулерени. Разгледани са електричните, оптичните, термичните и механични свойства на диаманта, и неговите приложения. Описани са методите за синтез на синтетични диаманти: при високо налягане и висока температура, и химическо отлагане на пари с термично и плазмено активиране на газовата смес, както и дотирането на диамантите. Разгледани са получаването, структурата и свойствата на диамантени тънки слоеве, и са описани методи за охарактеризиране на бор-дотирани диамантени слоеве с нанесен каталитичен слой от фталоцианин: рентгенова фотоелектронна, раманова, инфрачервена и оптична спектроскопия, циклична и стационарна волтамперометрия, както и приложение на тези слоеве за качествен и количествен анализ за определяне на нитрати. В тази връзка са разгледани и методи за пречистване на вода.

Целта и произтичащите от нея задачи са формулирани точно и отговарят на темата на дисертацията.

В експерименталната част е описано отлагането на бор-дотирани тънки нанокристални диамантени филми чрез метода на химическо отлагане на пари и

охарактеризирането им чрез сканираща електронна микроскопия. Описано е модифицирането на повърхността на слоевете: с ултравиолетова светлина, с кислородна и амонячна плазма, и охарактеризирането на слоевете след модифицирането им чрез измерване на контактни ъгли. Разгледано е изследването на използвания в настоящата работа манганов фталоцианин чрез инфрачервена и оптична спектроскопия, и отлагането му върху диамантените слоеве чрез потапяне и вакуумно-термично изпарение. Описано е охарактеризирането на диамантените слоеве с отложен върху тях каталитичен слой от фталоцианин чрез рентгенова фотоелектронна и раманова спектроскопия. Отделено е специално внимание на електрохимичните изследвания на подготвените като електроди диамантени слоеве за почистване на вода от нитрати. Описани са и са дискутирани резултатите от проведената циклична волтамперометрия на бор-дотирани диамантени слоеве и такива с отложен върху тях слой от фталоцианин без и при осветяване, който потенциодинамичен метод дава възможност да се определи лимитиращият етап на процеса на редукция на нитрати. Също така са представени и резултатите от проведените потенциостатични измервания на диамантените електроди. Направено е сравнение на работата на бор-дотирани диамантени електроди с нанесен фталоцианин чрез потапяне и чрез вакуумно-термично изпарение, за да се провери оказва ли начинът на нанасяне на използвания като катализатор фталоцианин върху редукцията на нитратите.

3. Характеристика на резултатите, представени в дисертацията.

Направената подробна дискусия на основните резултати в дисертацията показва, че изследванията имат научен и научно-приложен характер:

1. Чрез метода на химическо отлагане на пари се получават тънки нанокристални диамантени слоеве.
2. При получаване на диамантените слоеве sp^3 -хибридизацията на въглерода има доминираща роля, когато температурата на подложката е по-висока от 550°C .
3. За да се отложат успешно фоточувствителни молекули (манганов фталоцианин) върху диамантените слоеве е необходима модификация на повърхността на слоевете посредством кислородна и амонячна плазма, както и ултравиолетова модификация, водещи до хидрофилизация на повърхността.
4. Спектралният абсорбционен максимум на активния фталоцианинов слой в зависимост от централния метален атом лежи в областта 720-732nm.

5. Осъществено е успешно нанасяне на фталоцианин върху повърхността на диамантените слоеве посредством два различни метода – потапяне в разтвор на фталоцианин и вакуумно-термично изпарение, като получените електроди са електрохимично тествани и охарактеризирани.
6. Диамантените слоеве с отложен каталитичен слой от фталоцианин работят стабилно като електрод за почистване на вода от нитрати.
7. Каталитичната активност на фталоцианина силно зависи от осветяването му със светлина, като е намерена оптимална дължина на вълната 628nm.
8. Оптималният потенциал за работа на диамантените електроди като електроди за почистване на вода от нитрати е -0,8V.
9. Намерен е алгоритъм за плазмено третиране на диамантените слоеве с цел повишаване лиофилността на повърхността за имобилизация на фталоцианини.
10. За първи път е използван манганов фталоцианин като фотостимулиращ катализатор за почистване от нитрати.
11. Електрохимичното почистване е постигнато при значително ниски потенциали (-0,8V), като при тях степента на почистване от нитрати достига около 50%.

4. Оценка на изводите и научните приноси на дисертационния труд.

В дисертационния труд е отделено място за Изводи и Научни приноси, които са представени ясно и точно. Според мене главните приноси на дисертацията на инж. Пехливанова в обобщена форма могат да бъдат квалифицирани като:

1. Използване на нови методи:

- 1.1. Намерен е алгоритъм за модифициране на повърхността на диамантените слоеве с кислородна и амонячна плазма, с който се оптимизира закачането на фоточувствителни молекули (манганов фталоцианин, който за първи път е използван като фотостимулиращ катализатор за почистване от нитрати) на повърхността на диамантените слоеве. (приноси 1 и 2)
- 1.2. Приложени са два метода: на потапяне в разтвор и на вакуумно-термично изпарение, за нанасяне на манганов фталоцианин върху повърхността на диамантените слоеве. (извод 5)

1.3. С предложения електрод на базата на диамантени слоеве с отложен каталитичен слой от фталоцианин може да се очисти вода от нитрати. (извод 6)

2. Получаване на нови данни:

2.1. Определена е температура на подложката (550°C), над която sp^3 -хибридизацията на въглерода има доминираща роля при получаване на диамантените слоеве. (извод 2)

2.2. Спектралният абсорбционен максимум на активния фталоцианинов слой в зависимост от централния метален атом лежи в областта 720-732nm. (извод 4)

2.3. Намерена е оптимална дължина на вълната 628nm за максимална каталитична активност на мангановия фталоцианин. (извод 7)

2.4. Оптималният потенциал за работа на диамантените електроди като електроди за очистване на вода от нитрати е $-0,8\text{V}$, който е значително нисък, като при тях степента на очистване от нитрати достига около 50%. (извод 8, принос 3)

5. Мнение за публикациите, включени в дисертационния труд.

По темата на дисертацията инж. Пехливанова е представила 1 публикация в списание с импакт фактор, 1 публикация в специализирано научно издание и 6 постерни съобщения, които са представени у нас. Докторантката е водещ автор във всички, включени в дисертацията, материали. Имам преки впечатления от нейното отлично представяне на Международната конференция по оксидни и неоксидни материали за оптоелектрониката, проведена на Боровец през декември 2013 г.

6. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията.

При сравняване на автореферата и дисертационната работа установих много добро съответствие между представената в тях информация. Авторефератът съдържа: увод, цел и задачи, експериментална част, изводи, научни приноси и списък на публикациите, включени в дисертационния труд, и на участията в научни форуми В този смисъл той дава възможност в компактен вид да се оценят представените в дисертацията изследвания.

7. Критични бележки.

Дисертацията на инж. Пехливанова създаде у мене отлично впечатление като замисъл, теоретични знания по научната специалност, по която е дисертацията, представяне на резултатите, тяхната дискусия и убедителни изводи. При прочита на работата личи, че изследванията са проведени самостоятелно.

Имам известни забележки, които не влияят на цялостната ми положителна оценка на работата:

1. Не става ясно каква информация носи фиг. 73 на стр. 102.
2. Не става ясно как са определени стойностите на анодния и катодния ток от волтамограмите на фиг. 73-78 и 84, 85.
3. Не е посочена точността на измерването при цикличната волтамперометрия и потенциостатичните измервания.
4. По мое мнение голямо внимание е обърнато на описание на използваните методи за анализ.

8. Въпроси към дисертантката.

Към инж. Пехливанова имам следните въпроси:

1. В какъв режим са получени рамановите спектри на диамантените слоеве?
2. Защо електрохимичните изследвания на диамантените електроди са проведени във водни разтвори?

9. Лични впечатления за дисертантката.

Смятам, че изработването и защитата на дисертацията на инж. Пехливанова ще допринесат за бъдещата ѝ успешна професионална кариера.

10. Заключение.

Давам висока оценка на дисертацията на инж. Пехливанова на тема „Изследване свойствата на ултра-нанокристални диамантени слоеве. Фотоелектрохимично приложение” с научни ръководители проф. д-р инж. Пламен Петков и проф. д-р инж. Тамара Петкова. Работата отговаря напълно на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България, на Правилника за прилагането му, както и на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор”.

Въз основа на гореизложеното с убеденост предлагам на Научното жури да присъди на инж. Силвия Веселинова Пехливанова образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 4.1. Физични науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя).

13.06.2016 г.

София

Рецензент:.....

/доц. д-р инж. Й. Трифонова/