

## СТАНОВИЩЕ

върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор” по научната специалност 4.1 „Физични науки” (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

**Научна организация:** Химикотехнологичен и Металургичен университет, гр. София

**Автор на дисертационния труд:** инж. Силвия Веселинова Пехливанова, инженер в Сенсата Текнолъджис, България

**Тема на дисертационния труд:** “Изследване свойствата на ултра-нанокристални диамантени слоеве. Фотоелектрохимично приложение”

**Изготвил:** Ружа Георгиева Харизанова, доцент, д-р (ХТМУ-София)

**1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидатката.** Инж. Силвия Веселинова Пехливанова е родена в гр. Златоград през 1988г. Средното си образование завършва през 2007г. в гр. Хасково в гимназия с преподаване на чужди езици «Проф. д-р Асен Златаров» с профил немски език и втори език – английски. Завършва висше образование (ОКС степен “магистър”, квалификация “инженер-химик”) – през 2012 г. със специалност “Химично инженерство с преподаване на немски език” в ХТМУ. През 2013г. работи като технолог-химик, от 2014 до 2016г. – като асистент в секция “Твърди електролити”, Институт по Електрохимия и Енергийни Системи, Българска Академия на Науките. От м. март 2016г. е на работа като инженер-технолог в Сенсата Текнолъджис, гр. София. Между 2013 и 2016г. е зачислена като редовен докторант в катедра “Физика” на ХТМУ-София, научна специалност 4.1 „Физични науки”.

Научната област на инж. Пехливанова е синтез на тънки слоеве; изследване свойствата на тънки диамантени слоеве, дотирани с бор, като материал за електроди; изследване електрохимичното поведение на бор-дотиран диамантен електрод, имобилизиран с фоточувствителни молекули чрез циклична волтаперометрия; количествени методи за определяне на нитрати в разтвор.

Съавтор е на общо 2 научни публикации, от които 1 е в списание с импакт фактор (Bulg.Chem.Comm.), а втората – в сборник-доклади от международна конференция с редактор и ISBN, Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, NATO Science for Peace and Security. Има 6 участия в национални и международни конференции, а също и спечелен конкурс за едномесечна стипендия по програма РЧР “Наука и бизнес” на МОН за подпомагане на млади научни работници през 2014г.

**2. Актуалност на проблема, преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.** Диамантите притежават редица ценни свойства, които през последните десетилетия привличат вниманието на научната и инженерна общност. Тази алотропна форма на въглерода е широко използвана в механиката, електрониката и електро- и биохимията. Интересът към диаманта е породен от свойства като висока топлопроводимост, твърдост, голяма химична инертност и здравина. Естествените диаманти са рядко срещани и поради това много скъпи, като решение на този проблем е разработването на техники за синтезиране на изкуствени диаманти. Изкуствените диаманти са със сходни или често по-добри свойства от тези на естествените. Поради това считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд са актуални и безспорно са от интерес за физиката, електрохимията и технологията за почистване на води.

Рецензираната работа представлява добре планирано и комплексно експериментално изследване на възможностите за синтез при ниска температура и налягане на тънки бор-дотирани диамантени слоеве с отложено, след подходящо

модифициране на повърхността, фоточувствително покритие от манганов фталоцианин. Изследвани са структурата (СЕМ) и оптичните свойства (рентгенова-фотоелектронна, абсорбционна, ИЧ- и Раманова спектроскопия) на получените материали, а също и техните електрохимични отнасяния (циклична и статична волтамперометрия) с цел установяване пригодността на получените материали като част от системи за пречистване на вода от нитрати. Установено е, че получените слоеве са с подходящи характеристики и представляват неконвенционален полупроводников материал с перспективи в технологиите за фотоелектрохимично почистване на отпадъчни води.

Образователните цели на докторантурата безспорно са изпълнени много успешно, а представеният дисертационен труд характеризира Силвия Пехливанова като изграден и висококвалифициран млад специалист-експериментатор и научен работник, владеещ съвременни физични и електрохимични изследователски методи, с много добра теоретична подготовка по физика и технология на полупроводниковите материали. Дисертационният труд е написан на 138 страници., съдържа 87 фигури и илюстрации и 7 таблици, цитирани са общо 147 литературни източници като една трета от тях са от последните 10 години.

В теоретичната част на дисертацията е направен аналитичен преглед на данните в литературата за съществуващите методи за получаване на тънки диамантени и дотирани диамантени слоеве, обстойно са обсъдени предимствата и недостатъците на известните експериментални техники. Направен е целенасочен преглед на основните физични свойства на диамантите в зависимост от размера на кристалите и степента на дотиране. Дадена е пълна и изчерпателна характеристика на метал-органичния комплекс, манганов фталоцианин, използван за фоточувствяване на нанокристалните диамантени слоеве.

В експерименталната част е мотивиран изборът на метода на химическото отлагане от газова фаза за получаване на бор-дотирани тънки нанокристални диамантени слоеве и подробно е описана процедурата по получаването им. Синтезираните тънки филми са характеризирани преди и след модифицирането на повърхността с помощта на сканираща електронна микроскопия и са установени необходимите за приложението им добро качество и непрекъснатост на слоевете. За модифициране на повърхностните свойства на диамантените слоеве удачно е предложен и избран мангановият фталоцианин. Основна част от работата е посветена на обработката на повърхността на тънките слоеве преди отлагането на метал-органичния слой чрез нагряване, обработка с ултравиолетова светлина и третиране с кислородна и амонячна плазма – процедури, водещи до по-ефективно полевване на фталоцианина към повърхността, за което свидетелстват и проведените изследвания по определяне ъгъла на мокрене и промяната на повърхността от хидрофобна към хидрофилна в следствие на обработката. След като е подходящо мотивиран изборът на мангановия фталоцианин като фотоелектрохимичен катализатор в окислително-редукционни реакции, протичащи на графитени електроди, са описани неговите оптични свойства – области на поглъщане и пропускане и са характеризирани основните му фотохимични свойства. С цел получаване на покритие от фталоцианин върху диамантените бор-дотирани слоеве в работата са избрани два общодостъпни и сравнително лесни за използване, но ефективни метода - чрез потапяне и посредством вакуумно-термично изпарение. Процедурите по получаване на фталоцианиновите слоеве са описани детайлно и позволяват възпроизвеждане. Удачно са подбрани методите на рентгеновата фотоелектронна и Раманова спектроскопия и сканиращата електронна микроскопия за определяне на елементния състав и качеството на получените слоеве и покрития, съответно. С цел определяне пригодността на получените модифицирани слоеве за почистване на вода от нитратни замърсявания са проведени измервания с метода на цикличната и статична волтамперометрия и е предложена и потвърдена схемата на

извличане на нитратите от водния разтвор и тяхната редукция до амоняк и азот. С оглед желаните крайни продукти от пречистването, със синтезираните модифицирани диамантени слоеве са проведени електрохимични тестове с използване на триелектродна клетка с двата вида имобилизирани фталоцианинови комплекси и е установено, че макар желаната по-висока ефективност на извличане на нитратите от водата да се наблюдава за вакуумно-термично изпарения фталоцианин (около 60%), то неговата ефективност при превръщането на нитратите до желаните крайни продукти – азот и амоняк е значително по-ниска спрямо тази на отложения чрез потапяне фталоцианин, съответно 5% и 16% превръщане. Изказано е предположение и еднозначно е потвърдено от направените електрохимични измервания, че осветените модифицирани с фталоцианин диамантени бор-дотирани електроди имат по-висока ефективност от неосветените.

В заключение, мога да заявя, че разгледаният в дисертацията материал е много добре систематизиран и е представен кратко и ясно. Свършена е огромна по обем експериментална работа. Основните резултати и заключения от изследванията са обобщени в изводите на дисертацията и в научните приноси, които са с фундаментално-приложен характер.

**3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.** Считам, че представеният автореферат отразява напълно и коректно в кратка форма основните резултати и изводи от проведеното и описано в дисертацията научно изследване.

**4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.** Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаването и характеризирането на фотоелектрохимичните свойства на нови тънкослойни материали от бор-дотирани диамант с фталоцианиново покритие за очистване на вода от нитрати и могат да се обобщят както следва:

4.1. Успешно е използван методът на химическо отлагане от газова фаза (Hot Filament CVD) и е показано, че той е подходящ за отлагане на тънки нанокристални диамантени слоеве и че за температури на подложката над 550°C  $sp^3$ - хибридизацията на въглерода е доминираща.

4.2. Направено е заключение, че за отлагане на фоточувствителни молекули (манганов фталоцианин) върху получените диамантени слоеве е необходима модификация на повърхността им посредством нагряване, а след това и с кислородна и амонячна плазма, както и ултравиолетова модификация, което осигурява хидрофилизация на повърхността.

4.3. Изследвани са оптичните характеристики на мангановия фталоцианин и е потвърдено, че централният максимум на поглъщане зависи от металния йон и в случая е в областта 720 - 732 nm.

4.4. Показано е, че фталоцианинът може успешно да се нанася върху повърхността на диамантените слоеве с използване на два различни метода – потапяне в разтвор на фталоцианин и вакуумно-термично изпарение.

4.5. Получените електроди от модифицирани диамантени слоеве с отложен каталитичен слой от фталоцианин работят стабилно като електрод за очистване на вода от нитрати и техните каталитични активности силно зависят от осветяването на фталоцианина със светлина, чиято оптимална дължина на вълната е определена като 628 nm.

4.6. Намерен е оптималният потенциал за работа на диамантените слоеве като електроди за очистване на вода от нитрати и той е – 0,8 V, а също е постигната ефективност на очистване на водата от нитрати, близка до 50%.

**5. Мнение за публикациите на дисертантката по темата на дисертационния труд.**

Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 2 публикации в реномирани издания, които са включени в представените документи: 1 в сборник с

доклади на международна конференция с редактор и ISBN (Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, 39, Springer Verlag, (2015) и 1, приета в списания с ИФ (Bulgarian Chemical Communications). Части от дисертационния труд са докладвани на 6 международни и национални научни конференции.

Това ми дава право да заявя, че по всички наукометрични показатели представената ми за рецензиране дисертация напълно отговаря на изискванията в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, чл. 11, ал.4.

**6. Критични бележки, коментари и препоръки за бъдещи изследвания.** Към дисертантката имам някои общи забележки, които не намаляват стойността на нейната работа, като например: на стр. 84, Таблица 4 – не е указана мерната единица за намерените елементи; фиг. 63, стр. 93 – не е обяснено какво показват стойностите на лявата и дясна ординатна ос. Използвани са някои неточни като терминология изрази – вместо общоприетото “допанти” неколккратно е употребено “допинг елементи”.

Бих искала инж. Пехливанова да отговори по време на дискусиата на дисертацията на следните въпроси:

6.1 Правени ли са измервания на електропроводимостта на бор-дотирани диамантени слоеве и какви са резултатите?

6.2 Има ли хипотеза как да се намали количеството на получаваните нитрити в процеса на фотоелектрохимично превръщане на нитратите при получените чрез вакуумно-термично изпарение слоеве, защото те очевидно имат по-добри показатели като степен на извличане на нитрати от водата?

**7. Лични впечатления за дисертантката.** Предоставените материали и личните ми впечатления от докторантката ми дават право да смятам, че представеният дисертационен труд е лично дело на инж. Силвия Пехливанова, макар изследванията да са проведени под съвместното ръководство на проф. д-р инж. Тамара Петкова (ИЕЕС-БАН) и проф. д-р инж. Пламен Петков (катедра “Физика” при ХТМУ), които имат натрупан значителен опит, международна известност и си сътрудничат в областта на физиката и технологията на тънкослойните полупроводникови материали с редица водещи български и световни изследователски групи.

#### **8. Заключение.**

В заключение с увереност мога да заявя, че представената ми за рецензиране дисертация на инж. Силвия Веселинова Пехливанова изцяло отговаря по обем, научно съдържание, приноси и брой на публикациите на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

На база на казаното до тук и като взема пред вид научните и научно приложни приноси на дисертационния труд, значимостта на получените резултати за развитието на физиката, електрохимията и технологията на тънкослойните полупроводникови материали за почистване на води и важността на направените в работата изводи за практическата полза от получените материали, препоръчвам с увереност на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на ОНС “доктор” по научната специалност 4.1 “Физични науки” (“Електрични, оптични и магнитни свойства на кондензираната материя”) на инж. Силвия Веселинова Пехливанова.

София, 01.06.2016г.

Изготвил становището:

  
/доц. д-р Ружа Харизанова/