

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Христо Господинов Колев, Институт по катализ, БАН

Върху дисертационен труд за придобиване на образователната научна степен “доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, специалност 01.05.18 „Химия на твърдото тяло“.

Докторант: ас. Мария Георгиева Шипочка

Тема на дисертационен труд: “Тънкослойни фотокатализатори на основата на ZnO и TiO₂ за разграждане на текстилни багрила“

Научни консултанти: доц. д-р Ирина Стамболова и доц. д-р Владимир Блъсков

Научен консултант: проф. д-р Пламен Стефанов

Основание за представяне на рецензията: участие в състава на научното жури по защита на дисертационния труд, съгласно протокол от заседание на Колоквиума по обща и неорганична химия № 8/2017 г. и Заповед № РД.09.69/30.05.2017г.

1. Общи данни за докторанта

Докторантът се е обучавал по докторска програма в самостоятелна форма на обучение към Институт по обща и неорганична химия - БАН, професионално направление 4.2. Химически науки, специалност 01.05.18

„Химия на твърдото тяло“, съгласно Заповед № РД.09.80/24.07.2014 на Директора на ИОНХ.

Образованието си, докторантът ас. М. Шипочка е завършила успешно в СУ „Св. Кл. Охридски“, специалност „инженерна физика“, специализация „измервателна електроника“, като през 2004 година е получил степента магистър по Физика. От 2004 до 2008 работи като физик, а след това и като асистент в ИОНХ – БАН с област на професионални интереси Рентгенова фотоелектронна спектроскопия на тънки филми и фотокатализа.

Данни за научно изследователската работа на докторанта: Автор и съавтор на шест научни публикации в реферирани списания по темата на дисертационния труд, като една в от тях е първи автор. Върху представени публикации са забелязани 40 цитирания. Резултатите от дисертационния труд са представени на седем доклада на международни и национални научни конференции.

Индивидуалният план на докторанта е изпълнен в срок и в необходимия обем и той е отчислена успешно, с право на защита, през м. юли, 2016 година, съгласно Заповед № РД.09.56.

2. Данни за представения дисертационен труд

Дисертационният труд се състои от увод, четири глави, изводи, приноси и списък с цитираната литература. Съдържа 120 страници, като основното съдържание е поместено в 107 страници, 85 фигури и 9 таблици. Списъкът на цитираната литература включва 211 заглавия.

Целта на дисертационния труд е получаване на тънки слоеве от ZnO и TiO₂ чрез метода спрей пиролиза, притежаващи висока фотокаталитична активност за разграждане на използвани в индустрията токсични и

канцерогенни багрила, под въздействие на ултравиолетова или видима светлина. Фотокатализата е един от ефективните и евтини методи за пречистване на замърсени води от вредни органични съединения във вода и въздух под действие на видима или ултравиолетова светлина. Фотокатализаторите използват енергията на светлината и разграждат замърсителите. В последните години слоевете от ZnO и TiO₂ се изучават активно за фотокаталитично разлагане на багрила поради техните предимства: висока фотокаталитична активност, висока способност за окисление, ниска разтворимост във вода и ниска цена.

Последното прави актуална темата на дисертационния труд „Тънкослойни фотокатализатори на основата на ZnO и TiO₂ за разграждане на текстилни багрила”.

Постигането на целта се осъществява както следва:

- Получаване на фотокаталитично активни слоеве от ZnO и TiO₂ чрез метода на спрей пиролиза.
- Установяване влиянието на условията на отлагане на слоевете: вида на прекурсора, вида и количеството на въведените полимери в изходния разтвор и термичната обработка върху морфологията и фазовия състав на получените катализатори и връзката им с фотокаталитичната активност.
- Изследване на химичното състояние и състав на повърхността на получените тънки слоеве преди и след фотокаталитичните тестове чрез прилагане на РФС анализ.
- Определяне на активността на получените тънки слоеве за фотокаталитично разграждане на текстилни багрила под въздействие на ултравиолетова или видима светлина.

- Получаване и изследване на системата ZnO-TiO₂ и определяне на фотокаталитичната ѝ ефективност.
- Изследване влиянието на различни параметри на фотокатализата: рН на разтвора, концентрация на багрилото, вид на подложката, количество на нанесения катализатор върху скоростта на фотокаталитичното разграждане на багрилата.

Структура на дисертацията:

Настоящата дисертация е структурирана в увод, четири глави, изводи и приноси.

В *Първа глава* е представена целта на дисертационния труд и последователността от задачи, които трябва да се изпълнят за постигането на тази цел.

Втора глава е озаглавена “Литературен обзор“. В нея, последователно и систематично са описани: Процеса на хетерогенна фотокатализа; Фотокатализа на основата на ZnO и TiO₂; Параметрите, които трябва да се следят по време на фотокаталитичния процес; Багрилата, избрани за тестване на фотокатализаторите; Проучена е научната литература за свойствата и факторите влияещи върху фотокаталитичната активност на филми от ZnO и TiO₂, както и за смесени оксиди от ZnO и TiO₂.

Трета глава е озаглавена “Експериментална част“. В нея, прилежно са описани изходните разтвори, от които се получават образците, видовете използвани в дисертационния труд подложки, както и технологията за получаване и необходимата апаратура за физикохимично изследване на слоевете и фотокаталитичните тестове.

В *Четвърта глава*, систематично са представени резултатите от проведените експерименти и е направена задълбочена дискусия.

Дисертационният труд завършва с „Изводи“ и „Приноси“.

Приноси на дисертационния труд:

В хода на изследването са постигнати следните научни и научно-приложни резултати:

- Чрез спрей пиролиза на оригинални разтвори съдържащи полимери са получени тънки слоеве от ZnO с висока фотокаталитична активност.
- Формирането на примесно ниво в забранената зона на TiO₂ поражда пик в спектъра на валентната зона на хлора, за филмите получени от TiCl₄.
- Установено е за първи път, че добавката на TiO₂ в слоеве от ZnO, получени със спрей пиролиза, повишава фотокаталитичната им ефективност.
- Получените фотокатализатори от ZnO, TiO₂ и системата ZnO - TiO₂ са приложени за ефективно разлагане на реални багрила (малахитово зелено (MG) и реактивно черно (RB5)), широкоизползвани в текстилната и хартиената промишленост.

Критични бележки:

1. По мое мнение Глава 1 „Цел на дисертационния труд“ трябва да се постави след литературния обзор, по този начин има логическа последователност за определяне на целите и задачите на дисертационния труд.
2. Използвани са множество съкращения (например: видове багрила, експериментални техники и др.) в дисертационния труд и въпреки, че има описание какво означава всяко едно от тях преди използването му бих препоръчал да се направи списък със

съкращенията. По мое мнение, това ще улесни четенето на дисертацията.

3. Изчислените стойности на концентрациите на елементите на повърхността, с помощта на РФС, са дадени със значещи цифри след десетична запетая, което не възможно предвид точността на РФС.
4. Препоръчително е да се използват интернет източници в библиографската справка само в краен случай, такъв не е случаят с Дифузно-отражателната спектроскопия, цитат 152. По-добре е да се използва цитат от книга или статия.

Автореферат

Авторефератът е разработен според изискванията. Представя синтезирано и обобщено цялостния дисертационен труд. Очертана е актуалността на проблема. Представени са целите и задачите, както и методите на изследването. В автореферата е отразена най-важната част от информацията, получена в дисертационния труд.

3. Заключение

Проведено е съвременно, задълбочено и систематично изследване за получаване на тънки слоеве от ZnO и TiO₂ и системата ZnO-TiO₂ чрез метода спрей пиролиза. Приложено е необходимото за целите на дисертационния труд физикохимично охарактеризиране на получените образци. След провеждане на фотокаталитични тестове е установено, че филмите притежават висока фотокаталитична активност за разграждане на използвани в индустрията токсични и канцерогенни багрила, под въздействие на ултравиолетова или видима светлина. Дисертационният труд има няколко значими приноса и е написан на добър професионален

език. Анализите са задълбочени и логични. Резултатите от научния труд са представени на редица международни и национални научни конференции, както и са публикувани в реферирани и реномирани международни списания. Направените забележки по дисертацията не намаляват стойността на представените резултати в дисертационния труд. Всичко това ми дава основание, убедено да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИОНХ – БАН, да присъдят на ас. Мария Георгиева Шипочка образователната и научна степен „доктор” професионално направление 4.2. Химически науки, специалност 01.05.18 „Химия на твърдото тяло“.

гр. София

Подпис:

25.08.2017 г.

/доц. д-р Христо Колев/

Въпроси:

1. Тъй като в литературния обзор е представена информация за подобни образци, получени по различни методи от спрей-пиролиза, може ли да се направи съпоставка/сравнение на каталитичната активност на тези образци с изследваните в дисертационния труд?
2. Един по-конкретен въпрос, свързан с начина на провеждане и следене на РФС експеримента: Възможно ли е разликите в свързващите енергии за един и същи пик да е апаратурен ефект или локално зареждане на частици от повърхността на образца? Например за спектъра на Zn2p на фиг. 78.