



Информация за изпълнение на етап на проект

Наименование на конкурса:
Конкурс за научни изследвания – 2017 г.
Основна научна област:
Химически науки
№ на договор:
ДН19-3
Начална и крайна дата на проекта:
10.12.2017 – 10.12. 2020
Заглавие на проекта:
Моделиране, оптимизация и модификация на нанопорьозни анодни оксидни филми като катализатори за фотоелектролиза на вода
Базова организация:
Химикотехнологичен и металургичен университет
Партньорски организации:
Институт по електрохимия и енергийни системи - БАН
Ръководител на научния колектив (академична длъжност, научна степен, име):
Професор, доктор на химическите науки Мартин Славчев Божинов
Общ размер на отпуснатото финансиране за първи етап:
60 000 лв.
Интернет страница на проекта (ако има такава):
Научни публикации по проекта:
I. Betova, M. Vojinov, V. Karastoyanov, M. Stancheva, Effect of potential on adsorption and dissociation of water on titanium assessed by density functional theory calculations, Journal of Molecular Modeling, 2019 (изпратена за печат)
I. Betova, M. Vojinov, V. Karastoyanov, Modelling barrier film growth and nanopore initiation on valve metals based on EIS, XPS and photocurrent data, Electrochim. Acta (брой, посветен на 11ти Межд. Симпозиум по Електрохимична импедансна спектроскопия, подготвена за печат)



Описание на очакваните резултати по проекта (до 1 стр. в рамките на полето по-долу):

Цел на настоящия проект е детерминистичното моделиране на процесите на формиране на нанопорьозни оксиди на вентилни метали чрез анодно окисление и модификацията им с наночастици на преходни метални оксиди за получаване на водород чрез фотоелектролиза на вода.

В резултат от изпълнението на проекта се очакват да бъдат постигнати следните резултати:

1. Количествена информация за реактивоспособността на различните кристалографски равнини на Ti по отношение на адсорбцията на водни молекули в зависимост от приложния потенциал, енергията на молекулярната и дисоциативна адсорбция за системата TiO_2/H_2O определена в зависимост от позицията на водната молекула върху повърхността на оксида.
2. Оценка на енергиите на взаимодействие, скоростните константи и транспортни коефициенти, които характеризират процесите на растеж на оксида, разтваряне и зараждане на порите на границата оксид/електролит. Количествен детерминистичен модел на иницирирането и нарастването на нанопорьозни и нанотубуларни структури на оксиди на вентилни метали от ново поколение.
3. Разработване на програми и методики за количествено изследване на нанопорьозни анодни оксидни филми и изготвен сравнителен анализ чрез създадените програми и методики между получените резултати от изпитванията на този тип фото-каталитични материали, опитна постановка за провеждане на измервания в нормални и екстремни условия и количествен ред на значимост на ключовите параметри на процеса на получаване и модификация на нанопорьозни оксидни филми.
4. Оптимизиране на условията на получаване на нанопорьозни и нанотубуларни оксидни структури като матрици и активни материали за моделни нанопорьозни оксиди с максимален квантов добив във видимата и близката ултравиолетова област на слънчевия спектър.
5. Оптимизиране на условията на модификация на нанопорьозни и нанотубуларни структури от титанов и волфрамов оксиди като моделни нанопорьозни оксиди с максимален квантов добив във видимата и близката ултравиолетова област на слънчевия спектър, както и оптимална стабилност и дълготрайност на изходните параметри по отношение на получаване на водород чрез фотоелектролиза на водни разтвори.



Членове на научния колектив

<i>Организации/участници¹</i>	<i>Бележка²</i>
<i>Базова организация:</i>	
Химикотехнологичен и металургичен университет	
<i>Ръководител на научния колектив</i>	
Професор, доктор на химическите науки Мартин Славчев Божинов	
<i>Участници:</i>	
Главен асистент, доктор Мина Йорданова Станчева Главен асистент, доктор Васил Иванов Карастоянов	МУ
<i>Партньорска организация:</i>	
Институт по електрохимия и енергийни системи - БАН	
<i>Участници:</i>	
Професор, доктор на химическите науки Евелина Павлова Славчева Доцент, доктор Ива Георгиева Бетова Асистент, доктор Елица Станиславова Петкучева Технолог Денис Станиславов Паскалев	ПД МУ

¹ Отбележете академичната длъжност, научната степен, име и фамилия на всеки участник като включите и участниците, които са работили по проекта не през целия период за изпълнение на проекта

² Отбележете дали участникът в колектива е млад учен (МУ), постдокторант (ПД), докторанти (ДО) или студенти (СТ), или учен от чужбина (УЧ).



Постигнати резултати от изпълнението на проекта и кратък анализ на тяхната приложимост (до 1 стр. в рамките на полето по-долу)

1. Получена е количествена информация за реактивоспособността на различните кристалографски равнини на Ti по отношение на адсорбция на вода, като е характеризиран ефектът на приложения потенциал върху адсорбцията. Установено е, че в целия изследван интервал от потенциали, включващи потенциала на нулев товар, върху повърхността на титана се наблюдава дисоциативна адсорбция на водни молекули. Върху повърхността на титана не протича дисоциация на водата с формиране на H_{ad} и OH^- . Налице е постепенно окисление на повърхностния слой от титанови атоми вследствие на последователна адсорбция на OH_{ad} и O_{ad} , като изменението на свободната енергия на адсорбция на тези частици е значително по-висока в сравнение с изчислената за други метали.
2. Характеризирана адсорбцията на вода и флуориден йон върху системата TiO_2 (001) (тънък слой) / $Ti(0001)$, която симулира ситуацията при началните етапи на анодно окисление на титан и разтваряне на метал през формиращия се оксид. Установени са преференциалните ориентации на адсорбатите и е количествено моделирана конкурентната им адсорбция върху субстрата. Направено е обосновано предположение за химичната природа на адсорбата, близка до флуоридния комплекс TiF_6^{2-} . Енергиите на адсорбция на флуоридни йони върху кислородни йони на решетката е също енергетично изгодна, което означава, че флуоридните йони вземат участие както в реакцията на растеж на слоя, така и в разтварянето на титан от метала през оксида.
3. Определени са енергиите на взаимодействие, скоростните константи и транспортни коефициенти, които характеризират процесите на растеж на оксид, разтваряне и зараждане на порите на границата оксид/електролит. Доразработен, разширен и параметризиран е количественият детерминистичен модел на растежа на оксидни филми върху вентилни метали (Ti, Mo, Al) и разтварянето на метал през тях като основни процеси при иницирането и нарастването на нанопорьозни и нанотубуларни структури на оксиди на вентилни метали от ново поколение.
4. Разработени са методики за фотоелектрохимични и електрохимични измервания с цел *in-situ* проследяване на различните стадии на процеса на формиране на оксидни филми с фотокаталитични свойства чрез анодно окисление на титан. Те са допълнени с методика за *ex-situ* характеризирание на оксидните филми чрез снемане на XPS спектри на повърхността на оксидите и профили в дълбочина. Установен е количественият ред на значимост на ключовите параметри на процеса на получаване на оксидни филми – приложен потенциал, концентрация на флуоридни йони в електролита и време на окисление. Резултатите са в процес на приложение за разширено калибриране и валидиране на детерминистичния модел чрез количествена оценка на процесите на повърхностна и обемна рекомбинация на точкови дефекти в оксида при неговия растеж и разтваряне.