

## РЕЦЕНЗИЯ

### върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен “доктор”

**Научна организация:** Софийски университет „Св. Климент Охридски”

**Автор на дисертационния труд:** ЗЛАТИНА ЛЮБОМИРОВА ЗЛАТАНОВА - ИВАНОВА, редовен докторант към катедра „Приложна неорганична химия” при Факултета по химия и фармация на СУ “Св. Климент Охридски”, професионално направление 4.2 „Химически науки (Химия на твърдото тяло)”

**Тема на дисертационния труд:** “Получаване, микроструктура и свойства на хидриране на магнезиеви нанокompозити за водородно съхранение”

**Рецензент:** РАЙЧО ГЕОРГИЕВ РАЙЧЕВ, професор, дхн, инж. ( ИЕЕС - БАН), член на Научно жури при Факултета по химия и фармация на СУ “Св. Климент Охридски” (назначено със Заповед # РД 38-132/05.02.2013 г на Ректора на СУ)

**1. Актуалност на проблема.** Изчерпването на класическите енергийни ресурси и особено екологичните проблеми свързани с използването на базирани на въглерод естествени горива, определят важна роля на водородната енергетика за развитието на съвременната цивилизация. И от тук – растящият интерес към производството, съхранението и използването на водорода като екологосъобразен и неизчерпаем източник на енергия. Металните хидриди се оказват едно от най-удобните средства за безопасно и обратимо съхранение на водород при ниски налягания и висока плътност. От друга страна, през последните 15-20 години, металните хидриди намериха много важно и перспективно приложение в химичните източници на енергия чрез създаването на Ni-MeH батерии като екологосъобразна алтернатива на получените много широко разпространение в практиката Ni-Cd батерии.

Известни са немалък брой интерметални съединения, които абсорбират обратимо големи количества водород, а електродни материали, главно на основата различни варианти на многокомпонентната система  $AB_5$  (произлизаща от интерметалното съединение  $LaNi_5$ ), както и на системите  $AB_2$  и  $AB$  са намерили вече успешно приложение в комерсиализирани Ni-MeH батерии. В тази връзка, разработването на нови метал хидридни материали или модифицирането на състава и структурата на известни такива с цел подобряване на абсорбируемостта на водорода, а така също на тяхната химическа и механическа устойчивост, е важна задача както във фундаментален, така и в научно-приложен аспект.

Ето защо считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд, насочени към получаване на нанокompозити на Mg основа (считани като перспективни материали за съхранение на водород поради високия им абсорбционен капацитет и относително ниска цена), тяхното физикохимично характеризирание и оценка на абсорбционно-десорбционните им свойства по отношение на водорода, са актуални и представляват безспорен интерес за материалознанието и водородната енергетика. Нещо повече, дисертацията е разработена под ръководството и в групата на проф. Т. Спасов, където има натрупан значителен опит със солидно международно признание в областта на синтеза и характеризирание на наноструктурирани материали за съхранение на водород, което е допълнителна гаранция за актуалността, и особено – за качествата на този дисертационен труд.

**2. Обща характеристика на дисертационния труд и познаване на състоянието на проблема от докторанта.** Дисертационният труд е едно комплексно и значително по обем експериментално изследване върху върху механохимично синтезиране на два типа нанокompозити на Mg основа – Mg-C и  $Mg_2Ni-AB$  сплави (TiFe

и TiNi), охарактеризиране на техния фазов състав, микроструктура, морфология и термично поведение, и оценка на техните водород-сорбционни свойства при електрохимично наводородяване и главно – при наводородяване от газова фаза. Още тук бих желал да отбележа, че тези изследвания засягат доста сложни във физикохимично и структурно отношение композитни системи, поради което докторантката е трябвало да преодолее доста експериментални трудности и да приложи широк набор от съвременни физични методи и техники за охарактеризиране на получаваните материали. Такова едно съчетание на проблеми обаче е създало и много добра основа за получаване както на интересни в академично отношение, така и на полезни за практиката резултати, и особено – за постигане на образователните цели на докторантурата.

Във втората и трета глави на дисертацията, след уводната глава, е направен преглед на данните в литературата по методите за съхранение на водорода и на свойствата на магнезия и неговите сплави като водород-сорбиращи материали. Отделено е място и на кинетиката и механизма на наводородяване на метални сплави. Разглежданият материал в тези обзорни глави е систематизиран добре и е изложен сбито и ясно, което показва, че докторантката е навлязла добре в изследваната от нея област и е запозната със специализираната литература в областта. За съжаление, в частта за магнезиевите сплави липсва обобщено и аналитично заключение за състоянието на проблема, на базата на което да се формулират и задачите на дисертационния труд.

**3. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала.** При изследванията по дисертацията са използвани комплекс от физични и електрохимични методи и техники: механохимично смилане в планетарна топкова мелница за получаване на нанокompозитни материали, рентгеноструктурен анализ – за определяне на фазовия състав и микроструктурата на изследваните нанокompозити, сканираща електронна спектроскопия – за изследване на морфологията на сплавите, апаратура на Сивърт за изследване на наводородяването от газова фаза, диференциална сканираща калориметрия (DSC) – за изследване на водород-сорбционните свойства на композитите, галваностатичен метод – за електрохимично наводородяване на материалите и др. Избраните методи са не само съвременни, но и правилно приложени за решаване на задачите на дисертационния труд, поради което достоверността на експерименталния материал не буди съмнение.

Тук бих желал обаче да отбележа и някои пропуски в представения дисертационен материал: **(а)** Докторантката не е дала информация каква статистическа обработка на данните от различните измервания е правена и каква е възпроизводимостта на измерваните или определяни величини (напр. размер на кристалитите, стойности на енталпията на разлагане и хидриране и т.н.); **(б)** Липсва информация как е избрано времето на механично смилане за получаване на различните композитни материали; **(в)** Липсва и мотивация как са подбрани съотношенията на изходните компонентите на получаваните композити – Mg/C и Mg<sub>2</sub>Ni/сплави TiFe (TiNi); **(г)** Не е достатъчно ясно как са подбрани наляганията на водорода и режима на нагриване и охлаждане при изследванията по метода на диференциално сканиращата калориметрия (т.е. условията на получаването на DSC – кривите) при различните нанокompозити и др.

Дисертацията е оформена структурно и технически много добре, макар че някои технически грешки биха могли да се избягнат, като тези, напр. на стр. 92, 104, 106 и др.

**4. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд.** Приносите на дисертационния труд се отнасят до синтезиране на нови и модифициране на известни материали, тяхното физикохимично характеризирание, както и до получаване на нови факти за сорбционно/десорбционните отнасяния на новосинтезираните материали.

Приемам по принцип изводите, които са дадени в дисертацията (стр.106-107). По мое мнение, **основните научни приноси** могат да се резюмират накратко:

1) По метода на механично смилане са синтезирани наноструктурирани композити Mg-C с различни въглеродни материали – аморфен въглерод (AC), нанодиаменти (ND) и “carbon black” (CB), и са получени данни за тяхната микроструктура, морфология, фазов състав и водород-сорбционни отнашения при наводородяване от газова фаза, както и при електрохимично наводородяване, като:

- Внимание заслужава експериментално установения факт, че най-малки размери на частиците (1-10  $\mu\text{m}$ ) и на кристалитите (15-30 nm) се получават при композитите Mg-CB синтезирани чрез продължително „смилане на сухо” в планетарна мелница;

- Установено е, че Mg-C нанокompозити показват напълно възпроизводими свойства при многократно хидриране/дехидриране. Най-устойчиви водород-сорбционни характеристики притежава композитът Mg-CB – ниска температура и тесен интервал на хидриране, бърз процес протичащ при температури под 300  $^{\circ}\text{C}$ . Този интересен за практиката резултат е обяснен логично с изситняване на частиците в процеса на синтеза, респ. с подобрения между тях контакт.

2) По механохимичен метод са получени нанокompозити  $\text{Mg}_2\text{Ni-TiFe}$  и  $\text{Mg}_2\text{Ni-TiNi}$ , с размер на кристалитите около 10 nm. Показано е, че тези нанокompозити абсорбират значително количество водород (до 2,2 т.%) в температурния интервал 100-230  $^{\circ}\text{C}$ , а подобрените свойства при нискотемпературно им хидриране имат благоприятен ефект върху техните зарядно/разрядни електрохимични характеристики.

3) Получени са данни за влиянието на добавки от бор върху микроструктурата и водород-сорбционните свойства на интерметалното съединение  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  и е установено, че синтезираните чрез механохимично смилане нанокристални борсъдържащи материали  $\text{Mg}_{58}\text{Ni}_{29}\text{B}_{13}$  и  $\text{Mg}_{64}\text{Ni}_{32}\text{B}_4$  притежават неудовлетворителни характеристики при електрохимично наводородяване (разряден капацитет и особено – неустойчивост на капацитета при циклиране ) др.

**5. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на докторанта.** От предоставените ми материали стигам до извода, че дисертационният труд е в значителна степен лично дело на докторанката, като изследванията са проведени под ръководството и с консултациите на нейния научен ръководител проф. дхн Т. Спасов.

**6. Публикации по дисертационния труд.** Резултатите от изследванията по дисертационния труд са обект на 3 публикации (в т. ч. една под печат) – всичките в реномирани международни списания (*Intern. J. Hydrogen Energy* и *Intermetallics*). Забелязани са вече 8 цитати от чужди автори, макар и двете работи да са публикувани сравнително неотдавна. Части от дисертационния труд са докладвани на 6 международни научни форума и една национална конференция за докторанти. Така че по наукометрични показатели, дисертацията отговаря напълно на традиционните академични изисквания за дисертационен труд за образователна и научна степен „доктор”

**7. Приложение на резултатите от дисертационния труд.** Резултатите от изследванията по дисертацията, макар и по-голямата част от тях да са с фундаментална насоченост, имат пряко отношение към практиката и по-специално – към системите за съхранение на водород и химичните източници на ток. Тези резултати са принос в оценката на нанокompозитни материали на магнезиева основа като водород абсорбиращи материали и потвърждават потенциалните възможности за приложение на тези материали за съхранение на водород. Нещо повече, някои от резултатите (например формирането на нанокompозити на магнезий с въглеродни частици и др.) показват възможни подходи за подобряване на абсорбционно-десорбционните характеристики на материалите на основата на магнезий. Установените условия за механохимично синтезиране на композитните системи Mg-C и  $\text{Mg}_2\text{Ni-AB}$  сплави са добра основа и за технологични решения. С този дисертационен труд се потвърждава така също, че

механохимичният метод е переспективен за получаване на нанокристални и нанокompatитни прахови водород-сорбционни материали.

**8. Препоръки за бъдещи изследвания.** Като неизяснени въпроси или по-скоро като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми на дисертацията, бих желал да обърна внимание на следното:

1) При електрохимичните изследвания в дисертацията е използвана плътност на тока mA/g – величина често използвана при изучаване на електроди от изследвания тип. Тъй като дисперсността на различните нанокompatити на Mg-основа варира в широки граници, при бъдещи изследвания е необходимо да се прави оценка и на специфичната повърхност на електродите, която играе съществена роля за електрохимичната активност на електроди, изготвени от пресовани или синтеровани прахообразни материали.

2) Изследванията в дисертацията потвърждават, че основният проблем за приложението на магнезиевите сплави и композити като електродни материали за Ni-MeH батерии е тяхната корозионна устойчивост и склонност към окисляване. По тази причина, вниманието при бъдещи изследвания на такива материали трябва да се насочи главно към оценка на устойчивостта им в силно алкална среда и особено - върху влиянието на пасивния филм върху абсорбционно/десорбционните процеси на водорода в материала.

3) За по-пълна оценка на приложимостта на синтезираните нанокompatити Mg-C като отрицателни електроди за Ni-MeH батерии е необходимо електрохимичните изследвания да се разширят и върху оценка на електрокаталитичната активност на материала по отношение на електрохимичната реакция на генериране на водород. Внасяне на частици от активен въглен в композитния материал, вероятно ще доведат и до повишаване на електрохимичната активност на електродния материал, което би имало положителен ефект върху неговите водород-сорбционни свойства.

**9. Преценка на автореферата.** Авторефератът отразява точно и достатъчно пълно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

**10. Заключение.** В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво, научни приноси и публикации в научната литература отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България за дисертационен труд за образователна и научна степен “доктор”.

На базата на всичко гореизложено и като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на резултатите за по-пълното разбиране на отнасянията на метал-хидридните материали на магнезиева основа, много добрата подготовка на докторантката в областта на химията на твърдото тяло и материалознание, както и изразената и’ способност да прилага съвременни физични методи за решаване научни проблеми в областта на материалознанието, изразявам своето **положително становище** по представения дисертационен труд и препоръчам на членовете на Научното жури при Факултета по химия и фармация на СУ “Св. Климент Охридски” да гласуват за присъждане на **образователната и научна степен “доктор”** по професионално направление 4.2 „Химически науки (Химия на твърдото тяло)” на **Златина Любомирова Златанова – Иванова**.

София, 21.02.2013 г.

Рецензент:

/проф. дхн Р. Райчев/