

## Рецензия

върху дисертационен труд на тема: „Молекулно моделиране на компоненти за пост-литиевойонни батерии“, представен от **Христо Георгиев Рашеев** за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по Професионално направление 4.2. „Химически науки“ (Теоретична химия - Изчислителна химия)

Христо Рашеев е възпитаник на Факултета по Химия и Фармация при Софийски университет „Св. Кл. Охридски“. Дипломира се в 2018 г. с образователно-квалификационна степен „магистър“ по Изчислителна химия. В периода 2019-2022 г. той е редовен докторант по докторска програма Теоретична химия в Лабораторията по Квантова и изчислителна химия на Катедрата по физикохимия на ФХФ-СУ, с научни ръководители проф. д-р Аля Таджер (ФХФ-СУ) и проф. д-р Радостина Стоянова (ИОНХ-БАН). Отчислен е предсрочно с право на защита след обсъждане и положително решение на разширен с външни експерти Съвет на Катедрата по физикохимия през януари 2022 г.

Темата на дисертационния труд на Христо Рашеев е мотивирана от идеята за повишаване на ефективността на метало-йонните батерии чрез използване на смесен тип токоносители. Разработването на такива батерии е в начален стадии, а усъвършенстването им е огромно предизвикателство поради сложните взаимодействия между компонентите в електролита и на границата с електрода. Теоретичното изучаване на тези комплексни взаимодействия с акцент върху процесите на солватация и десолватация в електролити с два вида катиони е основна цел на изследванията в настоящата дисертация. Посредством квантово-химични изчисления, проведени компетентно и изчерпателно в рамките на Теорията на функционала на плътността, са моделирани близки до известните комбинации от катиони, аниони, разтворители и електродна повърхност. Предложени са оригинални структурни модели и изчислителни схеми за оптимизация на обекти с краен и безкраен размер, неутрални и заредени частици с отчитане влиянието на средата. Темата на изследванията е иновативна и без съмнение актуална, а получените резултати са напредък в развитието на областта, тъй като могат да се използват за подобряване на наличните и моделиране на бъдещите компоненти за пост-литиевойонни батерии.

Дисертацията е написана на 137 страници и включва 41 таблици и 55 фигури, които дават ясна представа за конструираните структурни модели и изследваните зависимости, и свидетелстват за обема и дълбочината на извършените изчисления. Авторефератът отразява коректно съдържанието на дисертацията. Тя е организирана в три основни раздела, *Литературен обзор*, *Изчислителни методи* и *Резултати и дискусия*, предшествани от *Увод*, *Цел и задачи*, и завършва с *Изводи*, *Приноси*, *Библиография* и *Приложение*. Основната цел на изследването и съпътстващите я задачи са дефинирани ясно и достатъчно конкретно. Литературният обзор на съществуващите до момента изследвания по молекулно моделиране на компоненти на метало-йонни батерии е изчерпателен и аналитичен и подчертава значението на теоретичните изследвания по темата. Той цитира 183 литературни източника и 5 интернет страници и доказва добрата осведоменост на Христо

Рашеев в областта, която му позволява критично да оценява литературните данни и да предлага нови конструктивни решения. *Изчислителните методи* са представени стегнато и компетентно, а конкретното им приложение е аргументирано в отделните етапи на изследването. Разделът *Резултати и дискусия* представя хронологично и разбираемо резултатите от изследванията в три части.

В първата част, „*Теоретична оценка на електрохимичната стабилност на разтворители в електролити за презаредими батерии*“, е направен задълбочен анализ на възможните конформации и електрохимичната стабилност на различни разтворители в електролити за презаредими батерии. Чрез оценка на абсолютния електрохимичен потенциал на окисление и редуция, Христо Рашеев предлага подобрена схема за определяне на прозореца на електрохимична стабилност на разтворители за неводни електролити и оригинална стратегия за неговото разширяване чрез добавяне на „молекули-жертви“.

Изследванията във втората част, „*Моделиране на процесите на солватация и десолватация в едно- и дву-катионни електролити*“, са от ключово значение за постигане на основната цел на дисертационния труд. Важно е да се отбележи, че за първи път са получени резултати от симулации на електролити със смесени йони. Христо Рашеев успешно разработва изчислителен подход на базата на молекулни модели, симулиращи двуйдрени катионни комплекси от хомо- ( $\text{Li}^+/\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+/\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ) и хетероядрени двойки катиони: а) с еднакви заряди и различни йонни радиуси ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ ), б) с различни заряди и съизмерими йонни радиуси ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) и в) с различни заряди и различни йонни радиуси ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ). Моделирането е проведено коректно, с отчитане влиянието на средата и с подходящ за вида на комплексите метод (B3LYP/6-31G(d,p)), осигуряващ надеждни резултати в разумно изчислително време. Приложен е универсален солватиращ модел, SMD, който добре възпроизвежда стойностите на свободната енергия. Проведените моделни изчисления са важни за изследванията по темата, тъй като чрез тях са оценени основни структурни и енергетични параметри на комплексите, които са трудни или недостъпни за експериментално определяне (стабилност, енергия на солватация и енергия на десолватация). Някои от намерените зависимости са особено ценни, тъй като обясняват експериментални факти, за които до момента липсва интерпретация. В същото време, те могат да бъдат полезни и при подбора на състав на смесен електролит при конструирането на нови хибридни метало-йонни батерии. Оригиначните приноси на Христо Рашеев в изследванията са предложените модели и изчислителни схеми за количествена оценка на склонността към образуване на двуйдрени комплекси чрез анализ на структурните характеристики на кълъстерите йон-разтворител и поляризиращия ефект на катионите и чрез оценка на енергетиката на взаимодействията йон-разтворител. Някои важни нови резултати и зависимости от изследванията в тази част на дисертацията са дадени накратко по-долу.

- Установени са координационните числа на йоните, пространствената организация и стабилността на възможните моно- и дийдрени комплекси, техни структурни и енергетични характеристики, анализиран е преносът на заряд. Предложени са коректни структурни модели.

- Доказана е нова, важна за практиката зависимост между енергията на солватиране на зарядовите носители ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и техните транспортни свойства в електролита. Намерено е, че добавянето на  $\text{Na}^+$  в  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ -електролити подобрява йонната подвижност, като променя модела на солватация чрез образуване на хетероядрени  $\text{Na}^+$ - $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ - $\text{Mg}^{2+}$  двойки.
- От профилите на свободната енергия на десолватация в газова фаза и в неявен разтворител е установено, че тя се увеличава с намаляване на молекулите на разтворителя, което корелира добре със стремежа на йоните към солватиране и компенсация на техния заряд (особено за комплексите  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ ). Доказано е, че процесът на десолватация става енергийно благоприятен, когато броят на ЕС молекулите е по-висок от оптималните координационни числа на  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . В съгласие с експериментални данни, най-лесна десолватация са показали моновалентните хомо- и хетероядрени комплекси на  $\text{Na}^+$ , както в газова фаза, така и в имплицитен разтворител.
- Изводът, че свързването на  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  с  $\text{Mg}^{2+}$  в двуйдрени комплекси води до по-лесна десолватация на йоните в сравнение с моноядрените, е особено ценен, тъй като може да обясни експериментално установения факт, че електролитите с двойна сол, съдържащи  $\text{Li}^+$  (или  $\text{Na}^+$ ) и  $\text{Mg}^{2+}$ , превъзхождат еднокатионните електролити.
- Доказано е, че  $\text{PF}_6^-$  противойонът има незначително влияние върху геометрията на комплексите, има малко участие в преразпределението на електронната плътност с ЕС и така не играе съществена роля в процесите на солватация и десолватация на катионите както в моно-, така и в двуйдрените конфигурации.

Третата част, „*Моделиране на взаимодействия на границата електрод/електролит*“, описва изчисления с два варианта на включване на атомистичен моделен електрод: молекула  $\text{TiO}_2$  (минималистичен модел) и повърхност на електрод от шпинелов тип литиев титанат,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (реалистичен модел). Конструирани са периодични модели с доказано предпочетената топология на катион-ЕС- $\text{TiO}_2$  клъстерите и са определени най-предпочетените адсорбционни позиции за  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . По-важни резултати и зависимости от изследванията в тази част са както следва.

- В съгласие с експериментални данни, геометричната оптимизация на адсорбирана ЕС молекула е предсказала реакция на дехидрогениране. Изчислените относителни свободни енергии са доказали, че взаимодействието с моделния електрод улеснява десолватацията на катионите.
- Адсорбцията и десолватацията на моноядрени комплекси с обща формула  $(\text{M}_n^+(\text{EC})_{1-3})$  е симулирана и изучена чрез молекулни модели на единични катиони с 1-3 молекули ЕС, адсорбирани на фиксираната повърхност на  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  на две различни места за всеки катион. Стойностите на изчислените енергии на десолватация на трите йона са най-големи във вакуум, следвани от тези на повърхността и тези в имплицитен разтворител. Установена е слаба зависимост на резултатите от дебелината на слоя. Получени са надеждни за анализ геометрични, енергетични и зарядови характеристики на структурите, от които са изведени полезни за практиката зависимости.

- Чрез детайлно моделиране на комплекси върху повърхност е изучена десолватацията на двуядрени комплекси от типа  $M_1^{n+}M_2^{m+}(EC)_{0-3}$ , за хетероядрените комбинации от  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $Mg^{2+}$ . Оценени са взаимодействията и конкуренцията между катионите. Установено е, че при смесените електролити, двуядрените комплекси се десолватират на границата „електрод-електролит“ по-лесно в сравнение с моноядрените.

Дисертационният труд се отличава с добър научен стил и коректна терминология. Текстът на дисертацията ме убеждава в задълбочените познания на докторанта по темата на дисертацията, в неговата отлична теоретична подготовка и капацитет за самостоятелна научна работа. Получените резултати са обсъдени в дълбочина и критично и не остава съмнение, че са лично дело на Христо Рашеев. Дисертацията се основава на две научни статии в списания от висок ранг: ChemPhysChem (Q1, ИФ, 3.102) и ACS Omega (Q1, ИФ, 3.512). И в двете статии Христо Рашеев е първи автор в съавторство само с научните си ръководители, което още веднъж подчертава неговия висок личен дял в изследванията. Христо Рашеев има участие още в три други публикации, свързани с темата на дисертационния труд. Резултати по темата той докладва на девет научни форуми в страната и чужбина. Христо Рашеев участва много успешно в три завършени докторантски проекта към ФНИ-СУ, в 2 национални научни проекта, както и в 2 национални проекта с европейско съфинансиране. Участвал е многократно в национални и международни олимпиади и състезания, получил е редица стипендии и награди и има преподавателски опит като водещ упражнения и семинари. Бил е член на ФС и ФСС на ФХФ-СУ, както и член на комисията по провеждане на конкурса за Млади учени и пост-докторанти към ФХФ-СУ. Всички тези наукометрични и биографични данни са отличен атестат за г-н Рашеев и го определят като успешен и перспективен изследовател.

**Заключение.** Описаните в дисертацията теоретични изследвания са изпълнени на високо научно ниво, компетентно и изчерпателно, а получените резултати са безспорен принос към разработването на електролити за пост-литиевойонни батерии. Изведените зависимости имат освен теоретична значимост още и практическа полезност за областта и могат да се използват като добра база при бъдещи експериментални изследвания. Въз основа на всичко казано по-горе считам, че предложеният дисертационен труд удовлетворява всички изискванията на ЗРАСРБ и на Препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за Професионално направление 4.2. „Химически науки“. Като имам предвид нивото и обема на проведените научни изследвания, качеството на дисертационния труд и приносите на докторанта, убедено давам своята положителна оценка и предлагам на почитаемото Научно жури да присъди образователната и научна степен **“доктор”** на **Христо Георгиев Рашеев** по Професионално направление 4.2 „Химически науки“ (Теоретична химия - Изчислителна химия).

Рецензент:

29 март 2022 г., София

(Наташа Трендафилова, проф. д-р)