

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на образователна и научната степен „Доктор” в професионално направление 4.2. Химически науки, докторска програма Теоретична химия (Изчислителна химия)

Докторант: Христо Георгиев Рашеев, редовна форма на обучение, Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Климент Охридски“

Заглавие на дисертационния труд: **„Молекулно моделиране на компоненти за пост-литиевойонни батерии“**

Научни ръководители: проф. д-р Аля Таджер и проф. д-р Радостина Стоянова

Рецензент: доц. д-р Силвия Емилова Ангелова, Институт по оптически материали и технологии “Акад. Й. Малиновски“, Българска академия на науките (ИОМТ-БАН); член на научно жури, назначено със заповед № РД-38-86/07.02.2022 на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски“

I. Кратки биографични данни за докторанта

Христо Георгиев Рашеев е завършил средно образование в НПИМГ „Акад. Л. Чакалов“ (профил „Химия“) в гр. София през 2012 г. Като ученик е участвал в много национални и международни състезания и олимпиади по химия и е спечелил множество награди. В периода 2012-2018 г. е студент в СУ „Св. Климент Охридски“ и придобива ОКС „Бакалавър“ (специалност „Химия“) и ОКС „Магистър“ („Изчислителна химия“) съответно през 2016 г. и 2018 г. През 2019 г. е зачислен като редовен докторант към Лаборатория по квантова и изчислителна химия, Катедра по физикохимия, ФХФ-СУ. Към тази група Христо Рашеев се присъединява още през 2014 г. и придобива солидни теоретични знания и изследователски опит, които разширява чрез краткосрочни стажове/обучения в чужбина (Великобритания и Швеция). Като студент и докторант активно участва в органи на управлението във ФХФ - член е на Факултетния съвет на ФХФ, на Факултетния студентски съвет на ФХ, на комисия за провеждане на конкурс за млади учени и постдокторанти към ФХФ на СУ. Преподавателският му опит е впечатляващ - учител в НПИМГ „Акад. Л. Чакалов“ (избираем модул „Строеж на веществото“), учител по химия на английски език в Darbi College, води упражнения и семинари на студенти от различни специалности във ФХФ, консултант е на 2 дипломни работи. Отличното му представяне като студент и докторант е високо оценено – получил е олимпийска стипендия на Американската фондация за България и стипендия на Фондация „Еврика“ – програма „Таланти“, финалист е в конкурса за докторантска стипендия на фондация „Карол Знание“.

II. Общо описание на дисертационния труд

Представеният за рецензиране дисертационен труд на тема „Молекулно моделиране на компоненти за пост-литиевойонни батерии“ е с общ обем от 140 страници (от които 11 страници използвана литература и 3 страници приложение) и е структуриран традиционно - състои се от увод, цели и задачи, литературен обзор, теоретични методи, резултати и дискусия, изводи, приноси, библиография и приложение. Библиографията включва 188 литературни източника. Цитираната литература е фокусирана към изследвания научен проблем. Изложението в дисертационния труд е точно, прецизно, подкрепено от нагледен илюстративен материал и таблици с резултати. Дисертацията е придружена от автореферат с обем от 39 страници, който е оформен съгласно изискванията, съдържа всички раздели на дисертацията (без литературния обзор) и адекватно представя дисертационния труд в сбит вид.

Изследванията в дисертацията са насочени към т.нар. „пост-литиеви“ батерии, т.е. батерии, които превъзхождат популярните литиево-йонни батерии (ЛЙБ), които понастоящем са най-обещаващата и бързо развиваща се технология за производство на акумулаторни батерии. Литиево-йонните батерии захранват почти всичко около нас – от смартфони и лаптопи до електрически превозни средства. Те притежават уникална способност да съхраняват и произвеждат енергия, компактни са, което ги прави незаменима част от съвременните мобилни устройства. Очакванията към следващото поколение батерии са още по-високи. Едно такова следващо поколение батерии би могло да бъде това на хибридните батерии, т.е. метало-йонни батерии със смесен тип токоносители.

Целта на дисертационния труд е моделиране на процесите на солватация и десолватация в електролити, съдържащи комбинация от два вида катиони, при отчитане влиянието на средата и установяване на конкуренция/синергизъм между йоните при тези процеси. Според докторанта за процесите на солватация/десолватация на йоните в електролита и най-вече в близост и в контакт с електродната повърхност има малко експериментални данни, които подлежат на спекулативно тълкуване. Методите на съвременната теоретична химия са подходящи за обяснение на процеси или явления чрез моделиране и изследване на системи-модели с цел добиване на информация, която не може да се получи от експеримента. За постигане на целта на изследването са поставени следните задачи:

- Изработване на подходящ изчислителен протокол за извършване на оптимизация на геометрията на обекти с краен и безкраен размер при участие на неутрални и заредени частици;
- Подбор на надеждна схема за оценка на термодинамичните величини, характеризиращи електрохимичното поведение на обектите на изследване;
- Избор на комбинации от катиони, аниони, разтворител и електродна повърхност, най-близки до технологичните производствени схеми.

Във въведението на литературния обзор авторът много логично и на достъпен език запознава читателя с ЛЙБ, тяхното устройство и начин на действие, техните предимства и недостатъци, както и с необходимостта от подобряване на съществуващите технологии и материали. Посочено е, че един алтернативен подход за

постигане на по-висока ефективност на метало-йонните батерии е замената на ЛЙБ с хибридни такива, т.е. метало-йонни батерии със смесен тип токоносители. Трите основни части на литературния обзор са посветени съответно на електролитите за метал-йонни батерии, границата електрод-електролит и електродните материали.

В частта за електролитите е пояснено, че под „електролит“ в научната и техническата литература се разбира смес на разтворената сол и разтворителя, като солта съдържа металния йон, който играе ролята на преносител на електричен заряд между електродите по време на работа на батерията. След това са разгледани подходящи соли (с максимално обемист противойон и възможно нисък заряд) и различни класове неводни/органични разтворители - цикличните етилен карбонат (EC), пропилен карбонат (PC) и ацикличните диметил карбонат (DMC), диетил карбонат (DEC) и етилметил карбонат (EMC). Спомената е възможността за използване на твърдофазни електролити и йонни течности като алтернатива на течните такива. Обяснено е, че електрохимичната стабилност на електролита зависи основно от окислително-редукционните свойства на разтворителите, тъй като разтворената сол е по-устойчива на електрохимично окисление и редукция. Подробно са описани наличните литературни данни от квантово-химично и/или молекулно-динамично третиране на системата метални йони-разтворител, докато намерените данни за взаимодействията и дифузията на йоните на електролита са оскъдни.

В частта на литературния обзор за границата електрод-електролит компактно и стегнато са описани сложните процеси, които протичат на границата анод-електролит и катод-електролит, както и същността и функциите на слоевете от разпадни продукти на анода (Solid Electrolyte Interface, SEI) и на катода (Cathode Electrolyte Interface, CEI). Методите на изчислителната химия са използвани за изследване на вероятните механизми, по които се образува SEI слой и за моделиране на адсорбция на молекули разтворител върху електрода. Електродните материали също са подробно разгледани, като е проследена еволюцията на анодните и катодните материали и са очертани перспективите на обещаващите кандидати.

Прегледно структурираният и информативен литературен обзор е доказателство, че докторантът отлично познава състоянието на проблема. Това е позволило конкретното дефиниране на задачите и избор на методи за реализирането им. Основите на теоретичните методи, използвани за провеждане на изследванията в дисертацията, са изложени компактно и стегнато. Начинът на представянето им показва, че докторантът отлично е овладял инструментариума на теоретичната химия и с лекота борави с него.

III. Основни научни резултати

В частта „Резултати и дискусия“ на дисертационния труд са обособени 3 дяла – А, В и С, посветени на три различни аспекта на изследването. За всеки от трите дяла е използвана различна методология/изчислителен протокол, аргументирани и детайлно описани.

А. „Теоретична оценка на електрохимичната стабилност на разтворители в електролити за презаредими батерии“

В този дял е направена оценка на окислителната и редукционната стабилност на четири разтворителя, използвани в презаредимите батерии: етилен карбонат (EC) и

диметил карбонат (DMC) за ЛЙБ; пропилен карбонат (PC) за литиево- и натриево-йонните и диглим (G2) за натриево- и магнезиево-йонните. Теоретичното пресмятане на електрохимичния потенциал се основава на изчисление на свободната енергия на процесите на приемане или отдаване на електрон(и), след което се пресмята съответният електроден потенциал на редукция или окисление. Важен фактор, който влияе на енергетиката на процеса, е наличието на диелектрична среда и затова всички оптимизации са проведени в среда от имплицитен разтворител със съответната диелектрична константа на всеки разтворител, като са тествани два модела - РСМ и SMD. Като оценка за представянето на различните методи (MP2 + 9 DFT функционала, различни базисни набори = общо 16 метода) спрямо експериментални резултати е изчислена йонизационната енергия на атом Li в газова фаза и с помощта на таблични данни за ΔG на атомизация на метален литий е пресметнат абсолютният потенциал на Li^+/Li^0 във вода. Най-близки до експерименталните стойности на йонизационната енергия са стойностите, получени на теоретични нива MP2(full)/6-31+G(d,p) и $\omega\text{B97XD}/6-311+G(d,p)$. С голям набор от методи са изследвани и конформерите на диметил карбонат и диглим. При другите два разтворителя (етилен карбонат и пропилен карбонат) не са отчетени конформационни изомери поради наличието на цикъл и липса на подвижна странична верига. Изчислени са окислителните и редукционни потенциали на разтворителите и получените резултати са дискутирани критично.

Приносът на изследванията, описани в този дял, се изразява в уточняване на изчислителен протокол за определяне на прозорец на електрохимична стабилност на разтворители за неводни електролити. Предложената схема е различна от класическата схема за оценка на прозореца на електрохимична стабилност. Показано е, че теоретичните резултати се подобряват при използване на достатъчно голям базисен набор (поне triple- ζ) и имплицитен модел за отчитане на средата. Предложена е стратегия за разширяване на прозореца на електрохимична стабилност чрез добавяне на „молекули-жертви“.

В. Моделиране на процесите на солватация и десолватация в едно- и дву-катионни електролити

В този дял са представени резултати от моделирането на смесени Li/Na, Li/Mg и Na/Mg йонни електролити. За да се установи дали два метални йона се конкурират при солватиране в разтвор и какви са специфичните характеристики на тази конкуренция, са построени модели, съдържащи два еднакви или два различни метални йона и нарастващ брой молекули на разтворителя. За установяване на корелация между структурни и енергетични характеристики и плътността на заряда моделните двуйдрени комплекси са съставени от хомо- и хетероядрени двойки катиони, като последните имат:

- еднакви заряди, но различни йонни радиуси (Li^+ и Na^+);
- различни заряди, но съизмерими йонни радиуси (Li^+ и Mg^{2+});
- различни както заряди, така и йонни радиуси (Na^+ и Mg^{2+}).

Изяснени са процесите на солватация/десолватация на молекулно ниво в електролити със смесен тип катиони чрез количествено определяне на склонността към образуване на двуйдрени комплекси, чрез анализ на структурните характеристики на

кълстерите йон-разтворител и поляризиращия ефект на катионите и чрез оценка на енергетиката на взаимодействията йон-разтворител. За сравнение са използвани данни за солватиране/десолватиране на едноядрени комплекси на Li^+ , Na^+ и Mg^{2+} в същия разтворител (етилен карбонат). Обсъдени са и ефектите на полярността на средата и на присъствието на противойон.

Всеки елемент от изследването е детайлно описан – пространствена организация на комплексите, предпочетените координационни числа, разпределение на електронната плътност, влияние на разтворителя (имплицитен модел, оптимизация) – солватация/десолватация, влияние на противойона (PF_6^-), включително т. нар. „асистирана десолватация“ – участието на флуоридните йони (страничен продукт) във взаимодействия с катионите и стимулиране на десолватацията на металния катион.

Установени са интересни зависимости за двукатионните неводни електролити - при смесените Li-Na електролити двуюдрените комплекси са предпочитани само в областта на изчерпан разтворител, докато при смесените Li-Mg и Na-Mg електролити двуюдрените комплекси доминират над моноядрените дори при по-значителни степени на солватация. Противойонът PF_6^- няма съществено влияние върху десолватацията, но негови разпадни продукти (като F^-) улесняват пълната десолватация на двуюдрените комплекси.

С. Моделиране на взаимодействия на границата електрод/електролит

Особено интересна част на изследването е моделирането на взаимодействията на границата електрод/електролит с включване на периодични изчисления за неминималистичните (реалистични) модели на повърхността на електрода. Минималистичните модели на кълстери метален катион-ЕС- TiO_2 (B3LYP/6-31G**/SMD изчисления с G09) са използвани като ориентир за построяване на периодичните модели.

За построяване на моделите на адсорбция е използван слой (~ЛТО) от 168 атома – 32 литиеви, 40 титанови и 96 кислородни, като позициите на атомите от повърхността са фиксирани. Както в предишните дялове, така и тук последователно и логично са описани адсорбционните позиции на повърхността, адсорбцията и десолватацията на моноядрени комплекси метален катион-ЕС, влияние на дебелината на слоя, десолватация на двуюдрени комплекси, влияние на противойона върху адсорбцията и десолватацията на моно- и двуюдрени комплекси. Докторантът критично отбелязва зависимостта на резултатите от сложността/реалистичността на използвания модел и ограниченията, произтичащи от това по отношение на достоверността на предсказаната картина на процеса. Моделът за симулиране на границата електрод-електролит позволява да се обяснят някои странични реакции на разлагане на компонентите на електролита в резултат на взаимодействието им с електродната повърхност.

IV. Приноси и значимост на изследванията

Дисертационният труд съдържа научни резултати, които представляват оригинален принос в науката. Резултатите и теоретичните разглеждания в дисертацията са представени по отлично организиран и пределно ясен начин. Няма никакво съмнение, че научните приноси са в голяма степен лично дело на докторанта.

Основните приноси, формулирани от докторанта (четири на брой) са дефинирани много добре и отразяват точно научните резултати.

Приносите на дисертационния труд са в областта на фундаменталните научни изследвания на процеси, протичащи в метало-йонни (литиево-йонни и хибридни) батерии. Детайлното познаване (дори и само на теоретично ниво) на взаимодействията в електролита и на границата с електрода подпомага разработването на нови, по-ефикасни електролити и нови електродни материали. Това прави изследванията актуални, перспективни и значими.

V. Разпространение на резултатите

Изследванията по темата на дисертацията са публикувани през 2021 г. в две публикации в реномирани научни списания – ChemPhysChem (IF=3.102, Q1) и ACS Omega (IF=3.512, Q1). Материалите по дисертацията са представени на 9 национални и международни научни прояви, като на 4 от тях докторантът е изнесъл устни доклади.

VI. Критични бележки и препоръки

Нямам критични бележки и препоръки към дисертационния труд. Изложението е отлично, илюстрирано е с естетически издържани и информативни фигури и таблици. Всичко това допринася за цялостно отлично впечатление за качествата на автора и неговата способност да анализира, представя и обобщава получените данни от теоретичното моделиране.

VII. Заключение

Представените материали по настоящата процедура за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” отговарят на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в СУ „Св. Климент Охридски“ и минималните национални изисквания в професионалното направление. Смятам, че докторантът въпреки краткия си изследователския стаж има значителни научни постижения и голям потенциал за бъдещо развитие. Изразявам своето положително мнение за дисертационния труд и подкрепям присъждането на образователната и научна степен “Доктор” по научна специалност “4.2. Химически науки” на Христо Георгиев Рашеев.

София
03.04.2022 г.

/доц. д-р Силвия Ангелова/