

РЕЦЕНЗИЯ

на Дисертационен труд на тема: „**Порьозни метали получени чрез селективно разтваряне на сплави – подходящи електродни материали в йонни батерии**“
за присъждане на образователната и научна степен "доктор",
професионално направление 4.2 Химически науки (Химия на твърдото тяло)

докторант: **Евелина Йорданова Василева**

научен ръководител: чл. кор. проф. дхн Тони Спасов

научен консултант: гл. ас. д-р Любен Михайлов,

рецензент: доц. дн Георги Йорданов, Факултет по химия и фармация, СУ

Биографични и наукометрични данни

Евелина Йорданова Василева завършва висшето си образование като бакалавър по специалност „Екохимия” в Софийския университет „Св. Климент Охридски”, Факултет по химия и фармация. След това продължава образованието си в същия факултет и става магистър по специалност „Функционални материали”. От 2019 г е изследовател по проект Център за върхови постижения „Национален център по мехатроника и чисти технологии”. От 2022 г. е назначена и като химик към Катедра Приложна неорганична химия на Факултета по Химия и Фармация към СУ „Св. Климент Охридски”, където е зачислена в докторантура на самостоятелна подготовка в периода 14.11.2022 г. – 21.06.2023 г. В системата Scopus са откриват общо 6 публикации с нейно участие, с 8 независими цитата. Евелина Василева е участник в проектите „Център за върхови постижения „Национален център по мехатроника и чисти технологии”” и „Национална Научна Инфраструктура ИНФРАМАТ”.

Цели на дисертацията и актуалност на тематиката

Дисертационният труд е посветен на разработването на нови порьозни метални материали в качеството им на електродни материали за йонни батерии. Предимствата на порьозните материали като електроди в йонните батерии е голямата им специфична повърхност, улесняваща преминаването на електролита и дифузията на йоните. Направен е обобщен анализ на състоянието на изследванията по темата и на негова основа ясно и конкретно са дефинирани целите на дисертационния труд: получаване на двукомпонентни (Zn-Sn) и трикомпонентни

(Zn-Sn-Bi и Cu-Ag-Al) сплави при различни условия на кристализация от стопилка и постигане на селективно електрохимично разтваряне на по-малко благородния метал от сплавите за получаване на порьозни структури. Направеният литературен обзор и представените резултати в дисертационния труд са в пълно съответствие с поставените цели. Тематиката на дисертацията попада в областта на материалознанието и в частност в областта на материалите за ефективно съхранение на енергия, която е една изключително бързоразвиваща се и актуална научна област, обединяваща различни дялове от неорганичната химия, химичната технология и електрохимията.

Преглед и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на български език и съдържа 116 страници, в които са включени 54 фигури и 4 таблици. Цитирани са 230 литературни източника. Авторефератът е представен на 52 страници, като коректно и пълно отразява основните резултати и приноси на дисертационния труд. По темата на дисертационния труд са публикувани резултати, отразени в 3 научни публикации в престижни международни списания, които вече са получили независими цитати в научната литература. Изследванията са с интердисциплинарен характер, при което са описани както получаването и структурното охарактеризиране на материалите, така и електрохимични изследвания във връзка с приложението им в йонни батерии. Евелина Василева е първи автор в две от приложените публикации, което предполага, че има водещ принос в представените работи. Приложен е списък с 2 участия в научни форуми, свързани с темата на дисертацията, при които тя е първи автор на представените доклади.

Дисертационният труд е структуриран в следните части: увод (1 стр.), цели и задачи (1 стр.), литературен обзор (32 стр., 2 фигури, 1 таблица), използвани методи (9 стр., 6 фигури), резултати и обсъждане (42 стр., 46 фигури, 3 таблици), изводи и научни приноси (3 стр.), библиографско описание на цитираните литературни източници (22 стр.).

Литературният обзор (раздел I) разглежда в нужната дълбочина и подробности различни методи за получаване, описание на свойствата и физико-химичното охарактеризиране на различни електродни материали за йонни батерии, което е пряко свързано с целите и задачите на дисертационния труд. В рамките на литературния обзор са цитирани 216 литературни източника, най-вече свързани с получаването, свойствата и приложенията на различни порьозни материали и по-специално на порьозни метални структури. Описано е приложението им за йонни

батерии. В раздел II е дадено общо описание на използваните методи за получаване и анализ на изследваните материали. Накратко са описани принципите, на които са основани инструменталните методи за физикохимично охарактеризиране. Подробното описание на експериментите и конкретните апарати и дадено към всяка част от раздел III (резултати и обсъждане).

Раздел III (резултати и обсъждане) дава подробно и коректно описание на синтезните процедури, проведените анализи и изпитания на получените материали. Изследванията и представените резултати са концентрирани основно върху сплави със състав $Zn_{70}Sn_{30}$ и $Zn-Sn-Bi$ и съответните порьозни материали, получени след селективното разтваряне на цинковия компонент, както и върху сплав със състав $Cu_{60}Ag_{30}Al_{10}$ и съответният порьозен материал, получен след нейното селективно разтваряне и модификация. Изходните сплави са получени в повечето случаи чрез индукционно нагриване и стапяне, последвано от бързо охлаждане/закалка върху въртящ се метален диск. Чрез електрохимично разтваряне на по-неблагородните компоненти на сплавите са получени порьозни материали, подходящи за електродни материали в йонни батерии. Основните резултати могат да бъдат обобщени както следва:

- i) Получени са сплави със състав $Zn_{70}Sn_{30}$ чрез бърза закалка и чрез нормално охлаждане и отливане върху керамична повърхност. Установената разлика в микроструктурата на сплавите (по-малък размер на кристалитите и по-хомогенно разпределение на фазите при сплавта, получена с по-бързо охлаждане) се свързва с разлика в порьозността на съответните материали, получени чрез селективното разтваряне на тези сплави. Материалът, получен при селективно разтваряне на бързо закалената сплав, се характеризира с по-добра комбинация от свойства (механична стабилност, дебелина на лентата, по-малки пори и хомогенното им разпределение по повърхността) е изследван като електрод за Li/Na йонни батерии. При това е установена по-добра заряд-разрядна циклична стабилност в Na -йонната клетка (в сравнение с Li -клетка).
- ii) Получена е серия от сплави $Zn-Sn-Bi$ с различно молно съотношение Sn/Bi чрез бърза закалка. Разликите в изходното съотношение на компонентите води до различни съотношения на троен евтектикум и останалите две кристални фази в получените сплави. След електрохимично селективно разтваряне на цинковия компонент са получени порьозни материали с различна морфология и размер на порите, като разликата в порьозността е в резултат на различния първоначален химичен и фазов състав.

iii) Получена е микрокристална сплав със състав $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$, от която след селективно електрохимично разтваряне при подходящи условия е получен обогатен на сребро механично стабилен и проводящ поръозен материал. Върху поръозната повърхност е отложен активен слой от $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_x\text{S}$ и полученият електрод е тестван в Li-йонна клетка, при което е установена много добра циклична стабилност при повече от 1000 цикъла. Цикличната стабилност е обяснена с протичаща реакция на заместване на металните йони от активния $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_x\text{S}$ слой с Li^+ йони. При редукцията на металните йони от сулфидния слой Ag и Cu се отлагат на повърхността и формират дендритни структури върху Li_2S матрица. Процесът протича в обратна посока при зареждане и ограничавайки разтварянето на полисулфидните междинни съединения в голяма степен се избягва пулверизирането на електрода. Изследванията на електродния материал след повече от 1000 цикла установяват запазване морфологията на порите и механичен интегритет.

Приноси на дисертационния труд

Приносите на дисертационния труд могат да бъдат групирани в четири точки.

1. Чрез индукционно стапяне и бърза закалка са получени двойни (Zn-Sn) и тройни (Zn-Sn-Bi, Cu-Ag-Al) сплави с финокристална микроструктура и хомогенно разпределение на фазите.
2. Установени са подходящи условия за електрохимично селективно разтваряне на синтезираните сплави, при което са получени поръозни нано-структури.
3. Показано е, че поръозните структури на основата на Sn са подходящи като електроди в йонни батерии, работещи на принципа на „сплавяне“ с литий/натрий.
4. Приложен е подход за изследване капацитета и стабилността на литиево-серни акумулаторни батерии с използването на поръозен, обогатен на сребро, материал като механично стабилна и проводяща подложка, върху която е отложен активен слой от $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_x\text{S}$.

Приносите са подкрепени от представения доказателствен материал и като цяло съдържат полезна информация. Получените материали са с интересна нано-архитектура и обещаващи възможности за приложение.

Забележки и препоръки

Към представената ми за рецензия дисертация имам някои забележки по техническото оформление, които по никакъв начин не понижават иначе високите

научни качества на дисертационния труд. Например, при библиографското описание на използваната литература (раздел V) са използвани различни стилове. Препоръчително е при описанието на цитираните информационни ресурси да се прилага единен стил, формат и пунктуационна схема. Леко объркване в читателя предизвиква използването на няколко места в текста на понятието „сплав” както за изходната сплав $Zn_{70}Sn_{30}$, така и за поръзния материал, получен след нейното селективно разтваряне (например в текста под Фиг. 20 в дисертацията).

Заклучение

Големият обем на извършените изследвания, познанията и опита на дисертанта в използването на различни експериментални методи и подходи, както и качеството на основните изводи и научните публикации в престижни списания ме убеждават, че представения дисертационен труд е изпълнил своята научна и образователна цел и отговаря напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на СУ „Св. Климент Охридски”. Поради това убедено препоръчам на уважаемите членове на научното жури да присъди на Евелина Йорданова Василева образователната и научна степен „доктор” в професионално направление 4.2 *Химически науки* (Химия на твърдото тяло).

София, 12.09.2023

Изготвил рецензията:.....

/ доц. дн Георги Йорданов/