

С Т А Н О В И Щ Е

върху дисертационния труд на **Христо Георгиев Рашеев**
за присъждане на образователната и научна степен „Доктор”
по професионално направление 4.2. Химически науки,
докторска програма „Теоретична химия (Изчислителна химия)“
на тема „**Молекулно моделиране на компоненти за пост-литиево йонни батерии**”

ЧЛЕН НА НАУЧНОТО ЖУРИ (съгл. Заповед на Ректора на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ № РД-38-86/07.02.2022):

проф. д-р Екатерина Жечева от Института по обща и неорганична химия – БАН

Представеният дисертационен труд на Христо Рашеев е написан на 137 страници, съдържа 55 фигури и 41 таблици и са цитирани 183 литературни източника. По обем, структура и оформяне дисертацията напълно отговаря на изискванията за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

Литиево-йонните батерии играят ролята на „златен стандарт“ сред презаредимите йонни батерии благодарение на своите добри експлоатационни характеристики и приемлива цена. Необходимостта от непрекъснатото им усъвършенстване по отношение на мощност, дълъг живот, надеждност и безопасност обуславя интензивното търсене и разработване на нови електродни материали, електролити и дори нови видове батерии, които да изпълняват по-добре строгите икономически и екологични изисквания. Една от научните стратегии е пълното или частично заместване на литиевите йони като токоносители с по-евтини и по-разпространени метали, например Na, Mg, Ca, Al. При частично заместване на литиевите токоносители се получават т.н. хибридни батерии, при които се очаква да се постигне комбинация от предимствата на литиево-йонните батерии с тези на другите видове йонни батерии (по-ниска цена, по-ниска токсичност и т.н.). Счита се, че това е една перспективно и все още недостатъчно изследвано научно направление, за развитието на което е необходимо детайлно вникване във взаимното влияние на различните видове токоносители в електролита и на границата електролит/електрод. В това научно направление са и проведените изследвания в дисертационния труд на Христо Рашеев, които спадат към изчислителната химия.

Дисертацията е озаглавена „Молекулно моделиране на компоненти за пост-литиево йонни батерии” и в нея са показани получени с помощта на квантовата химия резултати за процесите на солватация и десолватация в смесени електролити за хибридни йонни батерии с цел да се установи дали съществува конкуренция или синергизъм между двата вида катиони. Докторантът е избрал за обекти на изследване такива катиони, аниони, разтворители и електроди, които се използват в реалните йонни батерии, изработил е изчислителен протокол за оптимизация на геометрията на обектите и е подбрал схема за оценка на термодинамичните величини, които определят електрохимичното поведение.

В дисертацията е направен детайлен и критичен литературен преглед на изследванията върху молекулното моделиране на взаимодействията между йоните-токоносители и разтворителя и между йоните в електролитите на метал-йонните батерии, както и на процесите на образуване на повърхностен пасивиращ слой върху електродите. Обобщени са стегнато основните видове интеркалационни съединения и редокс-активните органични молекули, които се използват или имат потенциал като електродни материали в презаредимите йонни батерии. Прави впечатление, че дисертантът е вникнал задълбочено и е осмислил литературата от гледната точка както на изчислителната химия, така и на електрохимията. Описани са основите на теоретичните методи, които са използвани за получаването на резултатите в дисертационния труд.

По-важните резултати са както следва:

- Направена е оценка на окислителната и редукиращата стабилност на четири органични разтворителя използвани в презаредимите йонни батерии: етилен карбонат, диметил карбонат, пропилен карбонат и диглим. Оптимизациите са проведени в среда от имплицитен разтворител при отчитане на диелектричната му константа. Уточнен е изчислителният протокол и е установено, че „прозорецът“ на електрохимична стабилност се разширява при понижаване на полярността на средата. Предложен е нов подход за стабилизиране на органичните разтворители чрез добавки от електрохимично по-активни вещества, които да претърпяват окисление/редукция преди разтворителя.

- Симулирани са свойствата на смесени Li-Na, Li-Mg и Na-Mg йонни електролити в рамките на DFT метода, като са използвани моделни комплекси на хомо- и хетеро-йонни двойки с различен брой молекули етилен карбонат в полярно и неполярно обкръжение. Оценени са стабилността, пространствената структура, разпределението на заряда и склонността към солватация/десолватация на комплексите. Установено е, че в смесените Li-Na електролити двуйдрените комплекси са предпочитани при малък брой молекули на солватирания разтворител, докато при смесените Li-Mg и Na-Mg електролити двуйдрените комплекси доминират над моноядрените дори при по-значителни степени на солватация.

- Посредством периодични DFT изчисления са симулирани протичащите процеси на десолватация при адсорбцията на моно- и биядрени комплекси на Li^+ , Na^+ и Mg^{2+} върху повърхността (111) на електрод със състав $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Показано е едновременното протичане на странични реакции на частично разлагане на електролита поради взаимодействието на разтворителя етилен карбонат с оксидната повърхност на електрода. Процесите на разлагане на електролита се извършват в по-значителна степен в литиев електролит, както и в присъствието на PF_6^- като противойони. Биядрените комплекси се десолватират на границата електрод-електролит по-лесно в сравнение с моноядрените, като едновременно с това се потиска и разлагането на разтворителя. Очертана е ролята на противойона PF_6^- или негови разпадни продукти за улесняване на десолватацията на биядрените комплекси.

Общото впечатление от дисертационния труд е, че е извършена системна и голяма по обем работа. Удачното съчетаване на научните профили на двамата ръководители на дисертанта е спомогнало възможностите на молекулното моделиране да бъдат насочени към решаването на реални проблеми от развитието на пост-литиево

йонните батерии. Получени са редица данни, които обясняват експериментални факти и са полезни при избора на нови електролити. Основният принос от проведените изследвания е възможността да се заключи, че смесените литиево-магнезиеви и натриево-магнезиеви електролити са перспективни при разработването на обратими йонни батерии с участието на магнезий.

Дисертацията е написана ясно и разбираемо и е оформена добре с богат илюстративен материал. Личи задълбочено познаване на изследваната материя, което е позволило получените резултати да бъдат изчерпателно анализирани.

Авторефератът е в съгласие с изискванията и отразява правилно основното съдържание и главните резултати на дисертацията.

Резултати от дисертационния труд се съдържат в 2 излезли от печат публикации, и двете в списания от Q1 (ChemPhysChem и ACS Omega с импакт-фактори съответно 3.102 и 3.512), което е в потвърждение на високото ниво на изследванията. Резултати са докладвани на 6 международни и 3 национални научни форума. Докторантът има 3 успешно отчетени докторантски проекта към ФНИ – СУ и е бил член на колектива на 4 проекта с национално финансиране, два от които с европейско съфинансиране. Ще отбележа също, че извън дисертационния труд Христо Рашеев е съавтор на още 3 научни публикации в областта на материалите за съхранение на енергия.

Заключение: Дисертацията на Христо Рашеев изпълнява изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ в Софийския университет „Св. Климент Охридски”. Докторантът е придобил високо ниво на научна компетентност в областта на теоретичната химия, което е позволило да се получат достоверни и важни научни резултати. Въз основа на това давам положителна оценка и убедено препоръчвам на Почитаемото научно жури да гласува за присъждане на образователната и научна степен “доктор” по професионално направление 4.2 „Химически науки” (Теоретична химия) на Христо Георгиев Рашеев.

Подпис:

(проф. д-р Екатерина Жечева)

03.04.2022 г.