

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за получаване на научната и образователна степен “доктор”
по професионално направление
4.2 Химически науки (Химия на твърдото тяло)

Автор на дисертационния труд:

Евелина Йорданова Василева, СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”, ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ

Тема на дисертационния труд: **Поръозни метали получени чрез селективно разтваряне на сплави – подходящи електродни материали в йонни батерии**

Рецензент:

проф. дн Марио Йорданов Митов, катедра Химия, Югозападен университет „Неофит Рилски“ - Благоевград

Кратки биографични данни

Евелина Василева завършва Софийския университет „Св. Климент Охридски“ като бакалавър по Химия, специалност „Екохимия“ (2018 г.) и магистър, специалност „Функционални материали“ (2019 г.). От 2019 г. е назначена като Изследовател по Проект „ЦЕНТЪР ЗА ВЪРХОВИ ПОСТИЖЕНИЯ "НАЦИОНАЛЕН ЦЕНТЪР ПО МЕХАТРОНИКА И ЧИСТИ ТЕХНОЛОГИИ", а от 2022 г. – като Химик към катедра Приложна Неорганична Химия на Факултета по Химия и Фармация към Софийски университет „Св. Климент Охридски“. През 2022 г. е зачислена и като докторант на самостоятелна подготовка към същата катедра. Евелина Василева е представила всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор“.

Актуалност на проблема

В контекста на прехода от изкопаеми горива към алтернативни екологични източници на енергия, през последните десетилетия нараства броят на изследванията и разработките за създаването на нови материали, необходими за ефективното функциониране на редица технологии за конверсия и съхранение на енергия. След началото на 90-те години на миналия век, литиево-йонните батерии се превърнаха в основната технология за съхранение на енергия и захранването на по-голямата част от преносимите електронни устройства, както и на електрическите автомобили. Ръстът на производството и употребата на тези батерии е толкова бърз, че редица изследователи поставят резонно въпроса докога ограничените природни ресурси на литий ще могат да осигурят нарастващите потребности. Това обяснява усилията, насочени към разработване на алтернативни Na-йонни батерии, тъй като природните ресурси от натриеви съединения са значително по-големи, което определя

и много по-ниската цена на Na в сравнение с Li. Независимо от вида на носителя на заряд, обаче, важен компонент, определящ капацитета на йонните (разбира се и на всички останали типове) батерии са електродните материали, които трябва да притежават редица характеристики като голяма електропроводимост, механична стабилност, незначителни структурни и обемни промени при заряд-разряд, малко тегло и др., и разбира се да имат относително ниска себестойност. Порьозните метални материали притежават голяма част от тези качества, като допълнителни предимства при използването им като електроди в йонните батерии са голямата им специфична повърхност с много активни центрове, улесненото преминаване на електролита и дифузията на йоните през порьозната структура. В този аспект, създаването на нови порьозни структури с висок капацитет е приоритетно направление в изследванията, насочени към разработване на йонни батерии от следваща генерация, което недвусмислено показва, че проблемът, който е предмет на настоящия дисертационен труд – синтез и характеризирание на нови порьозни електродни материали за йонни батерии - е изключително актуален.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 116 страници, съдържа 54 фигури и 4 таблици. Цитирани са 230 литературни източника, значителна част от които са публикувани през последните 10 години. Дисертацията се състои от следните раздели: Увод, Цели и задачи, Литературен обзор, Използвани методи, Резултати и обсъждане, Изводи и Научни приноси.

В увода е направено кратко въведение относно необходимостта от разработването на нови електродни материали за съхранение на енергия и предимствата на порьозните материали при използването им като електроди в йонните батерии. Поставени са няколко цели и конкретни задачи, около които е съсредоточено цялостното изследване. В Литературния обзор (съставляващ около 30% от обема на дисертационния труд) са представени видовете порьозни материали, техни характеристики и свойства, както и основните им приложения. Описани са различните подходи и прекурсори за получаване на порьозни материали, като в резюме са представени резултати от цитирани публикации. Литературният обзор завършва с глава, озаглавена „Порьозни метални електроди, подходящи за йонни батерии“, в която е акцентирано върху предимствата на докладвани в литературата порьозни материали за приложение в йонните батерии. Значителният брой цитирани литературни източници, както и уменията за синтезирано и систематично представяне на публикуваните в тях резултати, демонстрират по безспорен начин доброто познаване на актуалното състояние на тематиката от страна на кандидата. В следващ раздел са представени накратко основните принципи на използваните методи за получаване и охарактеризиране на изследваните материали. Прави впечатление многообразието от съвременни инструментални методи, подбрани така, че да бъдат охарактеризирани в дълбочина и с необходимата прецизност настъпилите промени в състава, структурата и морфологията на изследваните материали в резултат на тяхното електрохимично третиране.

Основните резултати от изследването и тяхната дискусия са обособени в раздел „Резултати и обсъждане“. Синтезирани и охарактеризирани са сплави на основата на Zn-Sn и Zn-Sn-Bi, както и тернерна сплав $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$. Повечето сплави са получени по метода на бърза закалка от стопилка, като бинерната сплав $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{30}$, е получена и чрез нормално охлаждане. Микроструктурата на изходните сплави, както и след различни електрохимични третириания е изследвана чрез рентгенова дифракция, както и с трансмисионен електронен микроскоп. Допълнителна информация за микроструктурата на изследваните сплави, както и за техния химичен състав е получена чрез енергийно-дисперсионна спектроскопия. Чрез електрохимично селективно разтваряне при подбрани потенциали от изходните сплави са получени порьозни метални структури, част от които са тествани като отрицателни електроди (порьозен Sn получен чрез селективно разтваряне на цинка от $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{30}$ сплав, синтезирана по метода на бърза закалка от стопилка) или компоненти на отрицателни електроди (порьозен материал от $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$ сплав) в йонни батерии. Специфичната повърхност на получените порьозни материали е определена по метода на БЕТ, а тяхната морфология преди и след тестовете като електродни материали е охарактеризирана чрез сканираща електронна микроскопия. Получената чрез селективно разтваряне порьозна структура от $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$ сплав е използвана като механично стабилна и проводима подложка, върху която е отложена сяра като активен материал чрез два подхода – от разтвор и чрез директно накапване. Пригответият материал чрез директно отлагане на сяра е тестван като електрод в Li-йонна клетка. В приложен аспект, най-интересни са резултатите от електрохимичните изпитания на подбрани материали като потенциални електроди за Li- и Na-йонни батерии. С порьозни електроди, получени от $\text{Zn}_{70}\text{Sn}_{30}$ сплав е постигнат първоначален капацитет на разряд в литиевата клетка от 440 mAh g^{-1} , а в натриевата – 205 mAh g^{-1} . Макар и по-ниски от съответния теоретичен капацитет на Sn по време на литиране и содиране, следва да се отбележи, че получените специфични разрядни капацитети за порьозната структура са без наличието на свързващи вещества, което е типично за електродите на основата на калай при Li-и Na-йонни батерии. Въпреки по-високите първоначални стойности на капацитета при Li-йонната клетка, е установена по-добра заряд-разрядна циклична стабилност на порьозния електрод в Na-йонната клетка. С електрод от $\text{Cu}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Al}_{10}$ сплав и отложена сяра като активен материал е определен експериментално в Li-йонна клетка обратим специфичен капацитет от $\sim 230 \text{ mAh g}^{-1}$ при плътност на тока $0.4 \mu\text{A cm}^{-2}$. Полученият капацитет от 230 mAh g^{-1} надвишава теоретичния капацитет на Ag_2S (217 mAh g^{-1}), което показва приноса на Cu_xS компонент към цялостния капацитет на електрода. Установена е много добра циклична стабилност на електрода при повече от 1000 цикъла заряд-разряд и плътности на тока от 1 и 2 A g^{-1} , което се свързва с реакцията на заместване на активния $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_x\text{S}$ материал с Li^+ йони.

Представената дискусия демонстрира добрата теоретична подготовка и уменията на дисертанта да интерпретира експерименталните резултати в контекста на известни факти и механизми, публикувани в литературата.

Изводите обобщават най-съществените резултати, но в по-голямата си част звучат по-скоро като приноси. Би следвало в тази част да се акцентира върху наблюдавани тенденции и оптимизиране на условията за получаване на порьозни материали с потенциал за използването им в йонните батерии.

Основни приноси

Основните приноси на представения дисертационен труд могат да бъдат резюмирани както следва:

- Синтезирани са нови бинерни и тернерни сплави от евтектичен тип по метода на бърза закалка от стопилка.
- Получени са порьозни материали чрез електрохимично селективно разтваряне на синтезираните сплави.
- Охарактеризирани са микроструктурата и съставът на получените материали преди и след електрохимичното селективно разтваряне, както и след тестването им като електродни материали в йонни батерии.
- Селектирани порьозни материали са тествани като отрицателни електроди за Li/Na-йонни батерии.
- При използването на порьозен Sn, получен чрез селективно разтваряне на цинка от Zn₇₀Sn₃₀ сплав, са постигнати сравнително високи стойности на разрядния капацитет в Li- и Na-йонни клетки, при това без наличието на свързващи вещества.
- Постигната е много добра циклична стабилност при използването като електрод в Li-йонна клетка на порьозна метална структура, получена от Cu₆₀Ag₃₀Al₁₀ сплав, върху която директно е отложена сяра като активен материал.

Като обобщение може да се отбележи, че приносите на дисертационния труд са съществени както в научно, така и в научно-приложно отношение и представляват по-нататъшно развитие и обогатяване на знанията в областта на синтеза и характеризирането на порьозни материали за приложение като електроди в йонните батерии.

Авторефератът отразява ясно и точно основните резултати и приноси на дисертацията.

Наукометрични данни

Резултатите от дисертационния труд са обобщени в 3 научни труда, които са публикувани в престижни международни списания с импакт-фактор – Journal of Alloys and Compounds (Q1), Dalton Transactions (Q1) и Journal of Porous Materials (Q2). В 2 от публикуваните статии кандидатът е първи автор. Макар и публикувани наскоро, вече са забелязани 2 цитата на публикациите, в които Евелина Василева е съавтор. Част от представените в дисертацията

резултати са докладвани и на 2 научни форума.

На базата на посочените данни може да се заключи, че наукометричните показатели на дисертационния труд на Евелина Василева отговарят и дори надвишават критериите на ЗРАСРБ и правилника на СУ за претендираната образователна и научна степен.

Роля на дисертанта в проведените изследвания

Фактът, че Евелина Василева е първи автор в съавторство с авторитетен научен колектив в 2 от публикациите, използвани в дисертацията, ми дава основание да заключа, че в голяма степен представените в настоящия дисертационен труд изследвания са лично дело на дисертанта.

Критични забележки, въпроси, препоръки

Много добро впечатление прави както стила, така и цялостното оформление на дисертационния труд и автореферата на български и английски език. Не се забелязват съществени граматически и пунктуационни грешки, каквито за съжаление напоследък са често срещано явление дори в трудове от подобен род.

Имам няколко забележки към дисертационния труд, които са по-скоро от технически характер:

- Всяко конкретно начинание има една конкретна цел. Представените в дисертацията цели са по-скоро етапи от постигането на такава цел, а именно синтезиране и охарактеризиране на нови поръозни материали за приложение като електроди в йонни батерии.
- Някои от фигурите и таблиците са директно копирани от публикации. Въпреки, че съответните публикации са коректно цитирани, бих препоръчал на дисертанта в подобни случаи те да бъдат адаптирани по съответен начин към основния текст.
- На стр. 55 е написано: „...токът нараства значително за много кратко време, като след това се забавя и започва постепенно да намалява.“ – „Токът“ или по-точно „силата на тока“ може да се увеличава и намалява, но не и да се забавя!
- На стр. 60: „В обобщение, получените криви и в двете клетки са сходни с тези докладвани в други изследвания ??? с подобни електродни материали, което доказва, че поръозната структура може да взаимодейства с Li^+ и Na^+ чрез сплавяване.“ – тук задължително трябва да се цитират публикациите, с които се сравняват получените резултати.
- В приносите е записано: „3. Показано е, че поръозните структури на основата на V_i и Sn са подходящи отрицателни електроди в Li/Na йонни батерии, работещи на принципа на „сплавяне“ с литий/натрий.“ – това съдържателно не отговаря на

представените резултати, защото като отрицателни електроди за Li/Na йонни батерии е тестван само поръозен Sn, получен чрез селективно разтваряне на цинка от $Zn_{70}Sn_{30}$ сплав.

Разбира се, тези технически недостатъци не омаловажават получените в дисертацията резултати и не влияят съществено на тяхната интерпретация.

Към дисертанта имам следните въпроси:

- Коя според Вас е причината получените по метода на бърза закалка от стопилка сплави да имат кристална, а не аморфна структура?
- Изследвали ли сте като електроди в Li/Na йонни клетки някои от поръозните структури, получени от тернерните Zn-Sn-Bi сплави?
- Как биха могли да се оптимизират условията за получаване на поръозни електродни материали с по-висок капацитет от същите изходни сплави?

Заклучение

В заключение считам, че представеният ми за рецензиране дисертационен труд по обем, методично ниво, научни приноси и наукометрични данни отговаря на ЗРАСРБ и Правилника за приложението му в СУ „Св. Климент Охридски“ за присъждане на образователната и научна степен “ДОКТОР”. Като имам предвид всичко гореизложено и изхождам преди всичко от научните приноси на дисертационния труд и достигнатото ниво на квалификация на кандидата, препоръчвам на почитаемото научно жури да гласува за присъждане на научната и образователна степен “ДОКТОР” на Евелина Йорданова Василева.

20.09.2023 г.

Рецензент:.....
(проф. дн Марио Митов)