

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен
„доктор“ по професионално направление 4.2. „Химически науки“,
научна специалност „Неорганична химия”

Тема на дисертационния труд: „Метални фосфати като електродни материали в алкални
йонни батерии“

Автор на дисертационния труд: Таня Йорданова Бояджиева

Научни ръководители: доц. д-р Виолета Колева, проф. д-р Радостина Стоянова, ИОНХ-БАН

Рецензент: доц. д-р инж. Деянка Николова, ХТМУ-София, катедра „Обща и неорганична химия“

Темата на дисертацията попада в актуална и важна научна област, свързана със съхранение на енергията, което е от глобално значение. Представените в дисертационния труд изследвания са продиктувани от необходимостта от създаване на нови електродни материали за зареждаеми литиево-йонни, а напоследък и натриево-йонни батерии, които да осигурят висока мощност, устойчивост при работа и да отговарят на екологичните изисквания. Обект на изследванията са алкални преходно-метални фосфати с оливинов тип структура. Този тип интеркалационни съединения се характеризират с тримеренна кристална структура, която остава стабилна при продължително електрохимично циклиране, с което се преодолява един от основните недостатъци на комерсиалните литиево-преходно-метални оксиди, свързан с настъпващите необратими структурни изменения при работа на батерията. Стабилната оливинова структура гарантира безопасност, надеждност и дълъг живот на батерията, поради което фосфо-оливините се считат за най-перспективни електродни материали за приложение при електромобили.

Дисертационният труд съдържа 123 страници, 59 фигури, 9 таблици и са цитирани 213 литературни източници. Структуриран е съгласно изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН и включва всички необходими раздели: Увод, Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Изводи и Литература. Считаю, че съотношението между отделните раздели е оптимално. Дисертацията е написана стегнато, с точен език като стилната и техническата редакция отговарят на стандартите за докторски труд. Таблиците, графиките и цветните фигури са ясни, информативни и прецизно оформени, а електронно - микроскопските снимки са с много добро качество, като позволяват надежден и достоверен анализ на морфологичните характеристики на изследваните образци. Литературният обзор анализира обстойно съвременното състояние на проблема, като обхваща 185 литературни източници, от които около 40% са след 2010 година, което потвърждава актуалността на

темата на дисертацията. Разгледан е принципът на действие на литиево-йонните и натриево-йонните батерии, като са очертани различията по отношение на изискванията на катодните и анодните материали, произтичащи от разликите в свойства на литиевите и натриевите йони. Направен е систематизиран преглед на основните класове катодни материали като литиеви и натриеви преходно-метални оксиди със слоеста и шпинелна структура и полианионни съединения. Акцентът при разглеждането е върху кристалохимичните и структурните им характеристики и тяхното влияние върху електрохимичните свойства. Критично са оценени предимствата и недостатъците както на отделните класове катодни материали, така и на литиевите и съответните натриеви аналози. По-обстойно внимание е отделено на различните полианионите съединения. Тяхното предимство пред оксидите е, че те се характеризират с по-висок работен потенциал, по-голяма термична стабилност в делитирано или денатрирано състояние. Полианионните съединения притежават голямо разнообразие от кристални структури, което дава възможност за катионно и анионно заместване и оттук за модифициране и оптимизиране на електродните материали. Напълно основателно разглежданията са фокусирани върху литиево преходно-металните фосфати, структурен тип оливин, и особено върху железния и мангановия представител на фосфо-оливиновата фамилия. Те работят при потенциали съвместими с използваните електролити, безвредни са и с ниска цена, което ги определя като перспективни обекти на изследване. Разгледани са методите за синтез на литиеви фосфо-оливини, които са критично оценени по отношение на възможността за получаване на наноразмерни материали, както и такива с контролирана морфология, като тези характеристики са от особено значение за преодоляване на техните недостатъци. Изчерпателният преглед на литературата по отношение на натриеви фосфо-оливини показва, че този тип съединения са много слабо изучени. До началото на изследванията по дисертацията през 2013 г са известни около десетина статии, повечето от които са върху кристалохимията и синтеза по електрохимичен път на NaFePO_4 и само една статия върху получаване на оливинов тип NaMnPO_4 по химичен път. Това обстоятелство, от една страна, предопределя основните задачи в изследователската програма, а от друга - придава до голяма степен новаторски характер на проведените изследвания върху натриевите фосфо-оливини. Като цяло литературният обзор е много добре систематизиран, изложен е сбито и ясно, което показва, че докторантката добре познава специализираната литература по темата. Литературният обзор завършва с ясно изразени изводи, от които произтича целта на дисертацията: да се разработят нови химични подходи за синтез на манганови и железни фосфо-оливини с подредена структура и контролирана морфология като катодни материали за алкално-йонни батерии.

Работните задачи са конкретни и в унисон с поставената цел. Експерименталните изследвания са планирани логично и включват синтез, физикохимично охарактеризиране и електрохимични изследвания, като по този начин представляват един цялостен завършен цикъл на научно изследване.

Представеният експериментален материал по отношение на обема е впечатляващ. Прилагането на прекурсорни методи на синтез на целевите продукти налага предварително синтезиране и пълно охарактеризиране и на самите прекурсори. Синтезът на прекурсорите и фосфо-оливините са описани ясно и с достатъчно детайли.

За охарактеризиране на фосфатите са използвани голям брой съвременни методи за анализ, които са удачно съчетани и предоставят допълваща се информация, което гарантира достоверността на експерименталните данни и тяхната интерпретация. Фазовият състав е определен чрез прахова рентгенова дифракция, структурата по метода на Ритвелд, локалната структура на фосфатните групи е изучена чрез ИЧ спектроскопия, морфологията на прекурсорите и фосфо-оливините чрез сканираща електронна микроскопия (СЕМ) и трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ). Използвани са и диференциален термичен анализ (ТГи ДТА), енергийно дисперсионна спектроскопия (ЕДС), както и специфични електрохимични методи и по-ограничено Раманова спектроскопия. Изследванията на процесите на интеркалация /деинтеркалация в моделни електрохимични клетки са свързани с редица експериментални затруднения, с които докторантката успешно се е справила.

Направените достоверни и обосновани заключения от проведените структурни, морфологични и електрохимични изследвания показват, че докторантката Таня Бояджиева има висока научно-методологическа култура и владее много добре съвременните методи за анализ.

Приложените нетрадиционни съвременни методи на синтез, направеният задълбочен структурен и морфологичен анализ, както и обоснованите заключения са доказателство за успешното изпълнение на докторанската научна и образователна програма.

В резултат на многобройните експерименти и критично интерпретираните резултати се очертават най-важните изводи:

❖ **Разработени са нови, неописани в литературата, методи за синтез:**

1. Получени са две полиморфни модификации на NaMnPO_4 при ниски температури – оливинов тип чрез йонно-обменни реакции на калиеви и амониево-манганови дитмарити и марицитен тип чрез термично разлагане на натриево-манганов фосфатно-формиатен прекурсор.
2. Синтезирани са амониеви-желязо-манганови дитмаритен тип соли като прекурсори за получаване на смесени желязо-манганови фосфо-оливини.
3. Получени са желязо-съдържащи литиеви фосфо-оливини чрез йонно-обменни реакции на литиеви соли и амониеви-желязо-манганови дитмарити.

❖ **За първи път е доказано, че:**

1. NaMnPO_4 е химически инертен в електролит на основата на разтвор на LiPF_6 в етилен карбонат-диметил карбонат.

2. NaMnPO_4 е електрохимично активен като катоден материал в моделна литиева клетка и е установен механизма на електрохимичната реакция.

❖ **Получени са нови данни за:**

1. Спектроскопските характеристики на двете полиморфни форми на NaMnPO_4 .
2. Структурните, ИЧ спектроскопски и морфологични характеристики на смесени желязо-манганови дитмаритни соли, като подбрани прекурсори за синтез на съответните литиеви фосфо-оливини.

❖ Определени са условията за отлагане на въглеродни сажди върху натриево-манганови фосфо-оливини, като получените наноразмерни композити имат непроменена структура.

Научните резултати по темата на дисертационния труд са обобщени в три публикации в авторитетни списания с импакт фактор:

- Cryst. Eng. Comm., 2013, IF = 3,879 по която има 5 цитата
- Bulg. Chem. Comm. ,2013 , IF=0,32
- RSC Advances, 2015, IF=3,84 по която има 4 цитати за 2016 и 2017 г.

Високият среден импакт фактор (2.7), съчетан с големия брой цитати, особено като се има предвид, че част от тях са от предходната и настояща година, доказва актуалността и значимостта на проведените изследвания. За отбелязване е и фактът, че и трите публикации са излезли в периода на тригодишното редовно обучение на докторантката, което говори за добре осмислено, планирано и изпълнено научно изследване. В две от публикациите докторантката е на първо място, а в третата е на второ място. С изключение на двамата ръководители, останалите съавтори са специалисти в областта на трансмисионната електронна спектроскопия, така че личният принос на докторантката при изработване на дисертацията е несъмнен.

Докторантката Таня Бояджиева е участвала с доклади в 6 конференции и семинари, както и в 7 постерни сесии в страната и чужбина (Русия, Испания, Чехия). Публикационната дейност по темата на дисертацията напълно отговаря и надвишава изискванията за придобиване на образователна и научна степен „доктор“.

Приносите на дисертационния труд се отнасят основно до разработване на оригинален метод за получаване на натриево-манганов фосфат с предварително зададена оливинов тип структура, както и предоставяне за първи път на експериментално доказателство за способността на този материал да интеркалира обратимо литиеви и натриеви йони. Наред с това проведените изследвания обогатяват съществуващите знания за структурните и спектрални характеристики на фосфатни съединения с оливинов и дитмаритен тип структура.

Нямам възражения и забележки по дисертацията. Авторефератът е структуриран много добре и отразява убедително основните резултати и научни приноси.

Позволявам си единствено да отбележа, че според изискванията на IUPAC, наименованието на H_3PO_4 е ортофосфорна киселина, а солите - ортофосфати. В

специализираната по темата литература, както се убедих, разглежданите съединения се описват като "фосфати". Предполагам това е направено с оглед да се олекоти дългото наименование на тези двойни соли, което докторантката е възприела.

Имам следния въпрос към Таня Бояджиева: Разработили сте метод за синтез на оливинов-тип NaMnPO_4 от два прекурсора – калиев и амониев, но в дисертацията са представени електрохимични изследвания само върху образец, получен от калиев прекурсор. Изследвана ли е електрохимичната активност на образците, синтезирани от амониев прекурсор и ако има такива данни какво показва сравнението?

Заклучение

Дисертационният труд е продължение на задълбочените изследвания върху интеркалационни материали за литиево-йонни батерии, провеждани в лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали“ към ИОНХ-БАН. Значимото в дисертацията, е че за първи път са изучени полианионни съединения и по-специално алкални преходно-метални фосфати, като обещаващи електродни материали за алкални-йонни батерии. Представената дисертация е изработена на високо научно ниво. Дисертационният труд по обем на изследвания, методологично ниво, научни резултати и приноси в научен и научно-приложен аспект, както и по наукометрични показатели напълно отговаря и надвишава изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН. Основавайки се на изложеното дотук, давам положителна оценка и убедено препоръчвам на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на образователна и научна степен "доктор" на Таня Йорданова Бояджиева.

26.06.2017 г.
гр. София

Рецензент:
доц. д-р инж. Деянка Николова