

РЕЦЕНЗИЯ

от д-р Мария Милинова Миланова, професор,
Софийски университет „Св. Климент Охридски“

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен 'доктор'
професионално направление 4.2. Химически науки (Химия на твърдото тяло)

Автор: Мария Лазарова Калъпсъзова

Тема: Натриеви интеркалационни оксиди като катодни материали за екологични йонни батерии

Научни ръководители: проф. д-р Екатерина Жечева, проф. д-р Радостина Стоянова,
Институт по обща и неорганична химия, БАН

1. Общо описание на представените материали

Със заповед № РД.09.53. от 05.05. 2017 г. на Директора на ИОНХ-БАН съм определена за член на научното жури за осигуряване на процедура за защита на дисертационен труд на тема „Натриеви интеркалационни оксиди като катодни материали за екологични йонни батерии“ за придобиване на образователната и научна степен 'доктор', в професионално направление 4.2. Химически науки (Химия на твърдото тяло). Автор на дисертационния труд е Мария Лазарова Калъпсъзова, докторантка в редовна форма на обучение към Института по обща и неорганична химия, БАН, с научни ръководители проф. д-р Екатерина Жечева и проф. д-р Радостина Стоянова от същия институт.

Комплектът представени документи по процедурата е пълен, в съответствие с изискванията и документите в него са подредени грижливо. Докторантката е приложила автобиография, дисертация, автореферат на дисертацията, копия от 3 публикации с резултатите от работата по дисертацията, списък на научните публикации и забелязаните цитати, списък с участия в научни форуми (международни и национални) и списък с награди от научни форуми. Представеният от Мария Лазарова комплект материали на хартиен носител е приложен и в електронна форма.

2. Кратки биографични данни за докторантката

Мария Лазарова е родена през 1985 г. Завършила е ХТМУ, София, през 2008 г. с квалификация инженер-химик и придобита образователна степен бакалавър, а през 2009 г. придобива образователната степен магистър. Зачислена е като докторантка в ИОНХ, БАН на 01.01.2013 г., а на 01.01.2016 г. е отчислена с право на защита. В периода след отчисляването работи като химик в същия институт. По време на работата по дисертационния труд е преминала едномесечен курс на обучение, финансиран от проект „Наука и бизнес“, в Университета на Кордоба, Испания.

3. Актуалност на тематиката и целесъобразност на поставените цели и задачи

Дисертационният труд представя комплексно изследване в областта на материалознанието и химия на твърдото състояние, темата е пряко свързана с изследвания, засягащи актуалния проблем за

съхранение на енергията. Работата се отнася до синтез и охарактеризиране на натриеви смесенометални нестехиометрични оксиди като материали за електроди за натриеви йонни батерии като алтернатива на литиеви йонни батерии. Целта е да се преодолеят някои недостатъци на литиевите йонни батерии, сред които тяхната термична нестабилност и висока цена, както и да се разработят екологично-съобразни източници за съхранение на енергия. Активната научно-изследователска работа, която се извършва от научната общност в световен мащаб по проблемите на разработване на източници за съхраняване на енергия, е видна и от цитираната в дисертацията литература, основната част от която са публикации след 2000 година, а голям брой публикации дори са след 2010 година. Наблюдаваните цитати на публикуваните работи върху дисертационния труд (общо 14) са също белег за актуалност и значимост на тематиката.

При поставените цел и задачи се наблюдава класическата връзка състав – структура – свойства – приложения, в случая на смесените слоеви оксидни системи. Конкретните задачи обхващат подбор на подходящ метод за синтез, осигуряващ хомогенност на оксидната система, подбор на методи за охарактеризиране, осигуряващи цялостна информация за оксидите, изследване на електрохимичните свойства и реактивоспособността на оксидите спрямо използваните електролитни разтвори.

4. Познаване на проблема

Добро впечатление прави високото ниво на познаване на състоянието на проблема за съхраняване на енергия както от теоретична, така и от приложна гледна точка. Достъпният литературен материал е творчески оценен в литературния обзор и много активно и уместно използван при тълкуването на резултатите от разнообразните изследвания и експерименти за изясняване на структурата и на функционалните свойства на получените нестехиометрични слоеви оксиди.

5. Характеристика и оценка на дисертационния труд

Дисертационният труд се състои от 7 части: увод, литературен обзор, цел и задачи, експериментална част, резултати и обсъждане, изводи и списък с цитираната литература и съдържа 133 страници, 47 фигури, 14 таблици и 273 цитирани източника. Богатият илюстративен материал от една страна дава ясна представа за големия обем извършена работа, а от друга спомага да се оцени потенциалът на синтезираните образци като електродни материали.

Литературният обзор представя кратък преглед на познатите използвани анодни и катодни материали, както и преглед на електролити за натриево-йонни батерии. Показани са предимствата на натриево-йонните батерии пред литиевите като цена, безопасност, екологична съвместимост. Прегледът е аналитичен, съдържащ критична оценка на положителните и слаби страни на различните познати материали. Прави много добро впечатление фактът, че информацията, обобщена в литературния обзор, не е случайно поднесена. Големият брой цитирани в дисертационния труд литературни източници не е самоцелен, а отразява интереса към темата и последователното и постепенно въвеждане в проблематиката на разработване на материали за нов тип натриево-йонни батерии като алтернатива на литиево-йонните. Представянето на различните класове структури

целенасочено обосновава причините за насочване на изследванията в дисертационния труд към слоестите натриево-никелово манганови оксиди.

Литературният преглед е много добре организиран и подреден, прегледно оформен и очевидно полезен при тълкуванията и показва отлично познаване на проблемите, свързани с тематиката на дисертационния труд. Много добре е проследена връзката структура-електрохимични свойства, която е в основата на функционалните свойства на синтезираните смесенометални оксидни системи.

На основа на литературния обзор е направено обобщение на насоките на изследванията в областта на електродните материали за натриево-йонни батерии и на тяхна основа е формулирана кратко и ясно целта и са посочени задачите за нейното изпълнение.

Същността на работата, представена в експерименталната част и особено в глава 5, Резултати и обсъждане, представлява изследване на индивидуални ацетати и преди всичко на получените на тяхна основа смесенометални оксиди, охарактеризиране и изследване на електрохимичните свойства на оксидите и тълкуването им в светлината на получената структура. Удачно подбраният метод за синтез е едно от условията за добрите резултати, получени в работата. В литературата натриеви слоести оксиди са получавани чрез класически твърдофазни реакции като за първи път е използван метод на лиофилизация при работата върху дисертационния труд. Коментиран е синтез чрез лиофилизация на разтвори, съдържащи метални йони и оцетна киселина, както и лиофилизиране на водни разтвори на изходни кристални ацетати. Интересно е дали са тествани и двата синтетични подхода в работата. Не е споменато, но се очаква влияние на стойността на рН на разтвора върху състава на аморфните фази. Може да се предположи, че използваните като изходни вещества ацетати-кристалохидрати са търговски продукти, тъй като не се обсъжда тяхното получаване в дисертационния труд или в публикациите по него. Споменатите комплекси на преходнометалните йони с ацетатните йони не са подкрепени с цитати, но в литературата има подобни данни.

За охарактеризиране на получаваните оксидни системи $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 0,5; 0,67; 0,75; 1$) са използвани голям брой съвременни методи за анализ като термогравиметричен анализ/диференциален термичен анализ, прахова рентгенова дифракция, неутронна дифракция, сканираща и трансмисионна електронна микроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, лазерна аблация с индуктивно свързана плазма в съчетание с мас-спектроскопия, електронен парамагнитен резонанс, електрохимична импедансна спектроскопия. Използваните разнообразни техники за охарактеризиране определят достоверността на получените резултати. Много важна част от изследванията заема изучаването на електрохимичните свойства, както в моделни натриеви, така и в моделни литиеви клетки. Проследени и анализирани са протичащите изменения на повърхността на електродните материали и в структурата на натриевите оксиди при обратима електрохимична интеркалация на натрий и литий.

При изследване на термичните свойства на изходните индивидуални ацетати чрез термогравиметричен/диференциално-термичен анализ са установени ефекти, резултат от

дехидратация и разлагане на ацетатите, както и от влиянието на природата на металния йон, като е установено повишаване на температурата на разлагане в посока манган – никел - натрий. Предполага се, че при съвместното разлагане на ацетатите протичат реакции на взаимодействие между съединенията на никел, манган и натрий.

Установено е на основа на рентгенова дифракция и ТЕМ и чрез съпоставяне с литературни данни, че синтезираните слоеви РЗ-тип оксиди се характеризират с добра структурна стабилност при продължително циклиране и интеркалиране на натрий (РЗ-тип структурата се запазва при обратимата интеркалация), както и със способност за работа при висока скорост на заряд/разряд. Геометричният път на Na^+ йони в РЗ-тип структурата определя бърза дифузия в сравнение с дифузия на Li^+ йони в ОЗ-тип структурата при литий-преходнометалните оксиди, което е предимство на натрий- пред литий-съдържащите оксиди.

При охарактеризиране на локалната структура на оксидите чрез ТЕМ е установено появяването на тригонална свръхструктура, производна от слоестата структура, която е изследвана чрез неутронна дифракция. Установено е, че нейното образуване зависи от съдържанието на натрий. Предполага се, че най-вероятно основната движеща сила при формирането на свръхструктурата е подреждането на натриевите йони и ваканциите в незапълнените натриеви слоеве.

Интересни и важни за потенциално приложение на оксидите са изследванията върху взаимодействието на оксидите както със свързващото вещество, така и с електролитния разтвор в хода на електрохимичната реакция. Заключениета, направени на основа на рентгенова фотоелектронна спектроскопия показват, че решаващи се оказват потенциалните граници, като по-тесни граници от 2-4 волта имат щадящо действие върху оксида и съответно се наблюдава по-добра циклична стабилност.

За първи път е показано, че синтезираните оксиди с трислойно подреждане могат да интеркалират и литиеви йони. Доказано е, чрез сравнение с предходни данни за електрохимични отнасяния, както и на основа на рентгенова дифракция и ТЕМ, че се формира литиево-натриева фаза със структура ОЗ-тип след електрохимична интеркалация на литий в РЗ-тип $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Тази фаза участва в обратимата електрохимична реакция.

Дисертационният труд е написан на високо научно ниво, разбираемо и логично, с впечатляваща свобода при тълкуване на резултатите, за което спомага много доброто познаване на използваните методи за анализ и литературните данни и отлично боравене с тях. Авторефератът отразява основните резултати, постигнати и представени в дисертацията.

6. Приноси и значимост на разработката за науката и практиката

Докторантката е направила оценка на приносите си лаконично и ясно. Много добре формулирани, те отразяват главното, а именно изолирана е нова структурна модификация на натриево-никелово-манганови оксиди, характеризираща се с трислойно подреждане от РЗ-тип. Оценена е специфичната способност на тази модификация да интеркалира обратимо както натриеви,

така и литиеви йони. Интеркалационните свойства на слоестите натриево-никелово-манганови оксиди осигуряват потенциал за приложението им като електродни материали за алкално-йонни батерии.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд

Публикациите, които отразяват резултатите от дисертационния труд са три, в *J. Solid State Electrochem* (*IF = 2,08 за 2015/2016*), *J Mater. Chem. A* (*IF = 8.262 за 2015/2016*) *ChemPlusChem* (*IF = 2,44 за 2015/2016*). Публикациите са колективни, съвместна работа на докторантката и научните ръководители, признанието за приноса на докторантката може да се оцени от факта, че тя е първи автор и в трите публикации. Първата публикация е получила към момента на предаване на дисертационния труд за рецензия 3, втората - 4, а третата 7 цитирания в трудовете на други автори. Резултатите от работата са представени с 5 устни доклада на научни форуми в България и с постерни съобщения на международни и на научни форуми в България. Докторантката е получила награди за най-добър постер и за най-добър научен доклад при участие в научни форуми у нас и в чужбина.

8. Критични забележки и препоръки

Нямам принципни критични бележки по същността на научните трудове, дейността на докторантката и представените материали. Считаю, че тематиката е перспективна, изследванията са актуални и представените публикации са добра основа за тяхното продължаване.

Мисля, че е интересно да се коментира в какво се състои икономическата изгодност на получения катоден материал. Интересно би било на основа на резултатите и тълкуванията в работата да се направи прогноза за възможна интеркалация в получените слоеви оксиди на други еднозарядни йони с радиуси, близки до тези на литий и натрий, например калиеви.

Забелязани са някои правописни и печатни грешки, както и някои двусмислени изрази, като например „прекурсорен метод на синтез на основа на...“ (стр. 111), вероятно поради буквален превод от английски.


9. Лични впечатления

Не познавам лично докторантката. Работи в екип от специалисти на изключително високо ниво, което неминуемо дава своето отражение върху нейната работа и познанията, които придобива. Получава възможност да специализира, макар и за кратко в чуждестранен университет, както и да участва в международно сътрудничество. Това ѝ позволява да повиши образователната си и научна подготовка и осигурява добра основа за бъдещото ѝ развитие като изследовател.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд на Мария Лазарова съдържа научни резултати, които представляват оригинален принос в науката. Докторантката показва, че притежава задълбочени теоретични знания и умения в направление Химически науки. Поради това убедено давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено в рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат,

постигнатите резултати и приноси, и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен 'доктор' на Мария Лазарова в професионално направление 4.2. Химически науки (Химия на твърдото тяло).

Рецензент: 
Проф. д-р Мария Миланова

30.06.2017 г.