

## СТАНОВИЩЕ

на дисертационен труд на тема:

### **„Натриеви интеркалационни оксиди като катодни материали за екологични йонни батерии”**

за присъждане на образователна и научна степен “Доктор”

**Професионално направление: 4.2. Химически науки (Химия на твърдото тяло)**

**Дисертант: Мария Лазарова Калъпсъзова**

**Изготвил становището: доц. д-р Антония Евгениева Стоянова, ИЕЕС – БАН**, член на Научно жури, назначено от директора на ИОНХ- БАН, заповед Nr. РД.09.53 от 06.05.2017 г. и Решение на Научното жури от първото му заседание, състояло се на 10.05.2017 г.

#### **Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем**

Дисертационната работа на Мария Калъпсъзова е посветена на един твърде актуален проблем в сферата на акумулиране на енергия и по-точно до подбор на нови електродни материали и реализиране на нов тип батерия – натриево-йонна, алтернатива на широко използваната понастоящем литиево –йонна батерия. Предлаганият подход на замяна на литиевите с натриеви йони при запазване на интеркалационния механизъм на действие и постигане на бърза и обратима интеркалация, както и получаване на оксиди с нови структури е научно предизвикателство и прави разглежданата дисертационна работа едно съвременно и задълбочено проучване, което предполага получаването на интересни фундаментални и практически резултати.

#### **Основни научни и научно-приложни приноси.**

Дисертационният труд е добре структуриран, представен е на 133 страници в т.ч. 52 страници литературен обзор, 68 страници експериментална част с анализ на резултатите и 10 страници списък на използваната литература. Работата съдържа 47 фигури и 14 таблици, като в нея са цитирани 273 литературни източника.

Литературният обзор е много систематично и ясно изложен и на база натрупаната информация от него са обобщени основните насоки за бъдеща дейност, които са определили мотивацията за формулиране на конкретната цел и произтичащите от нея задачи на настоящия дисертационен труд.

В изпълнение на поставената цел на проведеното изследване на основата на метода на лиофилозация и последващо термично разлагане са получени натриево-никелово-манганови оксиди  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ( $x$  варира в границите 0.50 до 1.00 mol), като е установено, че те

кристализират при температури над 400 °C в структурен P2-тип, а между 500 и 700 °C се образува добре изкристализирал  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  с трислоен тип структура (P3-тип структура). Получените оксиди са охарактеризирани чрез съвременни и взаимодопълващи се физикохимични методи (DTA/TGA, XRD, неутроннодифракционен анализ (проведен в Техническият университет в Мюнхен, Германия), SEM, TEM, XPS и EPR).

Електрохимичната интеркалация на натрий и литий в получените слоеви оксиди е изследвана с помощта на електрохимични методи в моделни натриево, респ. литиево-йонни клетки спрямо метален натрий, респ. литий като анод. Използван е и методът на електрохимичната импедансна спектроскопия, който дава възможност за по-пълно изучаване на процесите, протичащи при работа на катодните материали.

Установено е, че P2- фазата може да се използва като активен катоден материал единствено в натриево-йонните клетки, докато P3-фазата е подходяща за катоден материал както в хибридни, така и в натриево- йонни клетки. По-добрите параметри на работа на натриево-йонни клетки при високи скорости на заряд и разряд илюстрират, че слоевите оксиди интеркалират по-бързо и лесно по-големите  $\text{Na}^+$  йони в сравнение с по-малките  $\text{Li}^+$  йони. Полученият резултат се дължи на разликата в структурата на получените слоеви оксиди, изразяваща се в по-висока скорост на дифузия на  $\text{Na}^+$  в P3-тип структура спрямо тази в O3-тип структура и е безспорно се явява предимство на получените оксиди. Показано е също, че в използваните органични електролити се образува пасивен слой върху повърхността на слоевите оксиди, който е стабилен при многократно зареждане и разреждане.

Приносите на дисертационната работа основно са отнасят към фундаменталното материалознание, но имат и приложен характер и най-общо могат да се формулират по следния начин: Предложен е нов икономически изгоден катоден материал за литиево-йонни батерии на основата на слоеви натриево-никелово-манганови оксиди, като е получена нова структурна модификация, характеризираща се с трислоено подреждане от P3-тип. Благодарение на структурата си, тази фаза показва специфичната способност да интеркалира обратимо както натриеви, така и литиеви йони и се превръща в перспективен електроден материал за екологични алкално-йонни батерии.

### **Описание и оценка на представените материали и отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература**

Резултатите от проучванията, извършени в разглежданата дисертационна работа са отразени в 3 публикации в авторитетни научни списани с висок импакт фактор, напълно отговарящи и надвишаващи изискванията за публикации: Journal of Solid State Electrochemistry, Journal of Materials Chemistry A и ChemPlusChem. Заедно с това постиженията на докторантката са

популяризиран и на 12 научни конференции (с 5 устни и 7 постерни доклада), като 3 от тях са в чужбина и за 3 от тях докторантката е спечелила награди. Очевидно актуалната тематика и прецизното изпълнение на изследването са оценени и от чуждестранни учени. За това говори броят на намерените цитати (общо 12 за трите публикации), като една от тях, публикувана в края на 2015 година, вече има 7 цитата.

### **Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.**

Критични бележки към дисертантката нямам.

Авторефератът адекватно отразява постигнатите резултати в дисертацията. На страница 20 от него е допусната техническа грешка (фиг. 15 следва да се корегира на фиг. 11).

### **Заклучение**

Представеният ми за становище дисертационен труд представлява образец на компетентно научно изследване, с правилно подбрани цели и методи за провеждане на експеримента и по обем на проведените експерименти надхвърля изискванията за такава работа. Използваните методи на изследване, както и дискусиата, проведена на високо научно ниво, подчертават израстването на дисертантката и високата ерудираност на нейните ръководители. Усвояването на сложни, но модерни методи на изследване очевидно са допринесли за сериозното повишаване на познанията и квалификацията на дисертантката.

Въз основа на гореизложеното и на очевидните научни приноси в дисертационната работа предлагам на Научното жури да **присъди на Мария Лазарова Калъпсцова образователната и научна степен „ДОКТОР“.**

София, 21. 06. 2017 г.

Изготвил становището:



Доц. д-р Антония Стоянова