

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Георги Вячеславович Авдеев, представен за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР”

**тема** на дисертационния труд :

„Синтез, структура, термична стабилност и електрохимични свойства на катионно заместени шпинели  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{M}'=\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ )”

рецензент: доцент д-р Росица Петрова Николова

Дисертационният труд на Георги Авдеев представлява комплексно изследване на група катионно заместени шпинели, изискващо задълбочени познания в различни области на физиката и химията на материалите и използване на голям набор от експериментални методи за синтез и анализ на получените материали.

Кристалната структура на шпинела е известна с това, че позволява внедряването на различни по вид и валентност катиони в тетраедричните и октаедрични празнини, образувани от „подреждането” на кислородните атоми. Това е предпоставка за широкия спектър от физични и химични свойства на материалите с подобна структура, което прави шпинелите един от интензивно изучаваните класове. В една от водещите бази данни за научни публикации ScienceDirect с думата шпинел откриваме над 40 000 публикации, като само за последната година са над 2 000. Цифрите недвусмислено показват, че изследванията, предмет на дисертационния труд са актуални и интересни за научната общност. Важно е обаче, да се отбележи приетото от докторанта и неговия научен ръководител изключително голямо предизвикателство да се намери интересен проблем и да добавят нови данни към внушителното количество информация касаеща тази група съединения. **Темата на дисертационния труд**, в този смисъл, е много добре прецизирана и предполага интересно от научна и приложна гледна точка изследване. **Целите на дисертационния труд** са насочени към решаването на чисто практически проблеми, свързани с някои недостатъци на  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  шпинела, в качеството му на електроден материал и са формулирани, като *изследване на влиянието на методите на синтез и промените в химичния състав върху морфологията, кристалната структура, структурната стабилност, фазовите превръщания и електрохимичното поведение на катионно заместени  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{M}'=\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ ) шпинели.*

Представеният дисертационен труд е в обем от 112 *страници*, много добре илюстриран с 44 *фигури* и включва 18 *таблицы*. Приложен е списък с използваната и

цитирана научна литература, наброяваща 171 източника, както и списък с публикациите на дисертанта по темата на дисертацията, състоящ се от 4 статии в специализирани международни списания и 3 доклада, представени на международни конференции. Добро впечатление прави и въведения в началото списък с използваните съкращения, улесняващ до голяма степен читателя. Дисертацията е с качествено техническо съдържание, оформена е много естетично и като се добави стегнатия и точен стил, четенето и представлява истинско удоволствие.

Дисертационният труд е структуриран в 7 части.

В част 1 “Увод” е направен кратък анализ на кристалната структура на шпинела, ясно са обосновани поставените за решаване проблеми и са представени целите на изследователската работа. Систематизирани са основните функционални и корелационни зависимости между структурните параметри и някои кристалохимични характеристики на оксидните шпинели, кристализиращи в кубична  $Fd-3m$  пространствена група. Един от често дискутираните въпроси, свързани с кристалохимията на шпинелите е начинът на разпределение на катионите в кристалната структура - характеристика пряко свързана с физичните и химичните им свойства. Докторантът описва зависимостите между характерните за структурата на шпинела кристалоструктурни и кристалохимични параметри и значението им за извеждането на достоверни модели на катионно разпределение. Този задълбочение анализ е последван от кратко и точно формулиране на структурните промени настъпващи при деитеркалиране на литий от чист  $LiMn_2O_4$  и свързаните с това недостатъци при използването му като катоден материал. Логично следва формулирането на целите на дисертационния труд и последващото им свеждане до решаването на *пет добре дефинирани научни задачи*.

В част 2 “Методи за синтез и охарактеризиране на образците” ясно са обособени части, описващи подготовката на изследваните материали и методите приложени за охарактеризирането им. Посочени са данни за използваните реактиви и основните характеристики на синтетичната и аналитичната апаратура, както и параметрите на проведените експерименти. Специално внимание е отделено на теоретичните основи на метода на Ритвелд. Направено е сравнение между принципите за уточняване на кристална структура, използвайки прахови и монокристали образци. Изследванията на дисертанта предполагат използване на структурни данни получени от прахови проби и уточняване на структурни параметри на база прахови рентгенодифракционни данни, ето защо познаването на принципите, използвани в метода на Ритвелд са много важни за правилната интерпретация на получените резултати.

В част 3 “Рентгенографски, термоаналитични, масспектроспектрометрични и електрохимични изследвания на термичната стабилност на хром заместени  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $0.2 \leq y \leq 0.8$ ) и двойно заместени  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{M}'=\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ;  $y=0.01$  и  $0.06$ ,  $z=0.01$ ) шпинели, получени чрез самоподдържащо се горене на захароза” са включени резултати от изследванията само на хром заместени шпинели. Вероятно предвидените за публикуване в тази част данни са били в следствие разпределени в две части (трета и четвърта), но заглавието е останало непроменено, което в този вид е малко подвеждащо. Проведените експерименти и интерпретацията на получените данни водят към успешното решаване на първата от петте научни задачи на дисертационния труд. Работата по втората научна задача е описана в част 4 „Двойно заместени  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{M}'=\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ;  $y=0.01$  и  $0.06$ ,  $z=0.01$ ) шпинели”. Само за решаването на първите две научни задачи са синтезирани 13 нови съединения, и за получаването им успешно е адаптиран метода на саморазпространяваща се реакция на горене. Направени са изводи, съответстващи на целите на изследването, а именно установяване влиянието на заместящите катиони върху структурните параметри и свойствата на получените материали. В допълнение проведените експерименти и интерпретацията на данните позволяват на докторанта да предложи част от получените нови модифицирани шпинели за подходящи като енергийни източници за хибридни и електрически превозни средства.

В следващите две части са представени резултатите от решението на останалите три научни задачи, свързани с изследвания на титан съдържащи шпинели. Част 5 Структура на Ti-заместени  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  ( $0.2 \leq y \leq 1.5$ ) шпинели представя интересен подход за доказване на подходящия модел на катионно разпределение и определяне координацията на титана в изследваните съединения. Описани са четирите възможни модела на катионно разпределение за  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  с  $0.0 \leq y \leq 1$  и са анализирани наблюдаваните и изчислени, според зададените модели, структурни параметри за известните съединения от изследваната система. Експериментално са проверени и хипотезите на други автори за координацията на титана. В резултат на подробния анализ еднозначно е доказано, че един от предлаганите модели е с най-голяма достоверност и е приложим за известните съединения от изследваната система. Това позволява използването на този модел за описание на механизма на извличане на лития от структурата на  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  шпинелите и за обяснение на настъпващите при този процес структурни промени. Изяснява се и, констатираното от други изследователи, неочаквано електрохимично поведение на титанзаместените шпинели. Работата за изясняване на структурните и фазови превръщания на Ti-заместени  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  (

0.2≤y≤1.5) шпинели включва синтез и модифициране на 10 нови съединения и уточняване на структурните им параметри. **Синтезът и кристалната структура на  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$**  са описани в **част 6**. Систематизирайки известните до момента данни е предвидено съществуването на съединение с предварително зададени структура и химичен състав. Докторантът успява да синтезира и в последствие да уточни *кристалната структура на това ново съединение* използвайки прахови рентгенодифракционни данни.

Изводите от изследванията са систематизирани в **Част 7 Обобщени изводи**, а научните и научно-приложните приноси, отразени в дисертационния труд са групирани, като: 1. Приноси към препаративната химия на твърдото тяло; 2. Кристалоструктурни и кристалохимични приноси; 3. Приноси към електрохимичното охарактеризиране на двойно заместените  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_z\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+3}$ ) шпинели. Позволявам се накратко да ги формулирам по следния начин:

1. Методът на саморазпространяващото се горене е адаптиран за получаване на катинозаместени  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{M}'=\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ) шпинели.
2. Предложен е начин за оптимизиране на средния размер на кристалитите на  $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Li}$ ,  $\text{M}'=\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ) шпинели, чрез контрол на концентрацията на реакционната среда и скоростта на горене, използвайки различни съотношения на количествата окислител/редуктор.
3. Доказано е, че новосинтезираните  $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$  и  $\text{LiMn}_{1.99-y}\text{Li}_y\text{M}_{0.01}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Al}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ;  $y=0.01$  и  $0.06$ ) шпинели са перспективни катодни материали за обратими литиеви йонни батерии.
4. Отхвърлен е моделът на катионно разпределение, допускащ тетракоординиран  $\text{Ti}^{4+}$  в  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  шпинели и е потвърден предложението от Петров и съавтори модел, включващ наличие на  $\text{Mn}^{2+}$  в тетраедрична и  $\text{Ti}^{4+}$  в октаедрична координация.
5. Доказано е, че химичното извличане на  $\text{Li}^+$  от  $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_4$  води до получаването не на  $\lambda \text{MnO}_2$ , а на смес от аморфен  $\text{TiO}_2$  катионно дефицитна кристална фаза.
6. Предсказано и експериментално доказано е съществуването на нов литиево-титанов шпинел  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4$  кристализиращ в  $\text{P4}_3\text{2}$  пространствена група.

В заключение мога да кажа, че представеният труд е изработен на високо научно ниво и е лично дело на докторанта. За осъществяването на изследванията дисертантът работи с три различни метода за синтез, които адаптира за получаване на желани от него съединения. Убедително са интерпретирани резултати от термоаналитични, електронно

микроскопски, електрохимични, рентгенофлуорисцентен анализ, Мьосбауеров и фотоелектронно спектроскопски анализи. Само по себе си овладяването на метода на Ритвелд на необходимото ниво е голямо предизвикателство и факта, че дисертанта работи уверено с него доказва високата степен на квалификация, която е придобил. Казано накратко *считам, че обемът на проведените експерименти и получените резултати далеч надминават изискванията за придобиване на научната и образователна степен „доктор“.*

Основните резултати са представени на три международни конференции и в четири научни публикации в международни списания, едно от които (Journal of Powder Sources) е с импакт фактор 5 за последните пет години. Интересът към изследванията е видим от намеренията до 1.01.2012 общо 12 цитата.

Изложеното до тук ми дава право да **оценя положително** дисертационния труд на Георги Вячеславович Авдеев за присъждане на образователната и **научна степен „доктор“**.

Към докторанта имам два въпроса:

1. Част 5, таблица 13 от къде идват разликите в теоретично пресметнатите стойности на кислородния параметър за съединения с номера 2,3,4 и 6,7,8 съответно.
2. Част 5, фигури 29, 30 и 31 - изчислените стойности ( модел III незапълнен триъгълник) на кислородния параметър и тетраедрични дължини на връзките са в 95% граница и под „червената“ линия. Октаедричните дължини обаче са над „червената“ линия и леко извън 95% граница. Как може да се коментират тези отклонения?

Забелязах и няколко печатни неточности:

стр. 76 - в текста фигура 29 реферира фигура 28

стр. 82 и 84 - Фигура 31 и 32 са една и съща фигура

стр. 87 – няма референции за фигура 33

стр.93 - в текста фигура 38 всъщност реферира фигура 37

27.08.2012.

Рецензент:  
доц. д-р Росица Петрова Николова