

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на научната и образователна степен “доктор” по професионално направление 4.2 „Химически науки (неорганична химия)”

Научна организация: Институт по обща и неорганична химия - БАН

Автор на дисертационния труд: ас. **Светлана Георгиева Иванова**, задочен докторант (ИОНХ – БАН)

Тема на дисертационния труд: “Нанорамерни литиево-манганови шпинелни оксиди като катодни материали за литиево-йонни батерии”

Рецензент: **Райчо Георгиев Райчев**, професор, дхн, инж. (ИЕЕС - БАН), член на Научно жури, назначено със Заповед # РД-09-77/04.07.2013 на Директора на ИОНХ-БАН

1. Кратки биографични данни за кандидата. Светлана Иванова е родена през 1977 г. в гр. Враца. Завършила е висше образование по специалността „Технология на материалите и материалознание” с магистърска специализация по „Електрохимия и защита от корозия” в ХТМУ през 2005 г. Същата година постъпва на работа в ИОНХ-БАН като химик, където работи и понастоящем като асистент. В периода 2009 – 2012 г. е задочен докторант, отчислена с право на защита. Нейната научна работа е изцяло в областта на синтез и характеризиране на електродни материали за литиево-йонни батерии. Съавтор е на 3 публикации в научни списания и 14 доклада, представени на научни конференции и семинари у нас и чужбина. Участвала е в изпълнението в 1 международен и 5 национални научни проекти.

2. Актуалност на проблема. Добре известно е, че качеството на живота и развитието на съвременното човешко общество зависи силно от устойчивостта на енергийната инфраструктура и източниците на ток. Бързото развитие на портативните електронни и механични устройства (часовници, фото- и видеокамери, мобилни телефони, преносими компютри, медицински устройства, електронни играчки, военни приложения и т.н.) поставят нови и растящи изисквания за компактност, мощност, надеждност, дълъг живот и екологичност към химичните източници на ток. Една успешна стъпка в това направление е създаването през 90-те години на миналия век на зареждаеми литиево-йонни батерии, които са най-стремително развиващи и налагащи се на пазара малобааритни източници на ток (пазарен дял над 60%). Едни от основните проблеми при експлоатацията на литиево-йонните батерии, обаче, са необратимите изменения в структурата и проводимостта на катодния материал в батерията при продължително циклиране, недостатъчна устойчивост при повишени натоварвания и температури, а така също корозионното разрушаване на катода от електролита.

През последните години, с навлизането на нанотехнологиите в синтеза на електродни материали, се създадоха благоприятни възможности за минимизиране на горните недостатъци и подобряване на електрохимичните характеристики на катодните материали за тези батерии. В тази връзка, считам, че изследванията в настоящата дисертация, насочени към разработване на нови алтернативни катодни материали с високи енергийни характеристики и структурна стабилност за литиево-йонни батерии, са напълно актуални, а получените резултати представляват безспорен интерес за химичните източници на ток, материалознанието и неорганичната химия в най-общ академичен аспект.

3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състоянието на проблема от докторантката. Рецензирият дисертационен труд е едно обширно, много добре планирано и изпълнено експериментално изследване върху синтеза на

наноразмерни литиево-манганови и литиево-никелово-манганови шпинелни оксиди, тяхното структурно и морфологично характеризирание и оценка на електрохимичните им свойства като катодни материали в литиево-йонни батерии. Изследванията в дисертацията са проведени върху сложни в структурно и електрохимично отношение оксидни системи, поради което докторантката е трябвало да използва редица физични методи, а така също да преодолее значителни експериментални трудности. Приложените съвременни експериментални методи и техники, направената обстойна дискусия и обосновани заключения въз основа на резултатите от структурните и електрохимични изследвания на синтезираните материали, показват, че образователните цели на докторантурата са изпълнени много успешно, а представеният дисертационен труд характеризира Светлана Иванова като един квалифициран специалист-експериментатор в областта на неорганична химия и много добра подготовка по електрохимия.

Дисертационният труд е написан на 119 стр., съдържа 51 фигури и илюстрации и 4 таблици, цитирани са 311 литературни източници.

В обзорната част на дисертацията е направен анализ на състоянието на проблема – обект на дисертационния труд. Разгледани са накратко анодните и катодни материали за литиево-йонни батерии, систематизирани са предимствата и недостатъците на наноразмерните електродни материали. Основателно, значително внимание е отделено на прегледа на литературните данни за оксидни катодни материали – слоести, шпинели и с оливин тип структура, и особено – на структурните особености и известните методи за получаване на шпинелни оксиди на основата на манган. Разглежданият в тази част на дисертацията материал е систематизиран много добре, изложен е сбито и ясно, което показва, че докторантката е навлязла дълбоко в изследваната от нея област и е запозната много добре със специализираната литература в областта на електродните материали за литиево-йонни батерии. Бих желал да отбележа също, че литературният преглед е целеви и завършва с ясно направени изводи за възможностите за получаване и приложение на наноразмерни шпинелни оксиди като катодни материали, на базата на които са формулирани и задачите на дисертационния труд.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При изследванията по дисертацията са използвани, както бе отбелязано по-горе, широк арсенал от съвременни физични техники и утвърдени електрохимични методи: рентгенофазов анализ, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, диференциален термичен анализ, сканираща и трансмисионна електронна микроскопия, електронен парамагнитен резонанс, ядрено-магнитен резонанс, инфрачервена спектроскопия, галваностатичен метод на зарядно/разрядно циклиране в моделни електрохимични клетки, както и аналитични методи - комплексометричен и атомно-адсорбционен анализ. Избраните методи са не само съвременни, но според мене, допълващи се и удачно съчетани и приложени, поради което достоверността на експерименталния материал не буди никакво съмнение.

Дисертацията е структурирана много добре, оформена е технически безупречно и написана е на много добър научен език.

Тук ще отбележа и някои пропуски, според мене, в дисертационния материал, като например: Липсва мотивация за избора на киселина и условията за киселинно третиране на литиево-никелово-мангановия шпинел. Електрохимичните изпитания на материалите биха могли да се проведат при по-продължително циклиране за да се получи по-убедителна картина за устойчивостта на катодния материал, както и да се направят възможните структурни изследвания за оценка на измененията в структурата след продължително циклиране, респ. брой интеркалация/деинтеркалация на Li^+ .

5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносителите на дисертационния труд се отнасят до получаване и характеризирание на нови материали (катодни материали за литиево-йонни батерии), доказване на нови и получаване на потвърдителни факти.

Основните научни приноси на дисертационния труд, по мое мнение, могат да се резюмират накратко:

1) Разработени са два прекурсорни метода за синтез на наноразмерни шпинелни оксиди, а именно: ацетатен и ацетатно-оксалатен за синтез на литиево-манганов оксид $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и ацетатно-оксалатен за синтез на литиево-никелово-манганов оксид $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$.

2) Установено е, че структурата на шпинелния оксид $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ се състои от нанодомени, а тяхното количество, както и разпределението на частиците по размер, зависи от вида на използвания прекурсор.

3) Изследвано е взаимодействието на синтезираните шпинелни оксиди с масово използван в практиката на литиево-йонните батерии органичен електролит - разтвор на LiPF_6 в смес на етиленкарбонат/ диметилкарбонат (1:1) и са получени данни за състава на формирания в резултат на горното взаимодействие повърхностен филм. Установено е влияние на размера на частиците на оксида върху устойчивостта на LiPF_6 и е показано, че наноразмерните частици инициират по-лесно неговото разлагане до окси-фосфо-флуориди в сравнение с по-големите частици.

4) Направена е оценка на електрохимичните отнасяния на синтезираните при различни условия шпинелни оксиди като катодни материали и е показано, че нанодоменната структура и размера на частиците оказват силно влияние върху електрохимичните характеристики на оксида $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, а катионното подреждане в $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ оксид влияе върху потенциала на обратима интеркалация на литиевите йони. Показано е така също, че наноразмерните материали показват най-общо по-висок и по-устойчив при циклиране специфичен капацитет.

Бих желал да отбележа, че установените при тези изследвания високи стойности на специфичния капацитет (120 – 145) за някои синтезирани шпинелни материали и добра устойчивост на капацитета при циклиране при сравнително високи токови натоварвания (1С), потвърждават перспективността на литиево-мангановите и литиево-никелово-манганови шпинелни оксиди като катодни материали за литиево-йонни батерии.

6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертантката. От предоставените ми материали и от лични впечатления мога да направя заключение, че представеният дисертационен труд е лично дело на ас. Св. Иванова, като изследванията са проведени в групата по Интеркалационни материали, под ръководството на нейните научни ръководители проф. д-р Екатерина Жечева и проф. д-р Радостина Стоянова, където има натрупан значителен опит и солидно международно признание в областта на синтеза на електродни материали. Особено полезни са били и консултациите на доц. д-р Младен Младенов (ИЕЕС-БАН) при провеждане на електрохимичните изследвания на синтезираните материали.

7. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 3 публикации в реномирани международни списания с ИФ (*J. Phys. Chem., J. Mater. Sci., J. Alloys&Compounds*). Части от дисертационния труд са докладвани като постерни съобщения на 10 международни научни конференции, в т. ч. 4 конференции в чужбина (Франция и Чешка Р.), както и в 4 устни доклади, изнесени на семинари на млади учени и докторанти у нас, организирани от ИОМТ-БАН. По публикациите от дисертацията са забелязани общо 11 цитати, което е едно много добро, и доста необичайно постижение за дисертационен труд за образователна и научна степен “доктор”. Така, че по наукометрични показатели, дисертацията надхвърля значително изискванията за „доктор” в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН - чл. 12 (4).

8. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията, макар и основно с фундаментален характер, имат пряко отношение към практиката и по-специално – към химичните източници на ток.

Електрохимичните характеристики на синтезираните литиево-манганови и особено на литиево-никелови-манганови шпинелни оксиди (стойности на специфичния капацитет, устойчивост на циклиране при различни токови натоварвания, химическа устойчивост в органични електролити и др.) са указание, че тези материали са перспективни като катодни материали за литиево-йонни батерии, а получените резултати при различни условия на синтез на материалите могат да бъдат основа за някои технологични решения. Някои резултати показват и възможни подходи (напр. киселинна обработка на материала) за подобряване на електрохимичните характеристики на катодни материали от шпинелен тип. Доброто цитиране на публикации по дисертацията, независимо че са публикувани едва преди 1-2 години, пък показва че резултати от дисертационния труд се използват вече в научната практика.

9. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми свързани с тематиката на дисертационния труд, бих желал да обърна внимание на следното:

1) Считаю за целесъобразно да се задъбочат и разширят изследванията, особено във фундаментален аспект, върху корозионната устойчивост, състава и свойствата на филма от корозионни продукти (вкл. и при повишени температури и продължително циклиране) на синтезираните шпинелни оксиди в различни органични електролити, използвани в литиево-йонни батерии.

2) Считаю така също за целесъобразно, с оглед потенциалното приложение на синтезираните литиево-манганови и литиево-никелово-манганови оксиди като катодни материали в литиево-йонни батерии, да се проведат изследвания с моделни клетки при продължително циклиране заряд/разряд, при различни токови натоварвания и широк температурен интервал.

10. Преценка на автореферата. Авторефератът на дисертацията отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати и постижения на дисертационния труд. Ще отбележа обаче, че повечето фигури в автореферата са силно редуцирани и текстовия материал към тях е трудно четлив.

11. Заключение. В заключение считаю, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво, научни приноси и публикации в научната литература отговаря напълно на традиционните изисквания за дисертационен труд и на препоръчителните критерии в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН (чл.12, ал. 4).

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за по-добро разбиране на връзката между морфологията и структура на шпинелните оксиди и техните електрохимични отнасяния като катодни материали за литиево-йонни батерии, много доброто отражение на тези резултати в литературата, както и много добрата подготовка на докторантката в областта на материалознанието и електрохимия, изразявам своето положително становище и препоръчам на членовете на Научното жури при ИОНХ-БАН да гласуват положително за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на асистент **Светлана Георгиева Иванова.**

София, 22.07.2013 г.

Рецензент:

/проф. дхн Р. Райчев/