

# С Т А Н О В И Щ Е

по дисертационен труд на тема „Наноразмерни литиево-манганови шпинелни оксиди като катодни материали за литиево-йонни батерии”  
на маг. инж. Светлана Георгиева Иванова, представен за получаване на научната и образователна степен „доктор” по научна специалност  
4.2 Химични науки (Неорганична химия)

Член на научно жури: проф. дхн Мартин Славчев Божинов

## 1. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд на маг. инж. Светлана Иванова е разработен във важна и перспективна област на неорганичното материалознание и електрохимията – разработване и внедряване на нови катодни материали за литиево-йонни батерии. Според най-новите маркетингови проучвания, литиево-йонните и литиево-полимерни батерии в момента заемат 69.4% от общия световен пазар на вторичните химични източници на ток, като изискванията към техните характеристики непрекъснато се повишават. От друга страна, цената на най-разпространените катодни материали за литиево-йонни батерии е доста висока, което създава проблеми пред масовото навлизане на този тип източници на електрична енергия в хибридните автомобили например. Поради това производителите активно търсят нови химични и технологични решения както за оптимизиране на тези батерии, така и за успоредното развитие на техни евентуални алтернативи, като например литиево-полимерните и литиево-фосфатни батерии. Навлизането на нанокристални материали в химията на материалите за литиево-йонни батерии е многообещаващо, тъй като води до значително подобряване на специфичната мощност, експлоатационния живот и разряд/зарядните характеристики. Този кратък преглед на състоянието на изследователската и развойна дейност в областта на батериите, основани на химията на лития, ясно показва, че проблемът, предмет на настоящия дисертационен труд – синтез и характеризирание на наноразмерни шпинелни оксиди като катодни материали за литиево-йонни батерии - е изключително важен и актуален.

Най-съществените научни и научно-приложни резултати на дисертационния труд могат да се обобщят така:

1. Разработени са два метода - с ацетатен и ацетатно-оксалатен прелурсори - за нискотемпературен синтез на  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  шпинелен оксид с нанодоменна структура на основата на комбинация от  $\text{Li}_{4/3-x}\text{Mn}_{5/3+x}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , като тяхното съотношение се определя от типа прекурсор. Установено е, че електрохимичните характеристики на наноразмерните оксиди са толкова по-добри, колкото по-ниско е съдържанието на слоести домени.
2. Като следващ етап, по ацетато-оксалатния метод е синтезиран и наноразмерен  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$  шпинел, в който катионите са разпределени в нанодомени от типа  $\text{Mn(III,IV)}$ ,  $\text{Ni(II)/Mn(IV)}$  и  $\text{Ni(II)/Mn(IV)/Mn(III)}$ . Катионното подреждане в  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$  наблюдавано при по-високи температури на синтез, влияе върху

стойностите на потенциалана обратима интеркалация на литиеви йони, а преходът от микро- към наноразмери стабилизира капацитета при циклиране..

3. Демонстрирано е, че третираният с киселина подреден  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$  шпинел, състоящ се от нано- и микроразмерни частици, притежава най-добри електрохимични характеристики в петволтовата област от потенциали. Реакциите на взаимодействие на нано- и микроразмерни  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$  са специфични и водят до образуване на коренно различни продукти върху тяхната повърхност.

Като обобщение може да се твърди, че използваните изследователски методи са съвременни и на много високо научно ниво, методите за характеризирание са модерни и много прецизно изпълнени. Авторефератът на дисертацията напълно отговаря на нейното съдържание. Високата научна стойност на резултатите от дисертационния труд не буди съмнение, а тяхната практическа насоченост показва сериозни възможности за приложението им в батерийната индустрия.

## **2. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд**

### Теоретични приноси

Чрез умел подбор на комплементарни методи за характеризирание на материали на микро- и нанониво е установено, че структурата на нискотемпературния  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  е съставена от два вида нанодомени, със състав, близък до  $\text{Li}_{4/3-x}\text{Mn}_{5/3+x}\text{O}_4$  и съответно  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ .

Също така е убедително показано, че структурата на наноразмерния  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$  е неподредена, състояща се от нанодомени със състави от типа  $\text{Mn(III)/Mn(IV)}$ ,  $\text{Ni(II)/Mn(IV)}$  и  $\text{Ni(II)/Mn(IV)/Mn(III)}$ . Наблюдаваното при по-високи температури подреждане на  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Mn(IV)}$  йони в октаедричните позиции оказва влияние върху стойностите на потенциала на обратима интеркалация на литиеви йони.

### Обогатяване на съществуващи знания и теории:

Демонстрирано е, че електрохимичните характеристики на изследваните шпинелни оксиди се определят от нанодоменната структура и от размера на частиците. С по-висок капацитет и по-добра стабилност на капацитета при циклиране се характеризират шпинелните оксиди, в които съдържанието на слоестоподобни домени е по-ниско. Най-добри електрохимични свойства в петволтовата област от потенциали показва подреденият  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$  шпинел, съдържащ едновременно нано- и субмикроразмерни частици. Реакцията на взаимодействие на  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_{4-\delta}$  с електролита протича по различен начин в зависимост от размера на частиците, като крайните продукти се различават съществено.

Като обобщение може да се отбележи, че приносите на дисертационния труд са съществени както във фундаментално-научно, така и в научно-приложно отношение и представляват по-нататъшно развитие и обогатяване на знанията в областта на неорганичното материалознание на функционалните оксидни наноматериали и електрохимията на литиево-йонните батерии.

### 3. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд.

Научните резултати на маг. Светлана Иванова по темата на дисертационния труд „Наноразмерни литиево-манганови шпинелни оксиди като катодни материали за литиево-йонни батерии ” са обобщени в три публикации във водещи международни списания – J. Physical Chemistry C (издание на American Chemical Society, IF: 4.750, публикувана през 2011, позовавания в международната литература 9), J. Materials Science (издание на Springer, IF 2.163, публикувана през 2011, позовавания в международната литература 4) и J. Alloys Compounds (издание на Elsevier, IF 2.161, публикувана през 2013, 1 позоваване). В по-общ план, тематиката е предмет на още 7 публикации с участие на дисертантката в международни списания с импакт-фактор, като J. Power Sources, J. Solid State Chemistry, J. Physics and Chemistry of Solids, Physica Status Solidi и др. Може да се заключи, че публикационната дейност по темата на дисертацията напълно отговаря на изискванията на закона за изравняване на академичния състав и правилника за неговото прилагане в Института по обща и неорганична химия – БАН в частта им, отнасяща се до придобиването на научната и образователна степен „доктор”.

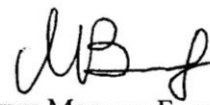
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Областта, в която са постигнати основните научни резултати на маг. инж. Светлана Иванова, е водеща и перспективна за неорганичното материалознание, нанотехнологиите, електрохимията, енергийните и транспортни технологии. Научните приноси на С. Иванова са съществени, широко представени пред международната научна общност със значим отзвук. Налице са сериозни предпоставки за по-нататъшно развитие на докторанта като млад научен работник със сериозен потенциал, изявяващ се в модерна и важна област на познанието.

Въз основа на тези факти, убедено препоръчвам на Почитаемото научно жури да гласува за присъждане на научната и образователна степен „доктор” по специалност 4.2 Химични науки (Неорганична химия) на маг. инж. Светлана Георгиева Иванова.

Дата 01.09.2013 г.

Изготвил становището:



(проф. дхн Мартин Божинов)