

С Т А Н О В И Щ Е

по дисертационен труд на тема „Натриеви интеркалационни оксиди като катодни материали за екологични йонни батерии”
на маг. инж. Мария Лазарова Калъпсъзова, представен за получаване на научната и образователна степен „доктор” по научна специалност
4.2 Химични науки (Химия на твърдото тяло)

Член на научно жури: проф. дхн Мартин Славчев Божинов

1. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд на маг. инж. Мария Калъпсъзова е разработен в нова и перспективна област на неорганичното материалознание и електрохимията – синтез, характеризиране и изпитване на нови катодни материали за натриево-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 материали за литиево-йонни батерии е висока, което създава проблеми пред масовото навлизане на този тип източници на ток в мобилни приложения. 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 натриево-йонните батерии. Навлизането на нанокристални материали в химията на натриево-йонните 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 алкалните метали, ясно показва, че проблемът, предмет на настоящия дисертационен труд – синтез и характеризиране на интеркалационни оксиди като катодни материали за натриево-йонни батерии - е изключително важен и актуален.

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

1. Предложен и тестван е лесен и възпроизводим метод за синтез на натриево-никелово-манганови оксиди ($\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$) на основата на реакции на лиофилизация и термично разлагане. Показана е тяхната слоеста структура от типове P2 ($x=0.67$, $y=0.33$) и P3 ($0.5 \leq x \leq 0.71$, $y=0.5$), като последната е наблюдавана за първи път при този химичен вид.
2. Убедително е демонстрирано, че интеркалационните свойства на оксидите с P3-тип структура позволява тяхната употреба като катодни материали както в натриеви, така и в литиеви йонни клетки. Установено е, че в натриеви електрохимични клетки оксидите показват много добри електрохимични свойства при високи скорости на заряд и разряд (C1)..

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 $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ е от типове P2 ($x=0.67$, $y=0.33$) и P3 ($0.5 \leq x \leq 0.71$, $y=0.5$), като последната е наблюдавана за първи път при този химичен вид.

Обогатяване на съществуващи знания и теории:

В разтвори на LiPF_6 и NaPF_6 соли в EC:DMC повърхността на слоестите $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ оксиди се пасивира с образуване на натриеви и литиеви флуориди, както и фосфо-флуориди и фосфо-оксифлуориди. Тези слоеве са стабилни при многократно циклиране на електрохимичните клетки.

Разработен е иновативен изгоден катоден материал за литиево-йонни батерии на основата на слоести натриево-никелово-манганови оксидим чийто обратим механизъм се дължи на образуване на литиево-натриева никелово-манганова фаза, способна да интеркалира литий в значителни количества.

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 натриево-йонните и литиево-йонни батерии.

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

Научните резултати на маг.инж. Мария Калъпсцова по темата на дисертационния труд „Натриеви интеркалационни оксиди като катодни материали за екологични йонни батерии” са обобщени в три публикации във водещи международни списания – J. Solid State Electrochemistry (издание на Springer, IF: 2.101, публикувана през 2014, позовавания в международната литература 4), J. Materials Chemistry A (издание на Royal Society of Chemistry, IF 8.262, публикувана през 2014, позовавания в международната литература 4) и ChemPlusChem (издание на Wiley Interscience, IF 2.83, публикувана през 2015, 9 позовавания). Може да се заключи, че публикационната дейност по темата на дисертацията напълно отговаря на изискванията на закона за израстване 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”. Заслужава да се отбележи, че дисертантката е представила резултатите си като устни доклади на 4 национални конференции, а така също и наградата за най-добър постер (5^{то} място) на 14th

International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells, Brno, Чехия, през 2013.

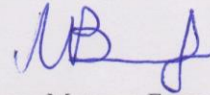
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Областта, в която са постигнати основните научни резултати на маг. инж. Мария Калъпсцова, е нова и перспективна за неорганичното материалознание, електрохимията, енергийните и транспортни технологии. Научните приноси на М. Калъпсцова са съществени, широко представени пред международната научна общност със значим отзвук. Налице са сериозни предпоставки за по-нататъшно развитие на докторантката 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 (Химия на твърдото тяло) на маг. инж. Мария Лазарова Калъпсцова

Дата 03.07.2017 г.

Изготвил становището:



(проф. дхн Мартин Божинов)