

Становище

по защита на дисертационен труд на тема „Получаване и охарактеризиране на електродни материали за литиево йонни батерии във воден електролит“ за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на инж. Тодор Велков Петков, редовен докторант от ХТМУ - София.

Член на научно жури: доц. д-р Катя Николова Игнатова

Благодарение на високата си енергийна плътност, дълъг живот, удобна за транспортиране конструкция, литиево-йонните батерии се считат за доминиращ източник на енергия за преносими електронни устройства и хибридни автомобили. Цялостната оценка на LIB по отношение на безопасност, цена, плътност на мощността и енергийна плътност основно зависи от материала на електрода. Следователно, разработването на високоефективни материали, използвани като електроди за LIB е от значение в момента. Екологичната безопасност на LIB се счита за по-голяма в случай на воден електролит.

Предоставеният ми за становище дисертационен труд има за цел получаване и охарактеризиране поведението на активни материали, базирани на оксиди на преходни метали за литиево-йонни електрохимични системи с воден електролит (разтвори на литиев нитрат и литиев сулфат).

Дисертацията е написана на 135 стр. и съдържа 56 фигури (13 от тях в Теоретичната част) и 8 Таблици. Цитирани са 129 литературни източници. Работата е добре балансирана като съотношение теоретична част-експериментална част-резултати и обсъждане. Получените резултати са докладвани на общо 2 национални и на 5 международни симпозиуми, като е приета за печат една статия в списание с импакт фактор (BCC). И в това отношение дисертацията отговаря на изискванията.

Получени са ванадиеви оксиди, литиево-манганооксиден шпинел, триоловен тетраоксид и литиев кобалтат чрез оригинални подобрени методи на синтез.

Един от приносите на дисертацията е, че за първи път амониевият триванадат ($\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$) и триоловен тетраоксид (Pb_3O_4) са изследвани като отрицателни активни материали за литиево-йонна батерия с воден електролит. Комерсиалните материали като литиев кобалтат и литиево-манганооксиден шпинел също са изследвани, но в нови условия.

Извършено е електрохимичното охарактеризиране на получените материали като отрицателни и/или положителни активни материали във водни електролити в условията на реален елемент. Приложени са метода на цикличните поляризационни зависимости, както и галваностатична методика. Структурните и физикохимичните свойства на електродните материали са охарактеризирани чрез разнообразни, адекватни и съвременни методи: SEM, EDS, X-Ray, Б.Е.Т., термогравиметричен и термодиференциален анализ (TGA-DTA).

Цялостното впечатление от извършената работа е, че е извършена голяма по обем и значимост изследователска работа, като експериментът е много точно поставен, а избраните методи са адекватно подбрани. Резултатите са обсъдени в необходимата пълнота, коректно и обстойно с търсене на взаимовръзката между структурата и електрохимичното поведение на изследваните материали.

Направеното математично моделиране и верификация на стойността на капацитета след интегрирането на волтамограмите, уверяват допълнително в коректността на резултатите от прилаганите електрохимични тестове на материалите.

Въпреки много доброто ми впечатление от изработката и от обсъждането на получените резултати, към дисертанта имам няколко въпроса и предложения:

(1)Електрохимичната терминология не винаги е прецизно използвана. Объркването на „потенциал“ с „поляризация“ или „нисък потенциал“ без да се посочи за какъв знак става въпрос внася известни трудности при разбирането.

Ето примери:

(1.1)На стр.73 пише: „Фигура 23 а) показва CV характеристиката на LiV_3O_8 , синтезиран при 550°C (SG55). Очевидно е, че пиковите на първо литиране **са с по-ниски потенциали** в сравнение със следващото, т.е. първоначалното литиране е затруднено.“

Коментар:Може би трябва да се говори за по-голяма поляризация за първото литиране или трябва да се напише че потенциалът е изместен при него в по-отрицателна посока.

(1.2.) На стр.74: „Кривата на разпределение на капацитета на литиевия триванадат, синтезиран на 500°C , получен чрез твърдофазен синтез (Фиг. 24), е близка до характерната за ванадата, но пиковите не са така силно изразени като тези при синтеза на 550°C и също така **са леко изместени в посока към потенциала на сравнителния електрод.**

Коментар:Подчертаният израз не е коректен и отново се внася неяснота в разбирането на текста за посоката на изместване на потенциала: по-положителна или по-отрицателна. Сравнителният електрод няма общо с това изместване. Може би се има предвид към стационарния потенциал или към началния в отсъствие на ток, при който започва поляризирането?

(1.3.) На стр.105 намираме подобен израз: „Всички пикове са изместени със 100 mV **към потенциала на сравнителния електрод** при съотнасяне към тези в LiNO_3 “

(1.4.) На стр.95 пише: „Стойността на потенциала на пика на делитиране при втория цикъл е **по-ниска** в сравнение с тази на първия, а тази на литиране е по-висока.“

Коментар: Потенциалът може да е по-положителен или по-отрицателен. Нисък и висок не съществуват като термин когато се обсъжда една сложна циклична волтамперограма? Може би и тук става дума за **поляризация**.

(1.5.) стр.95 В текста: „**Намаляването на поляризационната разлика на втори цикъл** най-вероятно се дължи на преподреждане на структурата след първото литиране, т.е. енергията за обратимото вграждане на Li^+ е по-малка“.

Коментар: Терминът **поляризационна разлика** е некоректен. Неясните термини пречат на разбирането на съдържанието на толкова добре подредените и обстойни изследвания.

(2)Предложение: На стр.73-75 и докрая вместо израза „**срещу** Ag/AgCl “, по-добре би звучал изразът: „**спрямо** Ag/AgCl “.

(3)На стр.72 пише: (3.1.), „Разликата е около (между пиковите) 25-30 mV, което е признак за **квази равновесен** процес на внедряване/екстракция на Li^+ в кристалната решетка на ванадата“. Изводът е правилен, но може да се докаже и по други критерии.

Коментар: По-надолу в текста същата разлика от 25-30 mV се дава като доказателство за равновесен (обратим) процес. Методът на цикличната волтамперометрия наистина може да посочи и често с много голяма сигурност какъв е контролът на процеса - обратим, квазиобратим или необратим. Когато има повече от един пик и стават последователни процеси се процедира за всеки пик и в едната и в другата посока. При повече пикове е възможно да стават и адсорбционни процеси.

За разграничаване на вида на контрол съществуват разработени точни количествени критерии, а разликата между потенциалите, съответстващи на анодния и катодния пикове е само един от тези критерии и не може самостоятелно да се прилага като категорично доказателство. **Формата на волтамперометричната зависимост обаче често първа подсказва вида на контрол.** Особено категорично това се отнася за LiMn_2O_4 , обсъден на стр.104, чиято крива съдържа съвсем симетрични катодни и анодни максимуми, като налице е и необходимата разлика в потенциалите. И в този случай съвсем правилно и категорично процесът е категоризиран и трябва да се опише като обратим.

(3.2.)В текста по горния повод на стр. 104 се чете (За LiMn_2O_4):

„Вторият пик на екстракцията **е при 1.05V и пикът на внедряване е 1.05V** (Тук няма ли печатна грешка?) . Наблюдаваната разлика между двата пика е само 20-30 mV, което означава, че **процесите са в почти равновесни** (Фиг. 47 а)“. Вторият подчертан израз съдържа смислова неточност.

(4)Има места в експерименталната част и в обсъждането на резултатите, където навременно цитиране би облекчило разбирането на материала.

Така на стр. 71, когато се прави сравнението: „Всички пикове на внедряване на Li^+ в органичен електролит се появяват и във водния електролит, но потенциалите на върховете на пиковите са по-близки един до друг, отколкото тези, в органичен електролит“.

Считам, че се налага веднага цитиране или показване на кривата в органичен електролит, с която се прави сравнение. Такова цитиране е направено чак на 75 стр. [103].

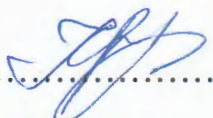
(5) Има и малки печатни грешки: (6.1.) На стр. 72 и 82 е написано „йонни“ вместо „йони“; (6.2.) На стр. 88 дименсията на скоростта на сканиране е дадена като $200 \mu V$ (вместо $200 \mu V s^{-1}$); (6.3.) Стр. 107 **фигура 50**. „Представените волтамограми са в потенциалният между и 0.6 -0.2 V срещу Ag/AgCl сравнителен електрод във воден разтвор на литиев нитрат“. Изпусната е думата „прозорец“ и има ненужен пълен член“. (6.4.) Освен това 0.6 всъщност е -0.6; -0.2 всъщност е 0.2 волта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Независимо от направените забележки, които се отнасят предимно до правописни, стилови и терминологични грешки, считам, че дисертационният труд по своята структура, обем, качество на изпълнението и представянето на резултатите е завършен научен труд, отнасящ се до проблем с актуално научно и практическо значение. Докторантът е овладял голям спектър от класически и модерни физико-химични и електрохимични методи за анализ, с което е изпълнена и образователната част при изработването на дисертацията.

Покрити са изискванията на закона и правилника на ХТМУ – София за защита на докторска дисертация.

Това ми дава основание с увереност да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждането на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност 01.05.14 Електрохимия (вкл. химични източници на ток) на **инж. Тодор Велков Петков**.

Подпис: 

(доц.д-р Катя Игнатова)

Дата: 03.04.2018 г.