

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд на инж. Тодор Велков Петков, докторант при ХТМУ-София на тема *„Получаване и охарактеризиране на електродни материали за литиево-йонни батерии във воден електролит”*, представен за получаване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 5. Технически науки, професионално направление 5.10 Химични технологии (Химично съпротивление на материалите и защита от корозия)

Рецензент: проф. дхн Асен Ангелов Гиргинов, ХТМУ-София

1. ОБЩИ ПОЛОЖЕНИЯ И КРАТКИ БИОГРАФИЧНИ ДАННИ

Инж. Тодор Петков се е дипломирал в Химикотехнологичния и Металургичен Университет, София по специалността „Химично инженерство” като бакалавър (2009) и през 2011 като инженер-химик (магистър). От 2012 е зачислен като редовен докторант към катедра „Неорганични и електрохимични производства” с научни ръководители проф. д-р Антон Момчилов (ИЕЕС-БАН) и доц. д-р Любомир Петков (ХТМУ).

Като докторант инж. Тодор Петков е представил всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

2. ОПИСАНИЕ НА ПРЕДСТАВЕНИТЕ МАТЕРИАЛИ

Тематика на дисертационния труд

Дисертационният труд на инж. Петков е посветен на получаването, охарактеризирането и приложението на електродни материали за литиево-йонни батерии с воден електролит. Литиево-йонните батерии са едни от най-използваните химични източници на електроенергия, което се дължи на голямата им енергийна плътност и енергиен капацитет, високото номинално напрежение, продължителен жизнен цикъл (голям брой цикли на разреждане/зареждане).

При изработката на този тип батерии (с воден електролит) се използват най-различни активни електродни материали. Една от основните поставени цели е да се подберат материали, които да притежават добра стабилност във водните електролити. Заслужава да се отбележи, че въпреки многобройните мерки за осигуряване на безопасната работа на тези системи съществуват

редица проблеми, свързани именно с подбора на електродните материали и работните електролити.

Изследванията в представения дисертационен труд са свързани с разработката и охарактеризирането на перспективни електродни материали (анодни и катодни) на основа на някои преходни метали (ванадий, манган, кобалт).

В този смисъл проведените изследвания са както много актуални, така и много важни от приложна гледна точка.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд на инж. Тодор Петков е написан на 135 страници, съдържа 56 фигури, 8 таблици като са цитирани 129 литературни източници.

След кратко въведение (**глава първа**) в **глава втора** са представени принципите на действие на литиево-йонните батерии. Подробно е обсъдена термодинамиката на електрохимичните процеси, които протичат при интеркалация/деинтеркалация на литиевите йони. Представени са основните модели на процесите при обратима интеркалация. Направен е подробен литературен обзор за получаването и свойствата на активните електродни материали, които са обект на изследване в дисертационния труд. Представени са електролитите, които традиционно се използват при създаването на литиево-йонните батерии. Особено внимание е обърнато на особеностите на батериите с водни електролити.

На основа на направения обстоен литературен обзор ясно са дефинирани целите и задачите на проведените изследвания:

1. Синтез на активни материали на основа на оксиди на преходни метали (ванадиеви оксиди, литиево-манганооксиден шпинел, триоловен тетраоксид и литиев кобалтат) за приложение в литиево-йонни електрохимични системи с воден електролит.
2. Физико-химично охарактеризиране на получените съединения чрез използване на подходящи физични методи.
3. Електрохимично охарактеризиране на синтезираните активни материали (при отрицателна и/или положителна поляризация) във водни електролити и в условия на реални електрохимични системи.
4. Математично моделиране на капацитета чрез числено интегриране на снетите волт-амперометрични криви.

В **глава трета** подробно са представени методите, по които са синтезирани изследваните електродни материали: описани са използваните

апаратури, експериментални процедури, физични и електрохимични методи за охарактеризирани на синтезираните материали.

Подробно е изложена изработката на електродите (активна маса, тоководи, електропроводими материали). Два водни разтвора са избрани като работни електролити.

Представен е подборът и асемблирането на електрохимичните клетки (дву- и триелектродни). Описани са двата електрохимични методи използвани при тестването на композираните електроди.

В **глава четвърта** са представени получените експериментални резултати и техния анализ, което най-общо включва: охарактеризиране на синтезираните активни електродни материали, асемблиране на различни комбинации от литиево-йонни батерии при използване на водни електролити, анализ на резултатите от електрохимичното им охарактеризиране и основните изводи от проведените изследвания.

В **глава пета** е представено приложението на численото интегриране за пресмятане стойностите на капацитета на изследваните активни материали.

В **края на дисертационния труд** на основа тълкуването на получените резултати и на задълбочена дискусия са систематизирани основните изводи и научните приноси. Представени са публикациите и участията на докторанта в научни конференции, свързани с дисертационния труд, както и цитираната литература.

Дисертационният труд е оформен много добре, написан е логично на добър и ясен научен език.

Научни публикации и доклади, върху които е изградена дисертацията

Дисертационният труд на Тодор Петков се основава на 1 публикация, приета за печат в *Bulgarian Chemical Communications* (IF 0.238). Части от дисертацията са докладвани на 4 научни конференции (*Ecology & Safety 23rd International Conference 8–12 June 2014, Elenite, Bulgaria, Materials, Methods and Technologies 16th International Conference 11-15 June 2014, Elenite, Bulgaria, 5th national conference with International Participation "Sofia Electrochemical Days 2015 и 6th national conference with International Participation "Sofia Electrochemical Days 2017*).

Осведоменост на дисертанта

В дисертацията е представен обстоен и задълбочен литературен обзор, в който след критичен анализ са систематизирани известните в литературата данни за състоянието на научните изследвания и технологичните решения при

създаването на активни електродни материали за литиево-йонни батерии с воден електролит. Направеният литературен обзор ясно показва, че докторантът е запознат много добре със съвременното състояние и съществуващите проблеми. Това е позволило строго да се ограничат и ясно мотивират задачите на дисертацията.

Последователност в провеждане на изследванията

При детайлното запознаване с дисертационния труд ясно се вижда логичната последователност в провеждане на изследванията:

- Синтезиране и охарактеризиране на електродните материали;
- Изработка на електроди и асемблиране на електрохимични системи;
- Електрохимично тестване на разработените литиево-йонни системи (батерии).

Експериментална методика и достоверност на резултатите

При проведените изследвания са използвани голям брой модерни методи и съвременна апаратура.

Химичният състав, структурата и повърхностното състояние на синтезираните активни материали са изследвани чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), рентгеноструктурен анализ (XRD). Освен това са използвани термо-гравиметричен и термо-диференциален анализ (TGA-DTA) и енергийно дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDX), като специфичната повърхност е определяна по метода на БЕТ.

Използването на тези експериментални методи е гаранция за достоверността на получените резултати.

3. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА НАУЧНАТА И НАУЧНО-ПРИЛОЖНА ДЕЙНОСТ НА КАНДИДАТА И ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ

Представените в дисертационния труд изследвания са добре планирани и обхващат изследвания на нови електродни материали, които да осигурят създаването на ефективни литиево-йонни батерии с воден електролит.

Синтез на активни електродни материали

Описани са процедурите за синтез на активните електродни материали: литиев ванадат (LiV_3O_8), амониев триванадат ($\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$), триоловен тетраоксид (Pb_3O_4), литиево-манганооксиден шпинел (LiMn_2O_4) и литиев кобалтат (LiCoO_2). Получените материали са комплексно охарактеризирани с редица физични методи. Подробно е изследвано влиянието на методите за

получаване и термичната обработка върху структурата, морфологията и специфичната повърхност на получените материали.

Асемблиране на електрохимични клетки

С така получените активни електродни материали са асемблирани комбинации от литиево-йонни батерии при използване на два различни водни електролита: 6M LiNO₃ и 2M Li₂SO₄.

Електрохимични изпитвания

Композираните системи са охарактеризирани чрез два електрохимични методи: бавна потенциодинамична разгъвка, при което потенциалът се изменя плавно с постоянна скорост и гальваностатично циклиране с различни токови плътности. Снети и анализирани са волт/амперометричните криви, както и зависимости на специфичния капацитет като функция на потенциала.

Пресмятане на капацитета на активния материал с помощта на числено интегриране

Показано е, че численото интегриране позволява да се обработват снетите волт/амперни зависимости за различните изследвани активни материали. По този метод с голяма точност може да се изчисли стойността на определен интеграл в определени граници (в случая границите на потенциала), при подбор на подинтегралната функция (полином от подходяща степен).

4. ОСНОВНИ НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Справката за научните приноси, която Тодор Петков е представил, вярно и достатъчно пълно отразява научните и научно-приложни приноси в дисертацията. Тъй като тази справка ще бъде представена на защитата, едно повторно и отделно коментиране на тези приноси и в рецензията считам за нецелесъобразно. Ето защо, най-общо и в най-съкратена форма ще резюмирам само най-основните резултати в дисертационния труд:

1. Разработени и са приложени оригинални методи за синтез на електродни материали за приложение в литиево-йонни батерии с воден електролит: литиев ванадат (LiV₃O₈), амониев триванадат (NH₄V₃O₈), триоловен тетраоксид (Pb₃O₄), литиево-манганооксиден шпинел (LiMn₂O₄) и литиев кобалтат (LiCoO₂).

2. Амониевият триванадат (NH₄V₃O₈) и триоловен тетраоксид (Pb₃O₄) са изследвани като отрицателни активни материали за литиево-йонни батерии с воден електролит. Като активен материал амониевият триванадат (NH₄V₃O₈) демонстрира много добри стойности на специфичния капацитет.

3. Установено е, че методът по който е синтезиран литиевият кобалтат (LiCoO_2), има значение за неговата способност за интеркалиране/деинтеркалиране на Li^+ йони в областта на електрохимичната стабилност на водните разтвори. Така, този продукт, получен по (зол/гел) метода е с по-добри характеристики по отношение на капацитета в сравнение с този получен чрез твърдофазен синтез.

4. Проведените изпитвания на електроди от литиево-манганооксиден шпинел в литиево-йонни симетрични клетки ($\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$), както и в клетки в комбинация ($\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$) при електролит 6M LiNO_3 са показали добри стойности на техния обратим специфичен капацитет (mAh g^{-1}).

5. Предложена е математична процедура за оценка на достоверността на получените данни в зависимост от условията за провеждане на цикличната волтаметрия и е направена препоръка за оптимизиране на тези условия за провеждане на потенциодинамичните тестове.

5. КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ

По същество към дисертационния труд нямам забележки. Разбира се, че и при най-подробните изследвания не може да бъде даден отговор на всички детайли. В този смисъл към рецензирания труд имам един въпрос:

В резултат на обстойните изследвания, ще помоля докторантът да посочи коя от изследваните системи (-)анод/електролит/катод(+) може да се счита за най-перспективна и защо.

6. ЛИЧНИ ВПЕЧАТЛЕНИЯ ОТ КАНДИДАТА

По време на своето обучение (като бакалавър и магистър) Тодор Петков, проявяваше безспорен интерес към преподаваните дисциплини и особено към техните теоретични основи. Той усвои основните фундаментални знания и експериментални методи, които му позволиха да се оформи като добър специалист в областта на химичните технологии. Свидетелство за това е много добрия успех по време на следването и задълбочените му изследвания при изготвянето на двете дипломни работи (като бакалавър и магистър).

Представеният дисертационен труд отново напълно ме убеждава, че инж. Петков е ерудиран изследовател, с широки интереси и добра компетентност в областта на електрохимичните технологии. Представените материали представят г-н Петков като изграден млад учен със задълбочени познания в теорията и приложението на различни електрохимични системи. Той е овладял и приложил отлично редица съвременни методи и е способен успешно да поставя и решава задачи в областта на електрохимичните технологии.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторефератът на дисертацията е направен съгласно изискванията, като вярно отразява получените в дисертационния труд резултати и неговите приноси.

Включените в дисертационния труд научни изследвания по своя обем, качество и значимост на резултатите отговарят на изискванията на Правилника на ХТМУ, София за присъждане на научни степени. Ето защо, си позволявам да препоръчам на Почитаемото научно жури да присъди на **инж. Тодор Велков Петков** образователната и научна степен „**доктор**” по научна специалност 5. Технически науки, професионално направление 5.10 Химични технологии (Химично съпротивление на материалите и защита от корозия).

София
24.04.2018

Рецензент:

