

РЕЦЕНЗИЯ

от професор д-р Бранимир Банов

от **Институт по Електрохимия и Енергийни Системи “Акад. Евгени Будевски” ИЕЕС-БАН**, секция **„Електрохимия на Литиевите Батерии“**, член на Научно Жури за защита на дисертационен труд за получаване на **образователна и научна степен „доктор“** по научна специалност 5.10 Химични технологии, (Химично съпротивление на материалите и защита от корозия).

За кандидата:

Научна организация: **Химико Технологичен и Металургичен Университет, катедра „Неорганични Електрохимични Производства“.**

Автор на дисертационния труд: **Тодор Велков Петков**

Ръководител на дисертанта е: **доцент д-р Любомир Петков от ХТМУ и проф. д-р Антон Момчилов от ИЕЕС- БАН.**

Тема на дисертационния труд: **“Получаване и охарактеризиране на електродни материали за литиево йонни батерии във воден електролит“.**

Кратки биографични данни за кандидата.

Тодор Петков е роден в София и получава гимназиалното си образование в Националната приrido-математическа гимназия (НПМГ) „Акад. Л. Чакалов“. Това показва и посоката на развитие – усет към математика, физика, химия и биология, все точни науки. Познанията, които натрупва в гимназията му позволяват с лекота да надгражда в университета, където се обучава в специалността „Химично Инженерство“. По време на следването си активно участва в международни академичен обмен между ХТМУ и университета в Магдебург Германия, където има завършени четири стажа. Времето прекарано на тези стажове му е позволило да доразвие инженерните си умения и да добие практически опит. През 2012 кандидатства за аспирант в катедра НЕП на ХТМУ и започва работа по дисертационния си труд. Реално обаче работата започва през 2015г. когато неговият ръководител проф. А. Момчилов му поставя конкретна задача и инж. хим. Тодор Петков, започва активна работа по изработването на дисертационния си труд в колектива на секция „Електрохимия на литиевите елементи“ на ИЕЕС. Темата е директно свързана с работата на колективът – електродни материали за литиеви елементи с воден електролит. Темата се харесва на дисертанта и той започва да събира литература и да работи по дисертацията. В работата се проявява, като инициативен и много съобразителен, с усет към целенасочени изследвания, прецизност, самокритичност към получените резултати и математическа обработка на резултатите. Всичко изброено до тука намира пряко отражение в представената ми за рецензия дисертация.

Актуалност на проблема

Темата на дисертацията е актуална и попада в едно много перспективно направление отнасящо се до производство, трансформация и съхранение на енергия. Световната енергийна криза и опазването на околната среда налагат все повече да се обръща внимание и да се търсят нови материали и технологии за съхранение и конверсия на енергия при използването на различни енергийни системи и източници, които да отговарят на все по-високите изисквания за екология и опазване на околната среда.

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд на инж. хим. Тодор Петков представлява системно и задълбочено изследване върху една нова електрохимична система в

която стандартни активни електродни материали за литиево йонни батерии са тествани за работа не в неводен електролит, както е нормално, а във водни разтвори на литиев сулфат или литиев нитрат. Това е направено с цел да се заместят скъпите и трудни за работа органични разтворители и те да бъдат заменени с обикновени, водни разтвори на проводящите соли. Разбира се това не остава ненаказано от природата – клетките с воден електролит имат разрядно напрежение в прозореца на стабилност на водата – под 1.23V. Така основното предимство на литиевата електрохимична система, високото разрядно напрежение (2.5 -4.5V) е загубено за сметка на опростена конструкция и подобрена безопасност. Подобна манипулация е възможна едва сега когато голяма част от електрониката работи стабилно с напрежения дори под 1V. Разбира се има и друга възможност – използването на миниаторни инвертори, които работят с входно напрежение от 0.5V нагоре при това с КПД над 90%. Подобни чудеса на техниката до скоро не бяха възможни, но светът на електрониката се развива с много бързи темпове, което налага и системите за генериране и съхранение на енергия да следват тенденциите. Ето защо подобно изследване не е самоцелно, а напълно обосновано и може да се окаже много перспективно. Това разбира се ще покаже бъдещето.

Анализ на представения дисертационен труд.

В дисертационният труд се преплитат, общо материалознание - синтез на различни интеркалационни съединения използвани, като активни електродни материали за литиеви елементи, на които е проведено пълно физикохимично охарактеризиране с прилагането на широк набор от изследователски техники, включващи XRD, SEM, TGA/DTA, BET, EDS, както и електрохимични тестове включващи, заряд разряд с постоянен ток, продължително циклиране и циклична волтаперометрия CV за потвърждаване на получените резултати и изясняване на механизмите на интеркалация. Всички провеждани изследвания попадат в приоритетните области за развитие на науката, както на България, така и на ЕС, което потвърждава, че съхранението и конверсията на енергия е приоритетна област от световно значение.

Работата е написана на 135 страници, съдържа 56 фигури, 8 таблици, като са цитирани 129 литературни източника от последните години. От обема се вижда, че това е една много задълбочена и целенасочена работа. Изключително добро впечатление прави литературния обзор, който обхваща не само световната литература, но и подробно описание на използваните методи, които дисертанта трябва да овладее в края на своето изследване.

Дисертационният труд е подреден в шест глави, както следва:

- Теоретична част и въведение,
- Цели и задачи и начини за постигането им,
- Експериментална част, която включва физикохимичните и електрохимичните изследвания,
- Резултати и обсъждане, дискусия и анализ на получените данни,
- Математическа обработка на данните,
- Изводи и приноси от проведеното научно изследване.

Аз съм написал 6 (шест) глави, докато авторът ги е номерирал като 5, защото липсва специална номерация на „Цели и задачи“.

Основната цел на извършеното изследване е синтез и физикохимично охарактеризиране на синтезираните материали, след което последните са подложени на различни електрохимични тестове за определяне на електрохимичните им характеристики и

възможната им работа, като активни електродни материали (катоди и/или аноди) за обратими литиеви електрохимични системи с воден електролит.

Изследваните материали не са подбрани случайно. Те са били вече изследвани в групата в неводен електролит и техните електрохимични характеристики и поведението им са известни. По този начин е спестено лутането в многообразието на литиевите електрохимични системи. Данните за електрохимичното поведение на избраните електродни материали са използвани, като референтни данни с които са сравнявани изследваните сега материали и тяхното поведение във водния електролит. Така се гарантира достоверност, адекватност и съпоставимост на получените резултати. Изпитванията са направени по една и съща методика от един и същи колектив. При възникване на съмнения в получените данни дисертанта е повтарял експеримента, както във воден така и в неводен електролит.

Синтез на електродни материали

Изследванията по дисертационния труд започват със синтез на активните електродни материали и тяхното физикохимично охарактеризиране. Последователно са синтезирани следните материали както следва:

- LiV_3O_8
- $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$
- Pb_3O_4
- LiMn_2O_4
- LiCoO_2

Синтезираните по различни методи (твърдофазен и зол-гел) материали са подложени на детайлно физикохимично изследване, последователно на XRD, SEM, TGA/DTA, BET, EDS. Получените резултати са обсъдени и е преминато към следващата стъпка на събиране на експериментални данни, а именно електрохимичните изследвания. От синтезираните и охарактеризирани материали са изготвени тестови електроди, така наречените „моделни“ и „реални“. Думата реални е условна защото целта на провежданото изследване не е да бъде създадена работеща клетка, а да бъдат определени параметрите на активните електродни материали и възможните комбинации „катод –анод“. Използвана е стандартна методика за изработване на електродите, а за електролит са използвани две възможни, предложени в литературата, литиево проводящи соли – LiNO_3 и Li_2SO_4 . Концентрацията също е предложена в литературата 6М литиев нитрат и 2М литиев сулфат. Като стандартен сравнителен електрод е използван Ag/AgCl който е отместен на 197 mV спрямо нормалния водороден електрод. За провежданите изследвания е използвана стъклена три електродна клетка работеща в излишък на електролит. Електрохимичните изследвания започват с циклична волтамперометрия CV, от където са определени капацитетите на „заряд“ и „разряд“ на съответния електроден материал, катод или анод. След първоначално получените данни от CV, клетката е прехвърлена на продължително циклиране при изчисления от CV ток и прозорец на стабилност на електродния материал.

Резултати и обсъждане

Проведеното изследване показва, че всички материали са успешно синтезирани и охарактеризирани. Това означава, че на рентгенограмите не се забелязват екстра пикове. Това обаче трябва да се приема с определени резерви, защото е известно, че онечиствания по-малки от 2-3% трудно се забелязват рентгенографски. Подходите за синтез са различни, твърдофазен, зол-гел, като и двата случая може да бъде приложена и последяващи обработки, с водни пари или газ в подходящ автоклав. Нагледно получените резултати са представени на приложените снимки от сканиращ електронен микроскоп SEM.

Електрохимичните тестове са представени основно с CV диаграмите на които се виждат протичащите процеси, потенциалите при които протичат, както и настъпващите във времето изменения с електродния материал. Използваната апаратура е AutoLab pstat10, което гарантира достоверност и качество на резултатите. Продължителното циклиране на електродните материали е извършено също на много качествена и реномирана апаратура - Arbin 2000. Получените данни са надлежно обработени, а резултатите са интерпретирани правилно. Търсена е връзка, между структура (XRD), специфична повърхност (В.Е.Т.), кристални форми, изходен прекурсор и морфология за адекватно обяснение на получените електрохимични характеристики. Предложени са адекватни обяснения на протичащите процеси и тяхното отражение върху електрохимичното поведение на синтезираните и изследвани материали.

Тук трябва да се отбележи, че обработените и изчислени от системата AutoLab pstat10 капацитети на „заряд“ и „разряд“, се различават значително от получените цифрови данни за същите капацитети на „заряд“ и „разряд“, т.е. интеркалация и деинтеркалация на литиеви йони в електродната структура. Това е наложило разработване на математически модел, който да позволява „**еднозначно**“ интегриране на получените CV криви. Дисертантът е показал, че умее творчески да прилага наученото от университета и се е справил успешно с разработването и обосноваването на предложените математически обработки на цифровите данни, така че винаги да се получават надеждни адекватни и достоверни резултати. А днес цифрови данни се получават от всички съвременни устройства и правилната им обработка гарантира и адекватна интерпретация на получените резултат.

Основните научни приноси

Основните научни приноси на предложения ми за рецензиране дисертационен труд могат да бъдат определени, както научно-приложни и обобщени в следните две формулировки:

- Разработени са оригинални методи за синтез на LiV_3O_8 , Pb_3O_4 и $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$, а $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ и Pb_3O_4 са изпитани за първи път, като отрицателни активни електродни материали за литиево йонни батерии с воден електролит.
- Предложена е симетрична електрохимична система LiMn_2O_4 - 6M LiNO_3 - LiMn_2O_4 .
- Разработен е математичен подход за оценка достоверността на получените данни в зависимост от условията на провеждане на експерименталното изследване на CV диаграма.

Наукометрични показатели:

Дисертантът е представил **6 (шест)** публикации, както следва, три от тях са в списание с импакт фактор (IF), а списанието е Bulgarian Chemical Communication **IF-0.238** и три в други международни списания, както следва – една работа на английски език, една работа на немски език и една работа на български език. От така изброените публикации, дисертантът е включил за защита на дисертацията си само една от изброените работи, а именно Т. Petkov et al. *“The electrochemical behaviour of LiV_3O_8 obtained via different synthesis as negative active material in aqueous Li-ion battery”* излязла от печат 2017, което напълно отговаря на изискванията на **Правилника на ХТМУ, чл. 11 (4)** където е казано:

Чл 11 (4) Дисертационният труд трябва да се основава най-малко на една научна публикация в списание с импакт-фактор или на две научни публикации в специализирани научни издания без импакт-фактор, или

на три научни публикации в доклади на международни научни форуми, отпечатани в пълен текст в сборници с редактор.

Забележки и препоръки

Критични забележки нямам особено след като в началото съм заявил, че дисертанта е много прецизен и самокритичен. Въпреки това малките пропуски започват още от самото начало. Тука са дадени някой от тях, като например:

На стр. 15/16 ... *“Едно от тези свойства е ЕДН на клетката. За да се обясни това свойство на системата и как то ще се променя в резултат на заряд/разряд се използва правилото на Гибс за фазите, приложено за всяка една система:“*

На стр. 16 ... *„вътрешността на фазите“* ...

На стр. 17 ... *“преход на електрически товари“* може би се има предвид „пренос“

На стр. 20 ... *“при работа при силно окисление“* може би се има предвид висок окислителен потенциал.

На стр. 21 ... *“съдържание на влага под 400ppm“* трябва да се има предвид под 10-15ppm

На стр. 21 ... *„Една от електролитните смеси с най-добри показатели е 1М.“* става дума за електролит.

На стр. 21 ... *“са от типа диполярен-апротонен“* може би се има предвид диполен

На стр. 24 ... *“електролитният разтворител.“* просо няма такъв разтворител.

Искам да спра до тук без да се ограничавам.

И един въпрос към дисертанта.

На стр. 27 той твърди ... *“Медният аноден колектор може да се разтвори в електролита. По време на заряд медните йони могат да се отложат на анода, като метална мед. С течение на времето могат да образуват медни дендрити и също да причинят късо съединение като лития.“*

Възможно ли е това?

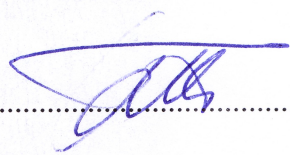
Всички посочени забележки обаче са повече технически, недоглеждания или жаргон, както е написано в автореферата например „*..срещу сребро сребърен хлорид сравнителен електрод.*“. Разбира се, че дисертанта е имал предвид .. *„спрямо сребро сребърен хлорид сравнителен електрод“*. Всички тези забележки обаче, не намаляват приносите на дисертанта, които са безспорни, но оставят чувство за negliжиране на отделните елементи от цялостния принос на дисертационния труд. Същото може да се каже и за форматирането и графичното оформление на работата, на които няма обаче да се спирам конкретно.

Аз имах възможността да наблюдавам работата на дисертанта отблизо през последните три години и мога да кажа с чиста съвест, че тя е изцяло негово дело. Разбира се неговият ръководител, проф. Момчилов беше през цялото време до него, което позволи на дисертанта да се справи и да се представи отлично на предзащита си за отчисляване.

Така предложените материали отговарят напълно на препоръчителните изисквания на **Правилника на Химико технологични и Металургичен Университет - София** и условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности и ги надхвърлят.

Въз основа на всичко изложено по-горе, давам своята **положителна оценка** по представения ми за рецензиране дисертационен труд и предлагам на уважаваното Научното Жури **да присъди** образователната и научна степен „**доктор**“ на инж. хим. Тодор Велков Петков.

София, 25.04.2018 г.

Член на НЖ: /........../

/ професор д-р Барнимир Банов /