

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор” по научната специалност 5.10 „Химични технологии” (Технология на електрохимичните производства)

Научна организация: ХТМУ, гр. София

Автор на дисертационния труд: инж. Дона Владимирова Блъскова-Кошничарова, асистент в ИЕЕС - БАН

Тема на дисертационния труд: “Изследване на оксиди от системата $(V_2O_5)_x(TiO_2)_y(P_2O_5)_{100-x-y}$ за електрохимични приложения”

Рецензент: Ружа Георгиева Харизанова, доцент, д-р (ХТМУ-София)

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата.

Инж. Дона Владимирова Блъскова-Кошничарова е родена в гр. София през 1980г. Завършва средно образование през 1999 г. в гр. София, а висше (ОКС степен “бакалавър”, квалификация “инженер-химик” през 2003 г. в ХТМУ и степен “магистър”, квалификация “инженер” през 2008 г. в Лайбниц университет, ХанOVER) – със специалност “Инженерна химия”. Между 2010 и 2019 г. е зачислена като редовен докторант в катедра “Неорганични и електрохимични производства” на ХТМУ-София, научна специалност 5.10 „Химични технологии”.

От 2005 до 2008 г. е научен помощник в Лайбниц университет, ХанOVER, а между 2008 и 2010 г. – технически представител на Atotech Nederland, София. От 2013 г. до момента работи като асистент в секция “Твърди електролити”, Институт по Електрохимия и Енергийни Системи, Българска Академия на Науките.

Научната област на инж. Блъскова-Кошничарова е синтез на многокомпонентни фосфатни стъкла, изследване на техните структура, физикохимични, електрични и електрохимични свойства с цел приложение като твърди електролити в горивни клетки, работещи в средните температурни области.

Съавтор е на общо 3 научни публикации по темата на дисертационния труд, от които 2 са в списания с импакт фактор и 1 в Сборник на издателство Springer с ISBN. Има 9 участия в национални и международни конференции. Спечелила е национална стипендия от Световната федерация на учените.

2. Актуалност на проблема, преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Интересът към изучаването на оксидните аморфни материали, базирани на фосфорен пентоксид с добавки на оксиди на преходните метали, е породен от потенциалът им за прилагане като материал за твърд електролит в горивни клетки, работещи в средната температурна област. Оксидните стъкла, съдържащи йони на преходните метали като V и Ti, се характеризират с добри електрохимични свойства, дължащи се на прехода от една валентност в друга и могат да намерят приложение като електродни материали в литиево-йонни батерии. Комбинирането им с фосфорни и алкални оксиди води до повишаване

на йонната им проводимост и така разширява кръга от потенциални възможности за приложение като химични източници на ток. Поради това смятам, че изследванията в настоящия дисертационен труд са актуални и безспорно са от интерес за физикохимията и технологията на обемните оксидни материали с приложение в твърдотелни горивни клетки.

Представената за рецензиране работа е едно добре планирано и комплексно експериментално изследване на възможностите за синтез на аморфни оксидни материали в тройната система $(V_2O_5)_x(TiO_2)_y(P_2O_5)_{100-x-y}$. Специално внимание е отделено на изследването на електричните и електрохимични свойства и оттам, на възможността за използване на получените материали като част от твърдотелни горивни клетки. Трябва да се подчертае, че проведените изследвания засягат малко изследвани от гледна точка на получаването им и изследването на техните електрични и електрохимични свойства аморфни оксидни материали. Поради тази причина инж. Блъскова-Кошничарова е трябвало да направи много задълбочена и подробна справка за състоянието на поставения пред нея научен проблем и да използва за изпълнение на набеязаните задачи редица традиционни и съвременни методи за оценка на структурата и вече споменатите физични свойства и параметри на обектите на изследване. Образователните цели на докторантурата са изпълнени много успешно, а представеният дисертационен труд характеризира Дона Блъскова-Кошничарова като напълно изграден и висококвалифициран специалист-експериментатор и научен работник, владеещ съвременни електро- и физикохимични изследователски методи, с много добра теоретична подготовка по физико- и електрохимия.

Дисертационният труд е написан на 117 страници, съдържа 77 фигури и илюстрации и 14 таблици, цитирани са 163 литературни източника като над половината от тях са от последните 20 години.

В обзорната част на дисертацията е направен аналитичен преглед на данните в литературата относно методите за получаване на аморфни оксидни материали на базата на фосфорния и ванадиев оксиди като стъклообразуватели и с участие на амфотерния по отношение на стъклообразуването титанов оксид. Направен е извод, че информация за синтеза и изучаване електричните и електрохимични свойства на подобни материали на практика почти липсва и така е мотивиран изборът на системата за изследване. Извършен е обстоен преглед и анализ на основните видове стъклени материали като химичен състав, условия и критерии за получаване. С оглед влиянието им върху електричните свойства на получените материали, са обсъдени различните видове структурни единици във фосфатните стъкла и възможностите чрез подходящ избор на останалите компоненти на фосфатното стъкло, да се синтезират материали с каналовидни празнини в структурата от типа на NASICON, които са оценени като подходящи за прилагане като протон-проводящи електролити в твърдотелни горивни клетки. Отново във връзка с целите на изследването са обсъдени възможните видове електропроводимост и механизмите за тяхното осъществяване в изследваните оксидни стъкла и е отделено особено внимание на връзката състав-структура-механизъм на провеждане на ток в тях с оглед потенциалното приложение в твърдотелни йонни устройства, като батерии, газови сензори и горивни елементи. Съобразно направеното сравнение с наличните литературни данни е констатирано, че използването на стъкла с йонна и/или смесена проводимост в твърдотелните електрохимични системи подобрява контакта, улеснява преноса на заряд през междофазовите граници и

намалява значително обемните изменения при разряд-зарядните цикли, свързани с протичането на интеркалационни процеси. Разгледани са различните теоретични модели за електропроводимост на оксидни стъкла и е отделено особено внимание на протон-проводящите материали, тъй като една от целите на изследването е да се получи именно такъв вид материал. Обсъдени са основните характеристики на твърдотелните оксидни горивни клетки и на литиево-йонните батерии с оглед прилагане на изследваните материали като части от тяхната конструкция.

Първата половина на експерименталната част е посветена на получаването на стъкла в избраната трикомпонентна оксидна система като е мотивиран изборът на съставите и е натрупана информация за фазовия състав на тези стопилки, които кристализират дори и при рязко охлаждане. Направено е наблюдение, че синтезираните с орто-фосфорна киселина образци са аморфни, а получените с използване на мета-фосфорна киселина материали са стъклокристални. Представените данни от РФА свидетелстват за получаване на кристалната фаза рутил и такава, която отговаря на структурата на NASICON, което е отчетено от дисертантката като предимство, тъй като отговаря на поставените пред изследването задачи за получаване на йонно/протонно проводящи материали. Данните от РФА са подкрепени и удачно комбинирани с изследване на микроструктурата с метода на сканиращата електронна микроскопия. Следваща стъпка в представеното изследване е структурното характеризиране на получените стъкла и стъклокристални материали с методите на инфрачервената спектроскопия и рентгеновата фотоелектронна спектроскопия – сполучливо подбрани пред вид изтъкнатата още в теоретичната част връзка между очакваните свойства и структурата на визираните материали. Резултатите от спектроскопските анализи показват, че в богатите на фосфорен оксид състави се образуват къси верижни структури и VO_4 -полиедри, а с нарастване съдържанието на ванадиев оксид изчезват ванадий-кислородните полиедри. В ИЧ-спектрите на стъклокристалните образци е констатирана липса на фосфатни вериги и наличие на изолирани Q^1 и Q^0 структурни единици, но също така е отбелязано като положителен ефект присъствието на структури, аналогични на тези на рутиловата и NASICON фази. Данните от втората спектроскопска техника, РФС дават информация за количествено съответствие на получените с теоретично заложените състави и потвърждават наблюденията на ИЧ-спектроскопията, че количеството на изолираните фосфорни тетраедри нараства с намаляване концентрацията на P_2O_5 в състава на стъклата и също на стъклокристалните проби. Констатирано е, че намаляването на концентрацията на фосфорния оксид също така води до нарастване броя на немостовите кислородни връзки и до възникването на връзки от типа V-O-V и V-O-P. С оглед планираното изследване на електричните и електрохимичните свойства на получените материали, с метода на РФС са определени енергиите на свързване на ванадиевите и титанови йони и е констатирано, че ванадият е представен предимно като пета валентност, но има и известно количество четиривалентни йони, докато титанът е само от 4 валентност. Отново във връзка с визираните електрохимични приложения и изследване на електричните свойства са определени плътностите и моларните обеми, а също с помощта на ДТА и ТГА – термофизичните свойства на синтезираните образци. Посочено е, че резултатите от ТГА-анализите са в съответствие с наблюденията на РФС за съществуването на ванадиеви йони в две валентни състояния. С ДТА са определени и характеристичните температури – на стъклообразуване и кристализация, което е

логична стъпка в характеризирането на получените стъкла и стъклокристални материали, тъй като е послужило по-нататък като изходна информация при определяне условията за извършване на електричните измервания.

Втората половина от експерименталната част е посветена на изследването и дискусията върху електричните свойства, изучени по метода на импедансната спектроскопия и на база на получените данни са подбрани съставите за провеждането на тестове по интеркалация и деинтеркалация на литиеви йони в структурата на изследваните материали и са наблюдавани заряд-разрядните цикли при различни токови натоварвания. Данните от импедансните измервания за стъклата и стъклокристалните проби са симулирани с предложените еквивалентни схеми и е извлечена информация за електричните съпротивления, отговарящи на стъклената, кристалната фаза и междофазовата граница. На базата на получените стойности на електрическото съпротивление и при известна геометрия на образците са построени Арениусови зависимости, от които е определена стойността на енергията на активиране на електропроводимостта и въз основа на определените стойности са направени изводи за вида и механизма на електропровеждане в пробите. Дисертантката прави заключения на база на определените съпротивления и активиращи енергии, че за стъклокристалните образци доминираща е електронната проводимост, което е оправдано от стойностите на активиращата енергия, но също и от високото съдържание на ванадиеви поливалентни йони. Предложен е хопинг-механизъм на електропровеждане, което отговаря на данните на други изследователи. Предположено е, също, че поради наличието на структури от типа NASICON, за съответния състав е възможно и включване на водород в празнините на структурата. По-нататък са показани и дискутирани резултатите за електропроводимостта на богатите на фосфорен оксид състави, които са аморфни. Констатирано е, че пред вид избрания химичен състав в тези стъкла се появява смесена проводимост – електронна и йонна. Издигната е хипотезата, че с повишаване на температурата се преминава от смесена към преобладаващо електронна проводимост в следствие промяна в структурата на стъклата, което по мое мнение подлежи на допълнителна проверка и уточнение като твърдение. Направени са електрични измервания в различни атмосфери – въздух, водород и азот и е констатирано, че поведението на съответните проби е в съгласие с данните за структурата, валентностите на йоните на ванадия и очаквания вид електропроводимост. Като генерален извод от проведените електрични измервания е предположено, че синтезираните оксидни материали са подходящи за приложение като материали в литиеви батерии и горивни клетки, работещи при средновисоки температури. Резултатите от електрохимичните тестове върху получените материали показват, че в тях се наблюдава обратима интеркалация на литий и причината за това е наличието на ванадиев оксид в състава им.

В заключение, мога да заявя, че разгледаният в дисертацията материал е систематизиран добре и е изложен сбито и ясно. Свършена е голяма по обем експериментална работа, от която са извлечени и представени само имащите пряко отношение към поставените цели данни. Основните резултати и заключения от изследванията са обобщени в изводите на дисертацията и в научните приноси, които са с фундаментално-приложен характер.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Считам, че представеният автореферат отразява напълно и коректно в кратка форма основните резултати и изводи от проведеното от инж. Блъскова-Кошничарова в рамките на дисертацията научно изследване.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаването и характеризирането на структурните особености, физикохимичните, електрични и електрохимични свойства на обемни оксидни стъкла и стъклокристални материали в системата $(V_2O_5)_x(TiO_2)_y(P_2O_5)_{100-x-y}$ с цел проучване потенциала им за приложение в електрохимични източници на ток.

Основните научни и научно-приложни приноси на дисертацията могат да се обобщят както следва:

4.1. Синтезирани са успешно стъкла и стъклокристални материали в слабо изследваната до момента система $(V_2O_5)_x(TiO_2)_y(P_2O_5)_{100-x-y}$ и са изучени техните физикохимични свойства, а също структурните промени и съществуващите структурни единици в зависимост от променящата се концентрация на фосфорния и ванадиев оксиди.

4.2. Извършено е обстойно изследване на електричните свойства на синтезираните материали по метода на импедансната спектроскопия. Предложени са еквивалентни схеми, с помощта на които са получени данни за проводимостта – електронна и/или смесена и как тя зависи от състава, структурата, термичната обработка на синтезираните образци и газовата среда, в която се извършват измерванията.

4.3. За първи път са направени изследвания за приложимостта на образци от изучаваната система като част от конструкцията на литиево-йонни батерии. Проведените електрохимични измервания на образца със структура тип NASICON показват, той може да намери приложение като активен материал в споменатите електрохимични батерии.

5. Мнение за публикациите на дисертантката по темата на дисертационния труд.

Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 3 публикации. 2 в реномираното българско списание с импакт-фактор – Български химични известия и 1 в Сборник с ISBN на издателство Springer: NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, 39, Springer Verlag, 2015. Части от дисертационния труд са докладвани на 9 международни и национални научни конференции.

Това ми дава право да заявя, че по всички наукометрични показатели представената ми за рецензиране дисертация отговаря на изискванията в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, чл. 11, ал.4.

6. Критични бележки, коментари и препоръки за бъдещи изследвания.

Към дисертантката имам следните общи препоръки и забележки, които не намаляват стойността на нейната работа: стр. 9 – „кислороден атом” в стъклото има кислородни йони; стр. 11 – „ T_g е температурата на застъкляване (размекване)” при оксидните стъкла температурата на стъклообразуване и тази на размекване не съвпадат, а са две различни величини, отговарящи на две различни стойности на вискозитета; стр. 43 – „ T_g - температура на размекване” трябва да е температура на стъклообразуване, а при ДТА може спекулативно от хода на кривата освен за температурата на стъклообразуване да се съди и за тази на омекване; стр. 95 – твърдението „Съставите с по-високо съдържание на

фосфор..... Това е свързано с релаксация на стъклата и тяхното уплътняване.” – температурите на стъклообразуване, посочени в работата са над 300°C, а електричните измервания са при температури под 300°C и не може да се очаква релаксация или промяна в структурата на стъклата.

Бих искала инж. Блъскова-Кошничарова да отговори по време на дискусията на дисертацията на следните въпроси:

6.1 Фактът, че пробите, за които като суровина е използвана орто-фосфорна киселина, H_3PO_4 са аморфни, а тези с използване на суровина мета-фосфорна киселина, HPO_3 – стъклокристални на избора на суровина ли се дължи или може да има друга причина? Правени ли са опити за еднакви състави в мол %, но с двете суровини?

6.2 Стр. 71 – с каква амплитуда на променливото напрежение са извършени променливотоковите измервания?

6.3 Стр. 78, фиг. 48г и стр. 86, фиг. 59 – не е ли по-коректно да се прави симулация с 3 паралелни РС в последователно свързване и как се отчита влиянието на аморфната матрица при определяне на проводимостите?

6.4 На стр. 84 – при температура 190°C или по-висока съдържанието на вода в пробата може да намалява, а оттам и йонната проводимост, както инж. Блъскова предполага и затова да се променят спектрите. Правено ли е същото измерване на същата проба, но във водородна или азотна атмосфера?

7. Лични впечатления от дисертантката.

Предоставените материали и впечатленията от докторантката ми дават право да смятам, че представеният дисертационен труд е лично дело на ас. инж. Блъскова-Кошничарова като изследванията са проведени под ръководството на проф. д-р инж. Тамара Петкова (ИЕЕС-БАН) и доц. д-р инж. Людмил Фачиков (ХТМУ), които имат натрупан значителен опит, международна известност и си сътрудничат в областта на физикохимията и електрохимията, а също технологията на материалите за горивни клетки с редица водещи български и световни изследователски групи.

8. Заключение.

В заключение мога убедено да заявя, че представената ми за рецензиране дисертация на ас. инж. Дона Блъскова-Кошничарова напълно отговаря по обем, научно съдържание, приноси и брой на публикациите на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

На база на казаното до тук и като взема пред вид научните и научно-приложни приноси на дисертационния труд и значимостта на получените резултати, и важността на направените в работата изводи за приложимостта на получените материали в горивни клетки за работа при средно високи температури, препоръчвам с убеденост на членовете на уважаемото Научното жури да гласуват положително за присъждане на ОНС “доктор” по научната специалност 5.10 „Химични технологии” (Технология на електрохимичните производства) на ас. инж. Дона Владимирова Блъскова-Кошничарова.

София, 02.12.2019 г.

Рецензент:
/доц. д-р Ружа Харизанова/