

СТАНОВИЩЕ

на дисертационен труд на тема:

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

за присъждане на образователна и научна степен “Доктор”

Научна специалност: 5.1. “Химични технологии” (Технология на електрохимичните производства)

Дисертант: инж. Дона Владимирова Блъскова - Кошничарова

Изготвил становището: проф. д-р Антония Евгениева Стоянова, ИЕЕС – БАН, член на Научно жури, назначено от Ректора на „ХТМУ” – София

Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем

Дисертационната работа на инж. Дона Блъскова - Кошничарова е посветена на получаване и охарактеризиране на ванадатни оксиди като електродни материали в електрохимични източници на ток и по-специално в литиево-йонни батерии. Независимо, че през последните десетилетия тези акумулаторни батерии намират все по-широко приложение в различни системи за захранване и съхранение на енергия, което безспорно се дължи на техните характеристики – ниско тегло, добра циклируемост и експлоатационен живот, нисък процент саморазряд и др., работата по тяхното развитие продължава.

Един от основните компоненти на батерията е активното вещество и неговите свойства определят до голяма степен работните ѝ характеристики. Поради това научно изследователската дейност по разработване на нови материали е актуална задача. Използват се различни преходни метали, които има свойството лесно да променят валентното си състояние при окисление и респ. редукция, което спомага за обратимата интеркалация на материала. През последните години се засилва интересът към използването на аморфни материали като активни вещества за положителния електрод в литиево-йонните батерии, което е продиктувано от структурата им, способстваща за добрата кинетика на електродните процеси и бързата интеркалация на литий. Аморфните ванадати са перспективни електродни материали, поради лесният метод за техния синтез, възможностите за вариране на състава им в широки граници и не на последно място - ниската себестойност на ванадиевия оксид.

Именно поради всичко изложено по-горе, разглежданата дисертационна работа предлага едно съвременно и задълбочено проучване, което предполага получаването на интересни фундаментални и практически резултати в областта на нови материали за химични източници на ток.

Основни научни и научно-приложни приноси.

Дисертационният труд е правилно структуриран, представен е на 117 страници и съдържа литературен обзор, експериментална част с анализ на резултатите, основни изводи и приноси, списък на използваната литература. В него са включени 77 фигури, 14 таблици и са цитирани 163 литературни източника.

Литературният обзор е много систематично и ясно изложен и на база натрупаната информация в него са направени заключения, които са определили мотивацията за формулиране на конкретните цели на настоящата работа. Те са насочени към синтеза и охарактеризирането на структурата на тройната оксидна система $(V_2O_5)_x(TiO_2)_y(P_2O_5)_{100-x-y}$ и

изследване на свойствата на получените състави като електродни материали в химически източници на ток, по-специално в литиево-йонните батерии.

По метода на бързо охлаждане на стопилка са синтезирани обемни образци с различни състави, които са подложени на пълно физикохимично охарактеризиране. Трябва да се отбележи, че за постигане на целите на дисертационния труд са използвани много на брой съвременни и добре допълващи се методи за структурно и морфологично изследване, като рентгенофазов анализ, инфрачервена и рентгенова фотоелектронна спектроскопия, термичен анализ, електрона микроскопия и др. Тяхното усвояване от дисертантката е изиграло положителна роля в нейното израстване като изследовател и неминуемо натрупаният опит ще я съпровожда в бъдещата ѝ научна дейност.

Констатирано е, че синтезираните с течна орто-фосфорна киселина образци са аморфни, а тези с твърда мета-фосфорна киселина имат стъклокристална структура, което е потвърдено чрез рентгенофазов анализ и сканираща електронна микроскопия.

Изчислена е плътността и моларния обем на получените образци, като за аморфните структури плътността е по-ниска от тази на стъклокристалните, които от своя страна притежават най-нисък моларен обем, което е напълно логичен резултат.

С помощта на метода на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия е установено, че ванадиевите йони са основно в пета, а част от тях в четвърта валентност, докато титановите йони са от четвърта валентност във всички изследвани образци.

Проведено е импедансно изследване на получените материали при различни температури и в различни среди. Съставени са комплексни импедансни диаграми и съответните им еквивалентни схеми и е показано, че образците с изкристализирани фази Rutil $((V_2O_5)_{50}(TiO_2)_{20}(P_2O_5)_{30})$ и Nasicon $((V_2O_5)_{60}(TiO_2)_{10}(P_2O_5)_{30})$ показват типичен за стъклокристалните материали импедансен ход и притежават електронна проводимост. Съставите с по-високо съдържание на фосфор проявяват смесена (йонна и електронна) проводимост, като с увеличаване на температурата балансът между двата типа проводимости се нарушава и от преобладаваща йонна се преминава в преобладаваща електронна проводимост. Наличието на смесена проводимост в изследваните оксиди ги прави потенциални кандидати като електродни материали в литиево-йонни батерии, а присъствието на преходни елементи в състава им (V и Ti) е предпоставка за по-лесната интеркалация/деинтеркалация на литий в структурата им.

С оглед проследяване на електрохимичното поведение на синтезираните образци като положителен електроден материал, са проведени потенциодинамични и галваностатични тестове на три различни състава – един със стъклокристална „празна“ NASICON структура и два с аморфна структура, с високо съдържание на V_2O_5 $((V_2O_5)_{70}(TiO_2)_5(P_2O_5)_{25})$, и $((V_2O_5)_{70}(TiO_2)_{15}(P_2O_5)_{15})$. Експериментите са проведени в стандартна двуелектродна клетка в 1M LiPF₆, разтворен в смес от етилен карбонат и диметил карбонат (1:1) и метален литий-като отрицателен електрод. При всички изследвани образци е наблюдавана обратима интеркалация на литий в потенциални граници от 3,5 - 1.5 V, дължаща се на V_2O_5 .

Приносите на дисертационната работа основно са отнасят към фундаменталното материалознание, но имат и приложен характер и могат по мое мнение да бъдат обобщени по следния начин:

- С помощта на съвременни физикохимични методи е изяснена структурата и морфологията на синтезирани състави на системата $(V_2O_5)_x(TiO_2)_y(P_2O_5)_{100-x-y}$, като чрез импедансни изследвания за първи път е установено, че в зависимост от техния състав, структура и експериментални условия, образците притежават различен тип проводимост.

- Получените резултати са добра предпоставка за бъдещо приложение на подобрени образци от тройната ванадатна оксидна система като активни електродни материали в литиево-йонни батерии и в други химически източници на ток.

Описание и оценка на представените материали и отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература

Резултатите от проучванията, извършени в разглежданата дисертационна работа са отразени в 3 публикации в авторитетни списания, отговарящи на изискванията за публикации: Bulgarian Chemical Communications - 2 броя (IF 0.238) и NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology, Ed. Springer (SJР 0.35). Заедно с това постиженията са популяризирани на 9 научни конференции в страната и в чужбина, 5 от тях с доклади.

По представените работи все още не са забелязани цитати.

Авторефератът адекватно отразява постигнатите в дисертацията резултати.

Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

Нямам съществени забележки към дисертационната работа, забелязани са единствено технически грешки и неточности, които в никакъв случай не омаловажават получените в дисертацията резултати и не влияят на тяхната интерпретация.

Заклучение

Представеният ми за становище дисертационен труд е едно компетентно научно изследване, с правилно подбрани цели и методи за провеждане на експеримента. Дискусията, проведена на високо научно ниво, подчертават израстването на дисертантката и високата ерудираност на нейните научни ръководители. Усвояването на сложни, но модерни и широко прилагани физикохимични и електрохимични методи на изследване очевидно са допринесли за сериозното повишаване на нейните познания и квалификация.

Въз основа на гореказаното и на очевидните научни и научни-приложни приноси в дисертационната работа предлагам на Научното жури да **присъди на инж. Дона Владимирова Блъскова – Кошничарова научно образователната степен „ДОКТОР“, научна специалност: 5.1. “ Химични технологии” (Технология на електрохимичните производства).**

София, 28.11.2019 г.

Изготвил становището:

проф. д-р Антония Стоянова