

СТАНОВИЩЕ

върху дисертационен труд на тема:

„Оксидни материали за съхранение на енергия“

за присъждане на образователната и научна степен „доктор“

Професионално направление: 4.1. Физически науки

(Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя)

Кандидат: инж. Деница Владимирова Ничева

Изготвил становището: доц. д-р Ваня Георгиева Илчева – ИЕЕС – БАН, член на Научно жури, назначено от ректора на ХТМУ, заповед № Р-ОХ-465 от 24.11.2020 г. и Решение на Научното жури от първото му заседание, състояло се на 02.12.2020 г.

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем.

Съхранението и преобразуването на енергия от възобновяеми енергийни източници става все по-актуално в условията на забележимо променящата се съвременна екологична обстановка, изисквайки разработване на алтернативни, екологично чисти устройства, отговарящи на потребностите на глобалната електроенергийна индустрия.

Това създава предпоставки за осъществяване на интензивни разработки в областта на презареждаеми цинк - въздух батерии, характеризиращи се висока енергийна плътност, екологичност и много по-евтина и достъпна технология за производство в сравнение с други вторични химични източници на ток.

От решаващо значение в този тип устройства, е подобряване ефективността на работата на въздушния електрод, което може да се постигне посредством оптимизиране на състава на неговия катализатор. В тази връзка, материалите с шпинелна структура AB_2O_4 (А - двувалетен метален йон, В - тривалентен метален йон), са едни от най – перспективните съединения за изработка на катализатори за въздушни електроди за такъв тип батерии.

Известно е, че метални оксиди на базата на Со и Ni притежават способността да редуцират водород и да отделят кислород върху повърхността на въздушния електрод, в зависимост от условията на реакцията.

В този аспект, настоящият дисертационен труд притежава значителна научна стойност, доказателство за която са постигнатите експериментални резултати, доказващи каталитичната активност на изследваните шпинели и съответно тяхната приложимост като бифункционални катализатори за редукция и отделяне на кислород в батерии цинк - въздух.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Дисертационният труд е представен на 109 страници, съдържа 51 фигури и 7 таблици. Цитирани са 170 литературни източника.

Представеният литературен обзор изчерпателно резюмира натрупаната до момента налична информация, касаеща синтез и охарактеризиране на бифункционални катализатори за въздушни електроди на основата на шпинелни структури.

Въз основа на събраните научни факти в дадената научна област, е изградена мотивация за формулиране на основната цел и произтичащите от нея задачи на настоящия дисертационен труд. Последните са конкретно и ясно дефинирани и формират едно завършено изследване, включващо поредица от химични и физикохимични анализи, резултатите от които създават предпоставки за потенциално практическо приложение на изследваните материали като бифункционални катализатори за батерии цинк-въздух.

Реализирането на поставената цел е постигнато посредством осъществяване на редица експериментални изследвания, включващи получаване на оксиди с шпинелна структура чрез различни методи: зол-гел, метод на утаечната реакция и хидротермален синтез.

Използвайки посочените методи, са получени оксиди на основата на кобалта - кобалтов оксид (Co_3O_4), получен чрез зол-гел и метод на утаечната реакция, никелов и цинков кобалтат (NiCo_2O_4 , ZnCo_2O_4), синтезирани по метода на утаечната реакция, както и нестехиометричен никелов кобалтат ($\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_2\text{O}_{3.93}$), получен по хидротермален метод.

Осъществен е прецизен подбор на технологичните параметри, осигуряващи получаване на материали с предварително дефинирана структура, обуславяща ефективно функциониране на обратим цинк – въздушен електрод.

Получените материали са структурно охарактеризирани с помощта на рентгенова дифракция (XRD), въз основа на която е осъществено моделиране на експерименталните спектри по метода на Reitveld. В допълнение, е извършен анализ със сканираща електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия и неутронна дифракция.

Доказана е шпинелната структура на получените материали, и е установен размерът на частиците, зависещ от метода на получаване.

Изследвано и анализирано е термичното поведение на получените оксиди и е установено, че регистрираните термoeфекти са силно зависими от метода на получаване.

Изследвана е каталитичната активност на получените шпинели с и без добавка на колоидно сребро. Резултатите, получени за материалите, синтезирани по зол-гел метод показват, че най-добрият катализатор за реакцията на редукция на кислород, протичаща на катода, е получената механична смес на кобалтовия шпинел с колоидно сребро ($\text{Co}_3\text{O}_4+\text{Ag}$), а за анодния процес (отделяне на кислород) – механичната смес, състояща се от $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$. Изследването на образците, синтезирани по метода на утаечната реакция показват, че най-добър, както за катодния процес, така и за анодния процес, е $\text{NiCo}_2\text{O}_4+\text{Ag}$.

3. Основни научни и научно-приложни приноси.

На базата на литературния обзор и получените резултати от проведените експерименти, са формулирани научни и научно-приложни приноси, най-значимият от които е:

Синтезирани са газодифузионни електроди, изработени на базата на хидрофобизирани сажди и каталитичен слой от синтезираните материали - кобалтов оксид, никелов кобалтат, както и на двата оксида с добавка сребро. Доказано е, че електродът, разработен на база NiCo_2O_4 , получен по метода на утаечната реакция с добавка на колоидно сребро, демонстрира 250 заряд-разрядни цикли без настъпване на забележими структурни промени в него. Получените резултати доказват, че материалът със състав $\text{NiCo}_2\text{O}_4+\text{Ag}$, е най-подходящ като бифункционален катализатор.

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

Резултатите от дисертационния труд са отразени в четири научни публикации, три от които са индексирани в световни бази данни. Една от публикациите е в издание с импакт фактор - Journal of Magnetism and Magnetic Materials (IF = 2.717), попадащо в квартал Q2, а останалите две (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics и Bulgarian Chemical Communications), попадат в Q4. В три от публикациите докторантката е първи автор, което е доказателство за нейния личен принос в

създаването на научната продукция. Резултатите са представени на 20 научни форума в страната и чужбина.

5. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

Критични бележки към дисертационния труд нямам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният ми за становище дисертационен труд покрива всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за неговото прилагане и Правилника на ХТМУ - София, поради което давам положителна оценка и предлагам на Научното жури да присъди образователната и научна степен „доктор” на инж. Деница Владимирова Ничева.

18.12.2020 г.

Изготвил становището:

/доц. д-р Ваня Илчева/