

Авторска справка на научните приноси във всички трудове

Научни приноси на публикациите включени в докторската дисертация

1. Изследвана е ролята на началното оксиредукционно състояние на полимерния слой за електрокристализацията на мед. Установено е, че в редуцирано състояние, отговарящо на ниска електронна проводимост на полианилиновото покритие, началният етап на метална кристализация е силно затруднен, докато при окислено състояние на полимера електрокристализационният процес протича при значително по-ниски свръхнапрежения. (2001, *Electrochem. Commun.*, 3, 312;)

2. Електрокристализацията на мед в редуцирани полимерни слоеве е използвана като индикаторен метод за разкриване на различната степен на дефектност на полианилинови слоеве, синтезирани по различен електрохимичен начин. Установено е, че слоеве синтезирани чрез импулсна потенциостатична процедура са най-хомогенни и имат най-малък брой макродефекти. (2001,

3. При сравнителното изследване на химично и електрохимично синтезирани полианилинови слоеве, е установено, че двата вида слоеве са неотличими по отношение на тяхното оксиредукционно поведение и стабилност, но се различават по повърхностната си структура. Това оказва съществено влияние върху електрокристализацията на медни частици. Рехавата и по-груба структура на химично синтезираните полианилинови слоеве улеснява зараждането и растежа на металната фаза. (2003, *Thin Solid Films*, 441, 44)

4. При проведеното за пръв път сравнително изследване на медна кристализация в слоеве от полианилин при използване на оксалатен и цитратен анионни комплекса на медта е показано, че използването на метални анионни комплекси позволява да се влияе значително върху броя, формата и големината на отложените медни частици. Установено е, че не стабилността на металния

анионен комплекс, а началното оксиредукционно състояние на полимерния слой в съответния електролит са от решаващо значение за условията на електрокристализация. (2002, J. Appl. Electrochem, 32, 701; 2002, J. Appl.

5. Чрез детайлно изследване на кинетиката на електрокристализация на сребърни кристалчета в окислени слоеве от полианилин е установено, че с промяна на дебелината на полимерния слой става смяна на типа на активните места за зародишообразуване на сребро. Двата вида активни места, намиращи се върху непокрити от полимера места на електрода-подложка - при тънки слоеве, и върху полимерната повърхност - при дебели слоеве, се характеризират с различна честота на зародишообразуване. (2004, Electrochim. Acta, 49, 913)

6. При сравнително изследване на електрокристализация на сребро из разтвори на сребърен катион и два сребърни анионни комплекса – сребърнотиосульфатен и сребърен-ЕДТА комплекс в токов и безтоков режим е установено, че, поради специфичната роля на анионите на ЕДТА за повърхностната структура на полианилиновото покритие, сребърният-ЕДТА комплекс е особено подходящ за безтоково получаване на голям брой сребърни кристали с тясно разпределение по размер, разположени върху повърхността на полианилиновото покритие. (2005, E

7. За пръв път е демонстрирана възможността за контрол върху количеството отложена метална фаза при безтоково отлагане върху редуцирани проводящи полимерни покрития. Установено е, че фактори като оксиредукционен заряд на полимерното покритие, концентрация на редуциращия се метален йон и време на потапяне могат да служат за ефективен контрол върху броя и големината на безтоково получените метални частици. (2005, Electrochim. Acta, 50, 5616)

h
i
m
A
c
t
a

Публикации изисквани за научна степен доцент (Приложение 3, В4 и Приложение 4, Г7, Доцент)

изследвана е структурата и електрохимичното поведение на тънки слоеве от подредени нанотръбички от титанов диоксид (TiO_2NT), получени чрез анодно окисление на титаново фолио в електролит на основата на етилен гликол, съдържащ флуоридни йони. Слоевите са тествани като аноден материал за литиево-йонна интеркалация в стандартен електролит (литиева сол, разтворена в органични карбонати, 1 M LiPF_6 EC:DMC) и в такъв на базата на йонна течност (1 и висока температура на запалване. Установено е, че, видът на електролита не влияе върху волтаметричното поведение на слоевете от аморфни TiO_2NT . Този резултат може да бъде свързан с неопределената структура на TiO_2 и по-големия брой дефекти, характерни за аморфния материал, осигурявайки голямо пространство за интеркалиране на Li йони. За разлика от това, TiO_2NT изградени от кристален анатаз показват инхибиране на интеркалацията на Li в 1 M Li [TFSI]. Наблюдаваният ефект е коментиран като резултат от съвместното влияние на високия вискозитет на йонната течност [BMP][TFSI] и кристалната природа на материала.

И в двата електролита изследваните аморфни TiO_2NT наноструктури демонстрират висок капацитет, добра ефективност на тока и висока електрохимична стабилност при многократно галваностатично циклиране. За разлика от това, при слоевете от кристални TiO_2NT се наблюдава намаление на капацитета, което е отдадено на наличието на микроструктурни дефекти, образувани по време на отгряването на аморфния TiO_2 . (2013, *Electrochim. Acta*,

Подредените структури от TiO_2NT са използвани като субстрат за магнетронно отлагане на Si. Проведеното оптимизиране на параметрите на отлагане (мощност и време) позволи получаването на специфична морфология на Si с достатъчно свободно пространство, подходяща за приложение като аноден материал в

литиево-йонни батерии. Наноструктурираните слоеве от Ti/ TiO₂HT –Si са електрохимично тествани в електролит на основата на йонна течност (1 M Li [TFSI]

B

M

P

T

F

S

I

. Резултатите показват обещаващо бъдеще за приложението на йонната течност положително въздействие върху околната среда и предлагащ добра безопасност. Беше установено, че структурата, получена при 50 W/454 s върху аморфен TiO₂HT темплейт, има отлично електрохимично поведение при многократно циклиране, завършвайки 200-ия галваностатичен цикъл с капацитет от 1150 mA h g⁻¹. Добрите анопорьозен Si е получен чрез метално-асистирано химично ецване (MaCE, metal-assisted chemical etching) на силициеви подложки. Методът позволява бързо силициевия депозит и механичната стабилност на аморфните TiO₂HT. (2014, J. Electroanal. Chem. 731, 6-13.)
дебелина и порьозност. Интеркалацията на литиеви йони в тези структури е тествана чрез волтаметрично и галваностатично електрохимично циклиране в конвенционален електролит (1 M LiPF₆ EC/DMC) и в такъв базиран на йонна течност (1 M Li[TFSI], [BMP][TFSI]). Наноструктурираният силиций има добро електрохимично поведение в 1 M LiPF₆ EC/DMC електролит и по-висока активност в сравнение с неструктурираната силициева повърхност. Оценката на капацитета за зареждане/разреждане на получените наноструктури показва ограничен принос на подлежащия Si субстрат, което от своя страна е от полза за дългосрочната стабилност на електрода.

Наноструктурираният Si, измерен в базиран на EC/DMC електролит, демонстрира 20% намаление на капацитета по време на 30 галваностатични цикъла, достигайки стабилни стойности от 3900 mAhg⁻¹. За разлика от това, експериментите, проведени в йонна течност, показват по-нисък капацитет и по-ниска ефективност на тока. Възможната причина за по-ниския капацитет в 1 M

вискозитет на йонната течност, малкият диаметър на порите на наноструктурирания слой и кристалната структура на силиция. (2014, J. Appl.

E

I

аночастици от анатаз, дотирани със сяра и въглерод, са синтезирани посредством едноетапен метод, базиран на взаимодействие между тиокарбамид и метатитанова киселина. , (2016, Nanoscale Research Letters, 11, 140, 2016,, J. Power Sources, 326, 270-278) Електронната микроскопия показва произволно разпределени кристални агрегати с микрометричен размер, състоящи се от много TiO_2 наночастици (TiO_2HCl) с размер 25–40 nm. С помощта на XPS е потвърдено, че въглеродът съществува както в елементна, така и в оксидна форма, и е предимно адсорбиран върху повърхността на частиците. Анализът доказва присъствие на сяра в S^{6+} сулфатна форма, без наличието на Ti-S и C-S химични връзки.

Волтаметричното поведение на титандиоксидните наночастици показва забележимо ускорение на кинетиката на литиране/делитиране на дотирания SC-и намаления свръхпотенциал, характерен за дотирания титанов диоксид. Определеният чрез галваностатично периодично титруване (galvanostatic) демонстрира повишени стойности за наноматериала SC- TiO_2HCl , потвърждавайки, че дотирането с S и C влияе положително на йонния транспорт в структурата на наночастиците. Синтезираният SC- TiO_2HCl наноматериал има отлично електрохимично поведение по отношение на капацитета (първоначални стойности от 210 mAh g⁻¹) и много бърза електрохимична кинетика, превъзхождаща недотирания TiO_2 . В допълнение на това, при SC- TiO_2HCl се наблюдава повишение на електрохимичната стабилност (83% запазване на капацитета в продължение на 500 галваностатични цикъла) и почти 100% ефективност на тока.

J

P

зследвани са тънки композитни слоеве, съдържащи силиций, електрохимично отложени върху медни субстрати при постоянен потенциал в електролит на

e

r

S

основата на йонна течност (1 M SiCl₄ [BMP][TFSI]). Измерванията с помощта на електрохимична кварцова микровезна (EQCM) разкриват значителен принос на странични реакции, протичащи успоредно на процеса на електроредукция на Si. Проведеният XPS анализ на елементният състав и химичната структура на отложените филми показва общ основен принос на Si, C и O по време на процеса на електроотлагане, докато N и F присъстват в по-ниски количества. Отсъствието на [TFSI]- свързани компоненти в C1s и N1s спектрите е знак за фрагментацията на [TFSI]- на електродната повърхност, което позволява включването на кислородни, въглеродни, азотни и флуорни атоми в растящия слой, докато [BMP]⁺ катионите са по-стабилни и остават акумулирани на повърхността.

Електроотложените слоеве, съдържащи силиций, демонстрират стабилно галваностатично поведение, достигайки стойности на капацитета от около 1200 стандартен електролит. За разлика от това, в среда от йонна течност материалът има по-нисък капацитет (около 500 mAh g⁻¹). Ефективното запазване на структурната цялост на слоя по време на електрохимично циклиране и доброто електрохимично поведение могат да бъдат отдадени на включването на странични органични продукти на разпадането на йонната течност, действащи като буфер срещу натрупването на механично напрежение при процеса на литиране. (2015,

E

I

e

с Изследвани са ефектите на вискоеластичността и грапавостта на повърхността слоеве съдържащи силиций чрез анализ на акустичния импеданс на нарастващия слой. Резултатите са оценени с помощта на теоретични модели за интерпретация на акустичен импеданс на вискоеластичен слой, и модел, отчитащ ефекта на грапавостта на повърхността. Извършеният анализ показва промяна на влиянието на вискоеластичността и морфологията с времето на отлагане. Докато в ранните етапи на отлагането вискоеластичните свойства на слоя определят акустичния импеданс, в напредналите времена развитието на неравна морфология на слоя показва по-голямо въздействие. (2016, *Electrochim. Acta* 219, 251-257)

с

t

a

Изследвано е електрохимичното поведение на наночастици от SnO_2 , получени чрез електрохимично окисление на калай при прилагане на импулсна техника базирана на променлив ток. Електродният материал е тестван като анод за литиево-йонни батерии и демонстрира обещаващи резултати, като началният капацитет при първия галваностатичен цикъл е около 680 mAh g^{-1} , почти достигащ до теоретичния възможен капацитет на материала. (2016, J. App. Electrochem. 46, използвана също и за получаване на хибридни $\text{MO}_x\text{-C}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ni}$) носители и $\text{Pt/MO}_x\text{-C}$ катализатори за приложение в директни алкохолни горивни клетки. Pt катализаторът върху хибридна подложка $\text{SnO}_2\text{-C}$ има добра електрохимична стабилност в кисел разтвор, а Pt/NiO-C съответно в алкален електролит. Предложеният метод предоставя няколко предимства пред редица други методи за получаване, като например това, че е не е многоетапен и сложен, отнема кратко време, елиминира използването на корозивни реагенти и органични разтворители и необходимостта от етап на калциниране при високи температури. (2016, J. Appl. Electrochem. 46, 245–1260,)

Методът на синтез чрез „самоизгаряне„ (self-combustion synthesis) е приложен за получаване на двойно Al- и Fe-заместен катоден материал със стехиометрия подобрен капацитет и висока стабилност по време на галваностатично циклиране. Структурното характеризиране с помощта на XRD доказва, че NMCAF кристализира в структура от тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Параметрите на решетката a и c са по-големи за NMCAF ($2,868 \text{ \AA}$ и $14,211 \text{ \AA}$ съответно), отколкото за незаместения материал NMC- ($3:1:1$), $2,861 \text{ \AA}$ и $14,167 \text{ \AA}$ съответно) поради катионното заместване на Co^{3+} с Fe^{3+} . Електронният парамагнитен резонанс (EPR) показва, преразпределение на Ni йони в структурата след заместването на част от Co с Al и F, което може да е причина за намаленото катионно смесване (cation mixing) в NMCAF. Установено е, че именно намаляването на нежелания ефект на катионно смесване стабилизира структурата на материала и подобрява електрохимично поведение на NMCAF.

азработен е тънкослоен калориметър за изследване на термодинамичните свойства на тънки филми, включително материали за съхранение на енергия. Избран е нов подход, прилагане на високотемпературни стабилни пиезоелектрични резонатори като високочувствителен планарен температурен сензор. За целта на изследването, тънки филми с дебелина няколко микрометра от интересувания ни материал се отлагат върху резонаторите. Генерирането или поглъщането на топлина от активния слой при фазов преход води до температурни промени, които могат лесно да се наблюдават *in situ* чрез промени в резонансната честота. Това позволява да бъде построена температурната и времевата зависимост на фазовите трансформации, както и да бъдат определени свързаните с тях енталпии. За покриване на температурния диапазон от -20 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ се прилагат стабилни при висока температура пиезоелектрични лангазитни ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) резонатори.

Новоразработения метод е приложен за изследване на термодинамичните параметри на различни материали за съхранение на енергия, намиращи приложение в литиево-йонните батерии. Температурите на топене и тези на други фазови преходи, както и свързаните с тях енталпии са от значение за разработването на съвременни материали в тази област. С помощта на този метод са изследвани редица активни материали (NCA, LMO и MoS_2), както и твърд електролит (LVSO), подходящ за твърдотелни литиево-йонни батерии. (2015, J. Electrochem. Soc. 162, A727-A736, 2013, J. Mater. Sci. 48, 6585-6596, 2017, Int. J. Mater. Res. 108, 904-019, 2013, J. Appl. Electrochem. 43, 559 – 565,)

6. Техниката на електрохимичната *in situ* дилатометрия е приложена за изследване на индуцираното от интеркалиране макроскопично разширение на електроди за литиево-йонни батерии. Методът може да бъде използван за изследване на разширяването при реални условия. Той позволява *in situ* измерване на разширението както на нови, така и на конвенционални електроди / активни материали, сепаратори и електролити. Допълнително, е разработен теоретичен подход за оценка на обратимо разширение на електрода чрез използване на малък

брой специфични за материала начални параметри. Също така, електрохимичната *in situ* дилатометрия е в състояние да детектира необратимото разширение на материалите в зависимост от редица параметри и следователно е мощна техника за оценка на стабилността им при реално приложение. Възможностите на метода са демонстрирани за дилатометричен *in-situ* анализ на галванична клетка от

Създаден и приложен е електрохимично-механичен модел на литиево-йонна клетка на макроскопично ниво. Моделът е базиран на ефектите на разширяване на електрода, образуването на напрежение и тези на йонният транспорт в порестите електроди и сепаратора. В този теоретичен подход основите на електрохимичните процеси следват модела на Нюман, а разширението на електрода се прилага съгласно [2017, J. Power Sources, 342, 939-946,]. За пръв път физическите принципи на компресията на структурата на порите са директно свързани с електрохимичния модел на електродните процеси в клетката. Експерименталното параметризиране се фокусира върху зависимия от налягането електролитен транспорт в електродите и сепаратора. Това може да се постигне чрез определяне на съпротивлението в порестите структури, проведено в симетрични клетки чрез импедансна спектроскопия и измерване на свиваемостта. Разработеният модел е валидиран и приложен за оценка на последствията от условия на повишено налягане. (2018, J. Power Sources, 378, 235-247)

ондуктометрична техника е предложена за електрокаталитични химически сензори, базирани на проводими полимери. Латералната проводимост на полимерните слоеве се измерва чрез дву- и четириточкови техники. Подходът е приложен за електроаналитично откриване на аскорбинова киселина върху електрокаталитично активни полианилинови и поли-орто-метоксианилинови електроди. И двата полимера показват монотонна зависимост на проводимостта от концентрацията в аналитично важния субмилимоларен концентрационен диапазон на аскорбиновата киселина. Методът е тестван в моделни разтвори на аскорбинова киселина в буфер и е приложен за откриване на аскорбинова киселина в портокалов сок. , (2006,

Е
I
е
с
t

8. Електрохимичното формиране на композитни слоеве TiO_2 -полианилин (PANI) е проведено чрез анодна полимеризация на анилин в присъствието на наночастици TiO_2 . Композитните слоеве са изследвани за техните електрохимични, фотоелектрохимични и морфологични характеристики. Беше установено, че дебелиите композитни слоеве не показват фотоотговор, докато тънките слоеве, приготвени чрез няколко потенциодинамични сканирания имат малки фототокове, почти независими от дебелината на слоя. Поради малките фототокове на композитните единични слоеве, са изследвани и двуслойни структури, състоящи се от първи първичен слой PANI, последван от външен композитен слой TiO_2 -PANI. Установено е, че двуслойните структури имат до три пъти по-големи фототокове от композитните единични слоеве. Композитните слоеве TiO_2 -PANI са допълнително модифицирани чрез отлагане на платинени частици с помощта на галваностатична електроредукция или фоторедукция в присъствието на хексахлороплатинатни аниони. (2008, J. App. Electrochem. 38, 63-69)

ногослойни структури от проводими полимери бяха произведени чрез прост автоматизиран подход в режим на поток. Полианилин и поли(стирен сулфонат) са използвани като моделна система, позволяваща бързо електрохимично и спектроскопско определяне на количеството отложен материал. Технологиата е приложена за послойно нанасяне на до 100 двойни слоя. Резултатите показват добре възпроизводимо и почти постоянно количество от адсорбирания полимер при всеки цикъл на отлагане. Методът може да се прилага за отлагане на други проводящи или непроводящи полимери, биологични макромолекули и композити от полиелектролити и наночастици. (2009, Macromol. Mater. Eng., 294 (6-7), 441-444)

ногослойни нанокомпозити от полианилин (PANI) и златни наночастици (AuNPs) са образувани чрез послойно отлагане. Образоването на многослойни структури PANI-AuNPs се изследва чрез UV-vis абсорбционна спектроскопия и циклична волтаметрия. Всеки отложен двоен слой от PANI-AuNPs води до монотонно и почти линейно увеличение както на оптичната абсорбция, така и на тока на окисление на PANI. Приготвените многослойни нанокомпозити са характеризирани чрез *in situ* измервания на проводимостта при различно pH и потенциал и чрез трансмисионна

електронна микроскопия. Установено е, че защитната обвивка не възпрепятства електрохимичната активност на AuNP в нанокompозита. В същото време цитратните аниони, въведени в многослойната структура чрез етапите на адсорбция на AuNPs, осигуряват стабилно дотиране на PANI структурата, което води до значителна електроактивност и проводимост при близки до неутралните стойности на pH. (2010, J. Solid State Electrochem., 14, 1261-1268)

Изследванията на структурите от PANI-AuNP отложени чрез LbL бяха допълнени с изясняване ролята на продължителността на стъпката на адсорбция за образуването на нанокompозит. Микрогравиметричните измервания в хода на адсорбцията показват, че общото количество адсорбиран материал (както PANI, така и AuNP), а също и относителното съдържание на AuNP нараства с увеличаване на продължителността на етапа на адсорбция на AuNP. Установено е, че чувствителността на PANI-AuNP за окисление на допамин зависи от типа на нанокompозита, докато за окислението на пикочната киселина чувствителността остава незасегната от вида на нанокompозитната структура. Този резултат е обсъден от гледна точка на различните ограничения за двете окислителни реакции. Чрез експерименти с диференциална импулсна волтаметрия се наблюдават линейни зависимости на концентрацията на анодните пикови токове както за допамин, така и за пикочна киселина в концентрационните диапазони 7–148 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ и 29–720 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, съответно. В присъствието на двата анализа не бяха открити интерферентни ефекти. (2011, Electrochim. Acta 56 (10), 3693-3699)

11. Техниката на послойна адсорбция (LbL) е използвана за отлагане на нов електрокаталитичен материал, състоящ се от наночастици паладий (Pd NPs) и полианилин (PANI). LbL техниката предлага начин за увеличаване на активната Pd повърхност в рамките на триизмерна нанокompозитна структура. Установено е, че в зависимост от концентрацията на разтвора на PANI, използван за адсорбция, могат да се получат композити с различна проводимост (близка до тази на полианилина и близка до металната). Нанокompозитите са изследвани като електрокаталитични материали за окисление на хидразин. Наблюдава се линейна концентрационна зависимост на волтаметричните пикови токове в диапазона на концентрация 40–

800 μM хидразин, като чувствителността нараства с количеството на адсорбираните Pd NP. Амперометричните измервания показват линеен отговор в диапазона 10–300 μM с чувствителност 0,5 $\mu\text{A}/\mu\text{mol cm}^{-2}$ и теоретична граница на откриване, оценена на 0,06 μM . 2010, (Sensors and Actuators B: Chemical 150 (1), Р

техниката за послойна адсорбция (LbL) е използвана за получаване на тънки композитни слоеве, състоящи се от полианилин (PANI) и Pd частици по два различни начина: (i) многоетапна адсорбция на PANI и предварително синтезирани Pd наночастици (NPs) и (ii) многоетапна адсорбция на PANI и полистерен сулфонат. Образуването на двата вида композитни слоеве е характеризирано с електрохимични и микрогравиметрични измервания.

С

h

е Електрохимичните измервания за редукция на водороден пероксид са проведени при неутрално pH, при волтаметрични и амперометрични условия. Установено е, че композитите PANI–Pd NPs показват чувствителен волтаметричен отговор редукция на H_2O_2 в диапазона на концентрация 40–300 μM , докато композитите (PANI–PSS)Pdless имат висока електроактивност, която маскира сигнала от H_2O_2 . Амперометричните данни показват висока чувствителност и за

Д

В

(

2

)

а

,

Т

3

и

4

представените за придобиване на образователната и научна степен „доктор“,

и

5

а

Приложение 7, Г7)

3

к

5

а

м

п

о

Публикации в специализирани научни издания, които не повтарят представените за придобиване на образователната и научна степен „доктор“, и за заемане на академичната длъжност „доцент“ (Приложение 6, В4 и Приложение 7, Г7)

пръв път електролит на основата на сулфолан е използван за електрохимично

отлагане на силиций. За изследване на параметрите на процеса и свойствата на получения слой са комбинирани електрохимични, микрогравиметрични и спектроскопски методи. Резултатите от изследванията с EQCM подкрепят приложимостта на електролита за извършване на електроредукция на SiCl_4 и отлагане на Si. Подбраните експериментални условия позволяват образуването на тънки Si слоеве с ниска грапавост и минимално включване на органични замърсители. 2019, (Electrochem. Commun, 103, 37-11)

Проведено е сравнително изследване на процеса на електроотлагане на силиций в електролити на основата на сулфолан и на йонна течност. Наблюдавано е по високо замърсяване на слоя, отложен от йонна течност с продукти от разпадането на електролита, в сравнение със слоевете отложени от сулфолан. Установено е, че субстратът играе важна роля за редукцията на силициевия тетрахлорид и влияе съществено върху свойствата на депозита. По-ефективно отлагане се наблюдава върху металните електроди (мед, никел) и в двата електролита поради ускорената кинетика на реакцията върху този тип субстрати. Когато се използва стъкловиден въглерод, успешно отлагане може да се осъществи само в йонна течност, но все още показвайки високи нива на замърсяване на депозита. (2020, ACS Appl. Mater.

Електрохимичното зародишообразуване и растеж на силиций върху стъкловиден въглерод в йонна течност ([BMP][TFSI]) е изследвано чрез интерпретиране на вентенциостатични токови транзienti. За количествено характеризиране на процеса е приложен теоретичен модел за тримерно зародишообразуване, отчитащ разпространението и припокриването на дифузионните зони. В допълнение към установената методология за анализ на максимумите на тока в безразмерни координати, е проведена и интерпретация на целия процес на зародишообразуване чрез нелинейна процедура. Началните етапи на образуване на Si фаза демонстрират мигновен процес на формиране, показвайки тенденция към по-прогресивен характер с намаляване на приложеното свръхнапрежение.

2

Електроотложеният депозит, съдържащ силиций бе тестван като анод за натриево йонни батерии, където показва висок специфичен капацитет, дългосрочна електрохимична стабилност, запазвайки капацитет от 540 mAh g^{-1} за най-малко 400

5

1

у

галваностатични цикъла при ток на циклиране $j = 150 \text{ mA g}^{-1}$. XPS анализът показва, че обратимата електроактивност на материала в натриево-йонния електролит се дължи на съвместен принос на въглеродни и силициеви редокс центрове. Запазената стабилна функция на слоевете може да се обясни с тяхната подобрена механична стабилност и ускорен транспорт на натриеви йони в порестата структура на анода. (2022, Energy Technology 10 (5), 2101164)

електрохимично формиран порест меден субстрат е използван за електрохимично отлагане на силиций. Така модифицираният електрод е тестван като анод, без свързващо вещество и компонент за повишаване на проводимостта. Установено е, че порестият меден субстрат подобрява механичната и електрохимичната стабилност на електроотложения силиций.

Най-добрите електрохимични свойства по отношение на специфичен капацитет при литиране/делитиране, и стабилност при многократно циклиране са наблюдавани при силиций, отложен от сулфоланов електролит върху порест меден субстрат. Наблюдаваният положителен ефект се дължи на подобрената механична стабилност на активния материал и на ускорения йонен транспорт в порестата структура на анода. (2021, Electrochim. Acta 380, 138216,)

никелови микровлакна с груба наноструктурирана повърхност са синтезирани чрез едноетапен химичен процес при температури под 100°C . Чрез прилагане на същата процедура на синтез под въздействието на магнитно поле са получени добре подредени, паралелно ориентирани никелови микровлакна. Синтезираните микроструктури са допълнително частично окислени, за да се получат хибридни мрежи Ni / NiO. Температурните условия по време на образуването на NiO фаза са важни за електрохимичните характеристики на мрежовите аноди Ni/NiO без свързващо вещество. Получените материали са тествани като аноди за литиево йони баттерии. Установено е, че ниските температури на синтез улесняват образуването на NiO слой с намален брой дефекти, показвайки по-висок обратим капацитет и подобрена стабилност при многократно галваностатично циклиране.

J

A

p

p

I

нализът на електрохимичните и морфологичните свойства на границата литий-електролит играе централна роля в прилагането на метален Li в безопасно и ефективно електрохимично съхранение на енергия. Изследвано е влиянието на разтворимите полисулфиди (PS) и литиев нитрат (LiNO_3) върху характеристиките на граничния слой (SEI), образуван спонтанно върху повърхността на Li, преди електрохимично циклиране. Изследвана е еволюцията на електрохимичния импеданс и морфология на интерфейса, като функция от времето на контакт и състава на електролита. Основните инструменти, използвани в това изследване, са електрохимична импедансна спектроскопия (EIS), атомно-силова микроскопия (AFM), и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Установено е, че индивидуалното добавяне на полисулфиди и LiNO_3 увеличава съпротивлението на интерфейса, докато едновременното прилагане на тези компоненти е от полза, намалявайки резистивното поведение на SEI. Електрохимичното циклиране на метален Li в немодифициран електролит на базата на 1,2-диметокси етан (DME) и електролити на основата на тетраетилен гликол диметилов етер (TEGDME) води до слаби морфологични промени. За разлика от това, е установено, че в присъствието на PS и LiNO_3 , интерфейсът показва груба и нехомогенна морфология. (2019, Journal of Chemistry, (1), 4102382,)

лектрохимична кварцова микровезна (EQCM) е използвана за анализ в реално време на образуването на електрод-електролитен повърхностен слой (SEI) в електролити модифицирани с дифенил октил фосфат (DPOP) и винилен карбонат (VC). Бързо образуване на SEI се наблюдава в електролита, съдържащ DPOP, докато бавен растеж се установява при VC-модифицирани и референтни електролити. Измерванията с QCM в сухо състояние показват значително намаляване на масата при DPOP и референтните проби и незначително намаляване на масата на SEI, образуван в присъствието на VC. Резултатите показват, че VC подобрява стабилността на SEI, докато добавянето на DPOP или липсата на добавка води до включване на слабо свързани частици, което води до нестабилност на слоя. Видимото увеличение на демпинга, $\Delta\omega$ и D по време на образуването на SEI в присъствието на DPOP е сигнал за изразена вискоеластичност на слоя. (2019, ChemPhysChem, 20 (5), 655-664).

етодът Тагучи (TM) е използван за определяне на относителното влияние на анализирания условия върху интензивността на корозионния процес в литиево-йонните батерии. Въз основа на получените резултати, свойствата и структурата на литиевата сол влияят в най-голяма степен на процеса на корозия в литиево-йонните батерии. На второ място следва температурата, отговорна за кинетиката на процеса, последвана от състава на сместа от разтворители. TM е предложен като подход за провеждане на по-малко ресурсоемки изследвания в областта на разработването електрохимични източници на ток и е валидиран за да се гарантира неговата надеждност. (2020, *Electrochim. Acta* 360, 137011.,)

образуването на SEI е изследвано чрез *in situ* електрохимична дилатометрия. Наблюдавано, че добавянето на винилен карбонат (VC) намалява необратимото разширение на графитния анод, докато отсъствието на тази добавка води до голямо необратимо разширение на електрода. Импедансният анализ разкрива, че образуването на SEI в присъствието на VC ограничава йонния транспорт в порестия анод. Получените резултати са важни за дизайна на високоефективни литиево-йонни батерии. (2020, *J. Power Sources* 457, 228020.,)

помощта на комбиниран *in situ* ZRA (Zero-Resistance-Amperometry)-QCM метод е изследвана корозията на лития в контакт с медна подложка, (Cu-Li). Тази нова техника позволява успоредно с галваничния ток да бъде измерен и гравиметричен отговор, дължащ се на електрохимично отлагане или разтваряне. В конкретният случай галваничния ток в системата при потапяне в електролит е измерен с помощта на ZRA, а отлагането на продукти на редукционното разпадане на електролита върху медната повърхност с помощта на QCM. Процеса на Cu-Li контактна корозия е изследван в електролит на основата на сулфолан, при което е установено, че адсорбиран слой от полиетиленоксид (PEO) върху медната повърхност може да бъде приложен за инхибиране на корозията. (2023, *Electrochim.*

11. Полианилинови (PANI) слоеве дотирани с поли(2-акриламидо-2-метил-1-пропансулфонова киселина) (PAMPSA) са синтезирани в присъствието на сярна и

перхлорна киселина. Изследвани са ефектите на неорганичната киселина, както и на електрохимичната синтетична процедура (потенциостатично и потенциодинамично отлагане) и дебелината на полимерните слоеве. Установено е, че типът неорганичен компонент, присъстващ в полимеризационния разтвор, има подчертан ефект върху степента на дотиране в кисели разтвори, както и върху редоксактивността в неутрални разтвори. Сравнението между потенциостатично и потенциодинамично синтезирани слоеве при pH 7 показва значително по-ниска проводимост и по-ниска степен на запазване на редокс заряда в случай на потенциодинамичен синтез. Електрокаталитичната активност на PANI за окисляване на аскорбинова киселина също зависи от процедурата за електроотлагане на полимера, като потенциостатично синтезираните слоеве

по 12. Платина е отложена върху слоеве от TiO_2 частици, формирани върху Ti субстрати, посредством безтоков галваничен обмен на предварително отложена мед и последващо потапяне на Cu/TiO_2 покритията в разтвор на хлороплатинова киселина. Спонтанното заместване на Cu с Pt води до формирането на електроди са характеризирани чрез SEM микроскопия/EDS спектроскопия, тяхната повърхностна електрохимия е оценена чрез циклична волтаметрия на тъмно и техните фотоелектрохимични свойства чрез фотоволтаметрия при UV осветяване. Установено е, че въпреки че платинираните богати на рутил електроди показват типична Pt повърхностна електрохимия, богатите на анатаз електроди показват само следи от образуване на оксид и и неговата редукция. Окислението на метанол върху платинирани електроди, богати на рутил, се извършва със значителни скорост и може да бъде допълнително засилено при UV осветяване, в резултат на синергизма на Pt и TiO_2 при фотоелектрохимичното окисление на метанола. (2012,

6

р

а

Е

Обзорни статии

е

аправен е общ преглед на различните видове механизми за съхранение на заряд, присъстващи в електрохимичните системи за съхранение на енергия.

е

к

т

р

Формулирана е ясна дефиниция на псевдокапацитет и количествена рамка за разграничаването му от (ограничени от дифузия) процеси на съхранение на фарадеев заряд.

Разработена е методология за това как да се идентифицира и количествено разделя фарадеевото, псевдокапацитивното и капацитивното съхранение на заряд, като се използват конвенционални електрохимични методи. Направено е описание на примерни електрохимични системи за съхранение на енергия, които комбинират характеристики на батерия, кондензатор и псевдокондензатор. Предоставено е подробно ръководство и лесни за използване скриптове за идентифициране и разделяне на импакта на различните механизми за съхранение на заряд с помощта на електрохимични методи. (2022, *Electrochim. Acta* 412, 140072)

редоставен е актуализиран критичен преглед на основните стратегии за структуриране 3D медни подложки (3D Cu current collectors), методологии за анализиране на тези структури и подходи за ефективен контрол върху техните свойства. Тези методи са описани в контекста на тяхната практическа полезност в опит да се подпомогне лесното им прилагане от изследователски групи и частни компании с установени традиции в електрохимията и галванотехниката. Освен това, настоящият преглед може да бъде полезен за специалисти с опит в свързани области на познанието като разработване на нови материали и обработка на повърхности, където често се прилагат електрохимични методи. Мотивиран от важността на приложението на Cu CC в устройства за съхранение на енергия, този литературен преглед допълнително обсъжда връзката между свойствата на Cu CC и функционалните параметри на вече внедрените електроди. (2023, *Energies* 16

ози обзор предоставя актуализиран критичен преглед на механизмите на корозия на алуминия в литиево йонните батерии, методологиите за анализиране на това явление и подходите за ефективното му инхибиране. Тъй като влиянието на множество фактори върху процеса на корозия има комплексно въздействие, в този анализ на литературата се обсъжда как те конкретно влияят върху протичащите процеси. Ето защо са представени подходящи примери на важни фактори като състав на електролита, температурни условия и електрохимични параметри, за да

се обясни специфичният механизъм на корозия на алуминия. Тъй като инхибирането на корозията е важен технологичен проблем с огромно икономическо въздействие, анализът обобщава как да се постигне тази цел чрез регулиране на електрохимичната система и подобряване на знанията за оптимална работа на положителния електрод на батерията. (2021, J. Energy Storage 43).

Дата: 03.02.2025 г.

Подпис:

/Светлозар Иванов /