

## **РЕЦЕНЗИЯ**

**на трудовете за конкурс за академична длъжност „Професор”  
по специалността „Химически науки” (неорганична химия)  
към ИОНХ-БАН**

**кандидат: доц. д-р Екатерина Николаева Жечева**

**рецензент: проф. дхн Янко Димитриев**

На обявения конкурс за академичната длъжност „Професор” към ИОНХ-БАН са подадени документи от доц. д-р Екатерина Жечева. Всички представени материали са редовни и отговарят на съответните нормативни актове.

### **Биографични данни**

Екатерина Жечева е завършила висшето си образование в Химическия факултет на СУ „Климент Охридски” през 1973 г. като химик специалност „Неорганик”. Целият трудов стаж на кандидатката от началото (1973 г) до сега (38 г) протича в ИОНХ – БАН. През 1983 г. защитава дисертация на тема „Върху механизма на формиране на шпинелни кобалтовооксидни катализатори”. От 1991 г. е избрана за ст. н. с. II ст. В периода 2005 – 2011 г. е ръководител на лаборатория „Химични проблеми за опазване на околната среда”, а от 2011 г. на лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали”. В продължение на 12 г. (1992 – 2004 г) е секретар на научния съвет на ИОНХ, а от 2004 г – досега е научен секретар на Института. Научната продукция на кандидатката е впечатляваща. Тя обхваща общо 148 научни статии, от които 129 в списания с импакт фактор. Цитируемостта на научните изследвания е много висока (1604) и H-индексът е 20, който два пъти надхвърля необходимата стойност според приетия правилник на Института. Така, че кандидатката категорично може да се определи като един много продуктивен изследовател с високи наукометрични показатели. Тази предварителна информация според мен, прави участието на Жечева в конкурса безспорено и улеснява значително оценката ми за нейния избор.

### **Анализ на научната продукция**

За конкурса са представени 62 работи, публикувани в периода 1990 – 2012 г. От тях в международни списания с импакт фактор са 58. Представен е списък с 986 цитата върху статиите от конкурса. Съдържанието на научните трудове, тематичната ориентация, нивото на изследванията, оригиналността на резултатите и получените положителни отзиви, покриват всички критерии за

исканата академична длъжност. Преобладаващата част от изследванията са насочени към литиевите интеркалационни съединения, които от приложна гледна точка са много важни за съвременната електрохимия. Нежеланите проблеми, които ограничават приложимостта на катодните материали при продължителна работа на батериите е бързото понижаване на капацитета им поради протичането на необратими структурни промени в електродите при циклирането. Затова изучаването на структурата им чрез подходящи фундаментални методи и търсене на начини за нейното стабилизиране е изключително важно за практиката.

Друга основна задача е създаването на нови материали с по-добри електрохимични свойства. В тази насока много съществени са изборът на метода за синтез, както и работната схема, по която той може да се реализира. Тези проблеми са намерили място в представената научна продукция.

Постигнатите научни резултати са свързани с изучаването на две групи съединения:

- литиеви интеркалационни съединения (електродни материали) за приложение в литиево-йонни батерии;
- литиево-кобалтови шпинели за електрокатализатори.

Изследванията се подчиняват на един общ системен подход в следната последователност:

- А) разработване на нови нестехиометрични фази;*
- Б) разработване на нови подходящи методи за синтез;*
- В) изследване на взаимната връзка между състава, структурата и свойствата.*

Накратко, ще разгледам някои от по-съществените изследвания, които според мен характеризират достатъчно точно научните постижения от многогодишните усилия за разработване на нови по-ефективни материали. Ще се спра основно на структурните изследвания и методите за синтез, в които Жечева определено има водеща роля.

Изследвано е влиянието на кобалта за образуването на твърди разтвори между  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiNiO}_2$ . Определени са условията за стабилизиране на  $\text{Ni}^{3+}$  йоните в слоестата кристална структура чрез внасянето на малки количества кобалт и е доказано образуването на смесени Ni-Co слоеве, което е съпроводено с тригонална деформация на кубичната решетка (N 6, 144 цитата). Като съществен приложен резултат следва да се отбележи постигнатото подобряване на електрохимичните свойства на получения продукт.

Изследвано е изменението на електрохимичните свойства при заместването на Co с Mn, което е резултат от формирането на твърди разтвори между  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiMnO}_2$ . Доказано е, че в богатите на Mn фази стабилна е шпинелната структура и е установено, че от този тип фази могат да се извлекат най-големи количества литий. На тази основа са предложени нови шпинелни фази от вида:  $\text{Li}_2\text{Mn}_{2y}\text{Co}_{2-2y}\text{O}_4$ , като много обещаващи ефективни катодни материали (N 10, 77 цитата).

Друга интересна насока на изследванията са опитите за получаване на твърди разтвори с участието на електрохимично неактивни йони. Получени са оригинални данни за образуването на твърди разтвори в системата  $\text{LiAlO}_2 - \text{LiCoO}_2$ . Установено е, че методът за синтез е от съществено значение за стабилизиране на йоните в определени кристалографски позиции. Благодарение на проведения прецизен химичен синтез е създадена нова фаза  $\text{LiAl}_{0.16}\text{Ni}_{0.71}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ , която се отличава със стабилност на капацитета и многократно циклиране (N 21, 37 цитата).

Доказано е образуването на твърди разтвори между  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiGaO}_2$  в целия концентрационен интервал.

С помощта на широк набор от структурни методи е установено (N 17, 68 цитата), че В може да се разтвори до 5 % в решетката на  $\text{LiCoO}_2$ , без да се променят съществено  $\text{CoO}_2$  слоевете. Същевременно е доказано, че независимо от малките количества на бора се подобрява обратимостта на интеркалационните реакции. В една обзорна работа, публикувана през 1999 г (N 22, 53 цитата) е отразено много точно състоянието на проблема относно синтеза и свойствата на катодните материали, както и оригиналните приноси на кандидатката в тази насока.

Особен интерес предизвикват изследванията върху твърди разтвори на  $\text{LiCoO}_2$  с участието на  $\text{Mg}^{2+}$ , тъй като чрез този йон е възможно да се промени степента на окисление на кобалтовите йони ( $\text{Co}^{3+}$ - $\text{Co}^{4+}$ ). Доказано е, че се образува твърд разтвор на заместване чрез разпределение на магнезиевите йони в  $\text{LiO}_2$  и  $\text{CoO}_2$  слоевете. Доказано е, че този процес съществено зависи от условията на синтез (N 28, 76 цитата). Тези изследвания са продължени върху по-сложни слоеви фази, с участието на никел и манган. Открити са нови слоеви фази, в които никелът е заместен частично с магнезий –  $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Доказано е, че с вариране на температурата протича фазов преход порядък – безпорядък и е установено образуване на супер структури (N 36, 29 цитата).

През последните години, интересите на Жечева са насочени към литиево-метални фосфати от олевинов тип. Интересът тях към в научните среди нараства поради потенциалните възможности за приложение като по-ефективни катодни материали. Разработен е прост ефективен метод за синтез на  $\text{LiFePO}_4$  и твърди разтвори от вида  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$  чрез термично разлагане на фосфатно-формиатни прекурсори (N 50, 53). Тези изследвания са интересни от гледна точка на получаването на наноразмерни структури.

Втората група изследвания се отнасят до получаването на оксидни фази с възможности за приложение като електрокатализатори. Изяснена е електрокаталитичната активност на твърди разтвори от вида  $\text{M}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) със шпинелна структура (N 16, 68 цитата). По-високата електрокаталитична активност на дотирания с литий  $\text{Co}_3\text{O}_4$  е обяснена с увеличаване броя на активните центрове, което е резултат от стабилизирането на  $\text{Co}^{4+}$  йоните в шпинелната структура.

Самостоятелен интерес представлява синтезирането на перовскитови структури на базата на лантанови кобалтити:  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . Потвърдено е, че методът на Печини е един подходящ метод за синтезиране на такива фази. Както беше посочено по-горе, структурата и свойствата на получените електрохимични материали зависи съществено от метода за синтез. Затова кандидатката в поредица от публикации е обърнала особено внимание върху избора и разработването на подходящи методи за синтез. Усилията на Жечева и колектива, който тя ръководи са били ориентирани главно към постигането на по-добро хомогенизиране на прекурсорите (равномерно разпределение на лития и йоните на преходните метали на атомно ниво). За целта е използвана широка гама от препаративни методи: твърдофазен синтез, високо налягане, съутаяване, лиофилизация, метод на Печини, йонен обмен, киселинно делитиране, механохимичен синтез. Най – съществените постижения в тази насока са свързани с използването на метал - органични прекурсори и високи налягания. Чрез метал – органични прекурсори успешно са синтезирани  $\text{LiCoO}_2$  (14, 15, 26),  $\text{LiNiO}_2$  (18)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (23, 24, 25, 27, 30, 32, 41).

Синтезът под високо налягане се оказал много подходящ в случаите когато е необходимо да бъдат намерени нови зависимости между структурата, свойствата и синтеза. Типичен пример е модифицирането на катионното разпределение в литиево-никелови-манганови оксиди. По този начин е създадена нова структура тип натриев хлорид (№ 44). Едно от последните изследвания

свързано с препаративните техники е приложението на „мек“ механохимичен синтез на  $\text{LiCoO}_2$ , чрез използването на хидрооксиди при осъществяване на механохимичната обработка. Преимуществото на метода се заключава във възможността да се получат наноразмерни прахове, което по другите методи е затруднено. Перспективността на този метод е очевидна и задълбочаването на изследванията в тази насока са обещаващи (№ 59).

### Обобщени приноси

По своята същност проведените изследвания от кандидатката имат преобладаващо фундаментален характер. Те са подчинени на общият интегрален принцип присъщ на науката за материалите. Във всички свои изследвания тя се е опитала, при това много успешно да докаже съществуването на взаимните връзки между синтеза, структурата и свойствата на материалите. Този подход е приложен за един определен клас материали, които се базират на основата на интеркалационни съединения и които са приложими в литиево-йонни батерии, като електроди и електрокатализатори. Прави впечатление, че изследванията са организирани на една много задълбочена предварително проведена справка за състоянието на проблемите, което е дало възможност по-ясно да се открият и собствените постижения на кандидатката.

√ Създадени са поредица от оригинални твърди разтвори получени за първи път, чрез заместване на електрохимично активни йони (Co, Li, Ni).

√ Получени са нови фази и твърди разтвори на заместване чрез участието на химично неактивни йони (Al, Ga, B, Mg).

√ Проведен е изключително прецизен структурен анализ на твърдите разтвори чрез използване на широк набор от методи: рентгеноструктурен, неутронографски, ИЧ, ЕПР, ЯМР и др. Получената от тях информация е анализирана на изключително високо професионално ниво.

√ Синтезирани са за първи път 14 нови фази: слоести оксиди ( $\text{Li}_{1-x-y}\text{H}_y\text{CoO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.33$ ),  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y}\text{Al}_y)_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMg}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ ); шпинелни оксиди ( $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{2y}\text{Co}_{2-2y}\text{O}_4$  ( $y > 0.7$ ),  $\text{Li}_x(\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y)_{3-x}\text{O}_4$ ); кубични манганити, тип натриев хлорид ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ) и оксид-хидрооксиди ( $\text{Co}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Общият брой на изследваните фази надхвърля 25. Високо трябва да бъде оценен и направеният професионален избор на препаративните методи за синтез.

В резултат на проведените оригинални изследвания са получени различен тип електродни материали с електрохимични показатели, които надхвърлят стойностите на посочени в литературата. Това са: дотиран с бор  $\text{LiCoO}_2$  и дотиран с Mg -  $\text{LiCoO}_2$ , слоести  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{LiCo}_{1/3}\text{N}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ; повърхностно модифициран  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  както и композитен материал на основата на  $\text{LiFePO}_4$ -C.

Изследванията по интеркалационните съединения са част от 5 проекта към националния фонд „Научни изследвания“ и 2 проекта към 4-тата рамкова програма на Европейската комисия, на които кандидатката е била ръководител.

### **Заключение**

Въз основа на проведеня анализ на представената научна продукция считам, че кандидатката доц. д-р Екатерина Жечева напълно заслужено може да бъде избрана за академичната длъжност „Професор“ по специалността „Химически науки“ (неорганична химия) към ИОНХ-БАН. Нейните изследвания дават възможност да се контролира синтеза и свойствата на един много важен клас материали, които са с възможности за приложение в електрохимията. По един безспорен начин те доказват значението на фундаменталните химични изследвания за разработването на нови по-ефективни, екологично съобразени и енергоспестяващи материали. **С пълна убеденост препоръчвам доц. д-р Екатерина Жечева да бъде удостоена със званието „Професор“.**

София  
10.06.2012 г

Рецензент: .....  
/проф. дхн Я. Димитриев/