

Рецензия

на материалите, представени от доц д-р Екатерина Николаева Жечева за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” в Института по обща и неорганична химия при БАН

Професионалното направление – 4.2. Химически науки

Научна специалност – Неорганична химия

Рецензент: доц. д-р инж. Митко Петров Георгиев, катедра „Обща и неорганична химия”, ХТМУ София

В конкурса за професор, обявен в Държавен вестник (бр. 10 от 3.02.2012 г.) и в интернет страницата на Института по обща и неорганична химия при БАН, за нуждите на Лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали” като единствен кандидат участва доц д-р Екатерина Николаева Жечева, ръководител на същата лаборатория.

Доц. д-р Екатерина Жечева се дипломира с отличен успех през 1973 г. в Химическия факултет на Софийски Университет и придобива квалификация „химик-специалист неорганик”. Същата година постъпва на работа в Института по обща и неорганична химия като специалист-химик. През 1983 г. защитава докторска дисертация на тема: „Върху механизма на формиране на шпинелни кобалтовооксидни катализатори”. През 1984 г. е избрана за научен сътрудник II ст., а през 1991 г. – за старши научен сътрудник II степен. Научната кариера на доц. д-р Екатерина Жечева е белязана с изключителна активност – за периода от 1973–2012 г. са отпечатани общо 148 научни труда, от които 129 в списания с импакт фактор; участвала е в 78 научни форума, от които 71 международни; участвала е в разработването на 4 международни проекта, на 2 от които е ръководител, и 12 национални, на 5 от които е ръководител. Научните изследвания на доц д-р Екатерина Жечева са намерили широк отзвук в научната литература – забелязани са 1604 цитата; H-индекс на научните трудове – 20. Научен ръководител е на 4 защитили редовни докторанти и на един докторант на самостоятелна подготовка.

Доц д-р Екатерина Жечева е научен секретар на ИОНХ от 2004 г.; председател на Атестационната комисия на ИОНХ от 2005 г.; ръководител на Лаборатория „Химични проблеми за опазване на околната среда” (2005–2011 г.) и Лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали” от 2011 г..

В конкурса за професор доц д-р Екатерина Жечева участва с 62 научни публикации, отпечатани след 1990 г., от които в международни списания с импакт фактор 57, в рецензирано българско списание – една и три научни труда, отпечатани в материали на научни форуми. Според броя на авторите – с двама автори са 7 научни труда; с трима автори – 13; с четирима автори – 10 и с пет и повече автори – 32. Научните публикации са отпечатани в 24 реномирани международни списания. Например, J. Solid State Chem. – 9; Solid State Ionics – 6; J. Mat. Chem. – 4; J. Phys. Chem. Solids – 3; J. Power Sources – 3; Chem. Mat. – 3; J. Mat. Sci. – 3; J. Alloys Compounds – 3. В авторския колектив на 27 научни публикации са включени и чуждестранни учени от Испания, Германия и Франция, което говори за стабилно сътрудничество с тези учени и за висока оценка на научните изследвания на българските колеги. Върху научните публикации са забелязани 986 цитата (общ импакт фктор 165). Научни трудове с повече от 50 цитата: труд 6 – 141; труд 14 – 80; труд 10 – 77; труд 28 – 76; труд 16 – 68; труд 17 – 65; труд 22 – 53. Н-индексът на тези научни публикации е 15. Трябва да се отбележи и фактът, че научни трудове, отпечатани в по-минали години, продължават да предизвикват интереса на учените и днес и се цитират и досега – труд 6, опечатан в 1993 г.; труд 10 – в 1994 г.; труд 14 – 1996 г. и редица други, което е знак за актуалността на изследванията и за тяхното високо научно ниво.

Приложен е много подробен разделителен протокол за научните приноси на доц. Е. Жечева и доц. Р. Стоянова в техните съвместни публикации (трудовете 8, 9, 14, 17-19, 21, 27, 29-32, 35, 36, 41, 45, 47-40). Доц. Е. Жечева е с водещо място в химията на електродните материали, а доц. Р. Стоянова – в ЕПР изследванията.

Съгласно представената авторска справка приносите на научните изследвания са в следните две насоки:

1. Литиеви интеркалационни съединения като електродни материали за литиево йонни батерии – въвеждане на нови системи с интеркалационни свойства, разработване на нови методи за синтез и намиране на корелации между методите за синтез, структурните особености и интеркалационните свойства.

2. Литиево-кабалтови и лантан-кобалтови оксиди като електрокатализатори за кислороден електрод – разработване на нови методи за синтез и намиране на корелация „състав-структура-свойства”.

Разработването на методи за получаване на нови оксидни системи като електродни материали, целящи модифициране на техните структурни и електрохимични свойства, е една от главните цели на научните изследвания. За постигането на тази цел се подхожда по три начина: (1) включване на други йони в основния оксид – електрохимично активни (Co^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{4+}) и електрохимично неактивни (Mg^{2+} , B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+}); (2) модифициране на повърхността и (3) киселинно третиране. Научните изследвания са проведени по следната най-обща схема: програмиран синтез на оксидни системи, охарактеризирането им чрез различни физикохимични методи (XRD, IR, EPR, SEM, TEM, DTA) и анализ на връзката между състава, метода на получаване, структурните и морфологични характеристики на оксидните системи и техните електрохимични свойства.

Едно от най-значимите постижения на доц. Жечева и колектив е разработването и прилагането на методи за синтез на оксидни системи като катодни материали при меки условия, при което се използват метал-органични прекурсори, което позволява хомогенизиране на атомно ниво на лития и йоните на преходните метали. Прилагането на този метод за синтез се приема в литературата като един от първите нискотемпературни методи за синтез на наноразмерни електродни материали за три-, четири- и петволтовата област на потенциали.

Методът на лиофилизация е приложен за получаването на слоисти оксиди LiCoO_2 (трудове 14, 15, 26), LiNiO_2 (труд 18), и на такива с шпинелна структура $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (трудове 23, 24, 25, 27, 30, 32, 41). За целта са използвани α -хидрокси и α -амино органични киселини, които образуват комплекси с йоните на

преходните метали Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} . Голямо предимство на метода е възможността да се контролира съотношението на йоните в разтвора, а оттам и желания състав на оксидните системи. Проведените изследвания показват, че най-добри резултати при слоестите оксиди се получават при използването на цитратни прекурсори. Предложеният цитратен метод за синтез гарантира получаването на почти стехиометричен LiNiO_2 , при което се реализира минимално смесване на катиони между литиевите и никеловите слоеве – условие за получаване на катодни материали с добри електрохимични показатели. Оказва се, че лактатните прекурсори са най-подходящи за получаване на кобалтови шпинели $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$, в които металните йони се взаимозамяват в целия концентрационен интервал. Направен е важен извод, че кобалтови шпинели, характеризиращи се със статическо разпределение на Co и Mn, показват по-висок капацитет в сравнение с тези, в структурата на които се наблюдава подредено разпределение на тези йони.

Друга група съединения (соли), на които се възлага надежда за получаване на електродни материали, са литиево метални фосфати, LiMePO_4 ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) с оливинов тип структура (трудове 50, 52, 53, 55, 56, 60 и 61). За получаването на тези соли се прилага описаният по-горе метод на лиофилизация на разтвори, съдържащи фосфатни и формиатни йони. Получени са и твърди разтвори $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$, в които металните йони се взаимозамяват при всички концентрации на йоните на переходните метали (труд 60). Структурните изследвания показват, че литиевите йони не преминават в слоевете, които образуват йоните на переходните метали. Установено е, че при редукцията на формиатните йони се получават малки количества въглерод, които обвиват фосфатните частици, образувайки графитизирана не подредена фаза, която влияе на електрохимичните им свойства. Получени са смесени $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ оливини, при които се постигат по-големи енергетични плътности. Предложен е и друг метод за получаване на литиево никелов фосфат – йонен обмен на калиеви йони от $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ чрез обработка със смес от LiCl-LiNO_3 при сравнително меки условия (температура $200\text{ }^\circ\text{C}$). Изказано е становище, че обменът на йони се реализира още в дитмаритовата структура на $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, след което се отделя вода и се получава оливинова структура на наноразмерен LiMnPO_4 . Тези изследвания са

едни от първите, съобщени в литературата, за получаване на наноразмерни и наноструктурирани фосфооливини при меки условия на синтез (труд 61).

Задълбочени изследвания са проведени за получаване на нови системи на основата на литиево никелово/кобалтови оксиди. Установено е, че оксидите LiCoO_2 и LiNiO_2 са изоструктурни и структурата им е изградена от редуващи се слоеве от Li^+ и $\text{Co}^{3+}/\text{Ni}^{3+}$ йони. Приложена е подходяща предварителна химическа обработка, за да се подобрят електрохимичните свойства на оксидите $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ (трудове 6, 11, 19, 22, 30). Получени са нови системи на основата на $\text{LiCoO}_2\text{-LiMnO}_2$ (труд 10). Установени са интересни структурни промени, дължащи се на включването на манган в литиево кобалтов оксид. Показано е, че слоестата структура се запазва при $0 < y < 0.2$; при концентрации на манган в областта $0.2 < y < 0.7$ се стабилизира кубична структура, а при големи концентрации на манган се стабилизира шпинелна структура (труд 10). Показано е, че оксидът $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, използван като катоден материал, позволява да се постигнат високи стойности на обратимия капацитет.

Друго много сериозно постижение на научните изследвания е разработването на методи за получаване на ново поколение електродни материали за литиево-йонни батерии – а именно, моделиране на структурните свойства на нано-ниво. Получени са смесени оксиди $\text{LiCo}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 1/3$ и $1/2$) и $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ с подобрени електрохимични свойства с приложение в 4-волтовата област (трудове 45, 47-49). Приложени с два метода за синтез, които позволяват да се контролира катионното разпределение и морфологията на оксидите – получаване на смесени кобалтови-никелови-манганови прекурсори чрез лиофилизация на цитратни разтвори и чрез съутаяване. Установено е, че най-добри електрохимични характеристики имат оксиди с наноразмери. От ацетатно-оксалатни прекурсори е получен шпинел $\text{Li}_4\text{Mn}_3\text{O}_{12}$ с нанодоменна структура с приложение в 3-волтовата област (труд 58) и литиево-никелово-манганови шпинели с приложение в 5-волтовата област $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ (труд 62). Физикохимичното изследване на оксидните системи води до извода, че електрохимичната реакция се влияе от разпределението на йоните в октаедричните позиции на шпинела, а разпределението на частиците по размер влияе на

стабилността на капацитета при високи скорости на заряд и разряд на електрохимичната клетка при многократно циклиране.

Проведени са редица изследвания за получаване на нови фази от системата “LiNi/CoO₂-Li₂Ni/CoO₃” и на модифициране на свойствата на слоестите LiCoO₂-LiNiO₂ оксиди с магнезий, бор, алуминия и галий. За първи път са получени и структурно охарактеризирани слоести оксиди Li[Ni/Co_{1-x}Li_x]O₂ (0 < x < 0.2), в структурата на които литиеви йони са разпределени в преходнометалния слой. За целта е приложен метод на високо налягане в кислородна среда (трудове 37, 57, 59). Показано е, че с добавянето на магнезий и бор се подобрява значително стабилността на капацитета на LiCoO₂ при многократно циклиране. Заместането на кобалт с алуминий дава възможност да се варира потенциала на интеркалация и деинтеркалация. За първи път са получени твърди разтвори от LiCoO₂ и LiAlO₂ в широки концентрационни граници (трудове 21, 38, 42). За получаване на твърди разтвори LiAl_yNi_{1-y}O₂ са предложени три метода на синтез: използване на цитратни прекурсори, взаимодействие на алуминиево-никелови хидроксида с литиев карбонат и синтез при високо кислородно налягане. Установено е, че при високо налягане и в среда на кислород се получава и Li_{1-x}Al_yNi_{1-x-y}O₂, в който литиевите и алуминиеви йони се стабилизират в NiO₂ – слоевете. Получаването на нови LiCo/NiO₂ слоести оксиди, съдържащи галий, са дискутирани в трудовете 29 и 35. Изследвани са и електрохимичните свойства на тези оксиди в галваностатичен и потенциостатичен режим. Установено е, че добавянето на бор в малки количества в LiCoO₂ подобрява значително неговата електрохимическа характеристика (труд 17).

Поредица научни публикации са посветени на модифицирането на слоестите оксиди LiCoO₂ и LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ с Mg и MgO (трудове 28, 31, 33, 34, 39). За първия оксид са предложени два основни метода за модифициране с магнезий – включване на магнезия в структурата на оксида още в процеса на получаване от цитратни прекурсори и модифициране на повърхността с магнезиев ацетат и налягане при 500 °C, при което повърхността се покрива с MgO. Установено е, че при прилагане на цитратния метод на синтез магнезиевите йони заместват едновременно литиевите и кобалтови йони в съответните слоеве [Li_{1-y}Mg_y]_{3b}[Co_{1-x-y}Mg_{x+y}]_{3a},

където $x > 0$. Установено е, че преимущественото заместване на кобалтовите йони с магнезиеви подобрява стабилността на капацитета при многократно деинтеркалиране и интеркалиране (трудове 28 и 31). В процеса на електрохимичните изследвания е установено, че литиево-йонните батерии губят капацитет при работа при по-високи температури. Затова е предложен метод за модифициране на повърхността на LiCoO_2 и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ с неактивния MgO и електрохимично активния LiCoO_2 . Еднозначно е установено, че модифицирането на повърхността на търговския $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ с LiCoO_2 води до запазване на капацитета при повишена температура и високи скорости на циклиране, т.е. показва по-добри електрохимични характеристики в сравнение с модифицирания с MgO търговски оксид. Направен е изводът, че по-слабото взаимодействие на електролита с електродния материал води до по-голяма структурна стабилност на материала (трудове 33, 34 и 39). Получените чрез описаните по-горе методики оксидни образци са структурно охарактеризирани и електрохимичните свойства са дискутирани в светлината на структурните свойства. По метода на „меката“ химия са разработени методи за получаване на литиево-манганови оксиди с шпинелна и слоеста структура. Получени са шпинели $\text{LiMg}_y\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, където y достига до 0.5 (трудове 36, 40). Намерени са условията за получаване на подредени и не подредени фази в горната оксидна система. За пръв път са получени и слоести фази със състав $\text{LiMg}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, където $x \leq 0.1$. Предложен е нов метод за подобряване на електрохимичните свойства на богати на никел оксидни системи $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ чрез киселинно третиране, при което се реализира извличане на никеловите йони от литиевите слоеве (трудове 8, 9, 11, 12, 22). Електрохимичните изследвания показват, че киселинно делитираните оксиди показват по-високо начално напрежение и могат да се разреждат директно без предварително зареждане.

Синтезирани и охарактеризирани са литиево-кобалтови шпинели за електрокатализатори за отделяне на кислород в алкални разтвори (трудове 1, 2, 3, 4, 5, 7, 13, 16, 20). Разработен е нов метод, същността на който се състои в термично разлагане на CoOOH в стопилка от LiNO_3 , при което се получава шпинел със състав $\text{Li}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$. Предимство на този метод е сравнително ниската температура на получаване и равномерното разпределение на лития на октаедричните и

тетраедрични позиции. Изследвана е електрокаталитичната активност на чисти и заместени с никел, мед и литий кобалтови шпинели и е установен следният ред на активност $\text{Co}_3\text{O}_4 < \text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4 \ll \text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4 < \text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Намерена е корелация между електрохимичната активност на шпинелите и разпределението на катионите в тях. Обект на интензивно и задълбочено изследване са лантанови кобалтити с перовскитов тип структура LaCoO_3 , $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ (трудове 43, 46, 51, 54) като катодни материали за твърдотелни горивни елементи. За получаването на тези кобалтити се прилага описаният по-горе метод на лиофилизация при използването на цитратни прекурсори. Подробно са изследвани структурните и морфологични свойства на получените кобалтити, като методът на получаване е отлично защитен чрез паралелно сравняване със свойствата на кобалтитите, получени по класическия метод на Печини.

Очевидно е, че в рамките на една рецензия трудно могат да се опишат научните приноси на проведените изследвания (огромни по обем) и конкретните научни резултати. Съвсем логично е много неща да са пропуснати, но се надявам другите рецензенти да допълнят тези пропуски.

Заклучение

Видно е, че представените материали надхвърлят значително изискванията за професор на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на този закон и съответния Правилник на Института по обща и неорганична химия при БАН.

За съществените научни приноси на представените научни трудове свидетелстват вида на списанията, в които те са отпечатани, и съответно отзивите за тях от чуждестранни учени. Безспорен факт са актуалността на тематиката, високото научно ниво на проведените изследвания, високата научна ерудиция на кандидатката, нейния съществен личен принос. Представената авторска справка задълбочено и цялостно отразява научните приноси на научните трудове. Извършена е огромна по обем експериментална работа, която е предварително добре обмислена и подчинена на връзката ”състав-структура-свойства”.

Доц. Екатерина Жечева е добре позната на химическата научна общност в България като сериозен и задълбочен изследовател и се ползва с голям авторитет сред колегите си. Тя е призната за водещ специалист в областта, в която работи. Наред с изключително активната си научна дейност кандидатката години наред участва активно и в научно-административната дейност на Института по обща и неорганична химия при БАН.

Впечатлен съм от цялостната дейност на доц. Екатерина Жечева, твърдо подкрепям нейната кандидатура и убедено препоръчвам на Научното жури да изготви доклад-предложение до Научния съвет на ИОНХ при БАН за избор на доц. д-р Екатерина Жечева на академичната длъжност „професор” в ИОНХ по професионално направление–„4.2. Химически науки” по специалността „Неорганична химия”.

22.05.2012

София

Рецензент:

Доц. д-р инж. Митко Георгиев