

## РЕЦЕНЗИЯ

от

проф.дхн Мариана Йонова Митева, кат. Аналитична химия, ХФ на СУ  
“Св.Кл.Охридски”

член на научното жури за провеждане на конкурс за “Професор” по  
направление 4.2 Химически науки (Химия на твърдото тяло), обявен от  
ИОНХ –БАН /ДВ бр. 89 от 11/11/ 2011/

В конкурса за “Професор” по 4.2 Химически науки (Химия на твърдото  
тяло) към ИОНХ -БАН участва 1 кандидат **Доц. д-р Радостина Константинова  
Стоянова** от ИОНХ -БАН.

Доц. д-р Р.Стоянова е завършила специалност “Химия” на Хим фак на СУ  
“Св.Кл.Охридски” през 1985 г. и веднага започва научноизследователска работа  
отначало в Лабораторията по приложна минералогия – БАН /до 1987г./, а след  
това в ИОНХ-БАН. През 1990 г е избрана за научен сътрудник III ст., като е  
повишавана в н.с. I степен през 1992.

Защитава дисертация за образователната и научна степен “д-р” през 1992 на  
тема: “CO<sub>2</sub> анион-радикали в стронциев карбонат – условия за стабилизация и  
електронна структура”. Специализирала е многократно в чужбина: в Марбург и  
Байрот – Германия и в Гренобъл – Франция, участвала е много активно в  
разработката на съвместен проект по линия на Европейската комисия между  
ИОНХ-БАН и Университета в Кордоба /Испания/ на тема “Структурни  
разновидности на делитирани литиево-преходнометални оксиди”. През 2007  
година е била на 3-месечно посещение в ICMCB-Bordeaux – Франция **гост-  
професор**.

Хабилитира се като ст.н.с. II ст. /сега доцент/ през 1999 г. в ИОНХ-БАН.

Кандидатът е представил **общ списък** на научните си трудове със **118  
научни статии** /за които са забелязани **1396 цитата**/ и **2 авторски свидетелства**.

За участие в конкурса са представени следните научни публикации:

- **57 научни статии** публикувани в реномирани международни научни  
списания с импакт фактор като: *Mater.Chem.Phys., Inorg.Chem., J.Chem.  
Phys.Solids, Solid State Ionics, J.Solid State Chem., J.Electrochem.Soc.,  
Chem.Mater., J.Mater.Chem., Carbon, Dalton Transactions* и др.

- **Общ списък на съобщенията изнесени на научни форуми** /предимно  
международни/, съдържащ **89 заглавия**

- **Пълен списък на научните проекти**, съдържащ **22 заглавия**. От тях доц.  
Стоянова е **ръководител на 3 проекта финансирани от чуждестранни  
финансови институции** и **на 2 проекта финансирани от български  
институции**. Участвала е и в изпълнението на други 4 проекта с  
чуждестранно финансиране и на 13 проекта с българско финансиране.

- - Наукометрична справка /написана много стегнато, ясно и логично/ съдържаща данни за цялостната изследователска работа на доц. Стоянова.

От тази справка се вижда, че тя работи в областта на съвременното **материалознание** – едно от авангардните, най-актуалните и най-бързо развиващите се в момента интердисциплинарни научни направления. Изследванията й могат да се разделят /според авторската преценка, която аз приемам/ в **3 направления** – **електродни материали за литиево-йонни батерии** /в това направление са публикациите с които кандидатът участва в конкурса/; катализатори, луминофори, среди за пренастройващи се лазери; материали за съхранение на енергия. **Основен експериментален метод** при тези изследвания е **методът на ЕПР**. Наред с това при възможност са използвани и други методи /например ЯМР в твърдо състояние/, както и квантовохимични пресмятания. Тук веднага искам да подчертая, че доц. Стоянова е високо-квалифициран специалист и в областта на ЕПР спектроскопията, което личи от представените ми за рецензиране трудове и съвпада напълно с личните ми впечатления от нея.

Както бе споменато по-горе публикациите с които доц. Стоянова участва в конкурса са в областта на структурата на **молекулно и йонно ниво** на електродните материали за литиево-йонни батерии. Последните, както е добре известно са високотехнологични продукти, намиращи широко приложение в съвременната електроника. От своя страна детайлното познаване на молекулната, респективно атомната и йонна структура на материалите и свързаното й с макроскопските им свойства е от решаващо значение за създаването на нови високоефективни материали. Несъмнено проведените изследвания са модерни, авангардни и са от много голям теоретичен и практически интерес.

Изследвани са голям брой материали от различни типове: **смесени литиево-метални оксиди, графитизирани и неграфитизирани въглеродни материали, интерметалиди, оксиди на преходни метали, композитни материали.**

Основен метод в изследванията е електронният парамагнитен резонанс в комбинация от двете му разновидности – конвенционалната и високочестотната ЕПР спектроскопия. Тази комбинация съчетава предимствата на първата, а именно ниският праг на откриваемост на парамагнитите съединения с високата разделителна способност на високочестотната ЕПР спектроскопия и позволява **получаването на информация за локалната структура** на електродни материали на базата на литиево-преходнометални /Co(III), Ni(III), Mn(IV), Fe(III)/ оксиди със слоеста и шпинелна структури. Именно в тази насока са разработени редица нови оригинални подходи за решаването на структурните проблеми на голям брой материали за литиево-йонни батерии /публ.1-15,17-19,21-25, 27-29, 31-35,38-41, 43,44,47-52,54,56,57/. Веднага трябва да се подчертае, че използването на ЕПР метода за изследване на **магнитно концентрирани материали**, каквито са някои от изследваните съединения прави задачите значително по-трудни, но въпреки това доц. Стоянова се е справила успешно с всички трудности и е получила много важна

структурна информация. По мое мнение именно в тази насока са и най-големите по брой и значимост приноси на кандидата.

При тези изследвания са използвани множество катодни материали като се започне от простия литиево кобалтов диоксид, следват смесените литиево алуминиеви кобалтови оксиди и литиево галиево кобалтови оксиди и се завърши със значително по-сложни по състав смесени оксиди. При първите е използван методът на  $\text{Ni}^{3+}$  спин сонди. Доказано е, че от получените ЕПР данни могат да се направят изводи за природата и стереоструктурата на най-близките съседи на никеловите йони. Тук трябва да се отбележи, че **смесените литиево кобалтово алуминиеви** оксиди са изследвани и с метода на  $^{27}\text{Al}$ -ЯМР в твърдо тяло  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR/, с който се получава също важна структурна информация.

При тройните литиево алуминиево кобалтови оксиди с метода на високочестотната ЕПР спектроскопия е получена важна информация относно включването на примеси от  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  и влиянието им върху структурата и локалните деформации на слоестите структури. Трябва да се подчертае, че са търсено и теоретично обяснение на наблюдаваните ефекти, като за целта са направени изчисления с 3 различни метода, с което са потвърдени експерименталните резултати, което от своя страна е позволило да се оцени влиянието на най-близките съседи на йоните на преходните метали. Използваният подход е един от първите приложени за оценка на локалната структура на йони на преходни метали в твърдо състояние.

Изследвани са и алтернативни електродни материали като твърди разтвори между литиев кобалт(III) оксид и литиев никел(III) оксид, също със слоеста структура, но е по-слабо токсичен. С метода на ЕПР е изучено локалното обкръжение на никеловите йони и са доказани някои структурни особености на  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  и  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ , локалното катионно подреждане, катионната миграция и други подобни структурни ефекти. Получените многобройни данни позволяват да се оптимизират електрохимичните свойства на слоестите кобалтово-никелови оксиди.

Аналогични изследвания са проведени и върху друг тип слоести оксиди от “ново поколение”, съдържащи и манганови йони. Те са характерни с това, че при тях електрохимичната реакция е двуелектронна:  $\text{Ni(II)}$  се окислява до  $\text{Ni(IV)}$ . Твърди разтвори от тези смесени оксиди са изследвани отново с метода на ЕПР и са получени интересни данни не само за изходните състояния, но и за процесите на интеркалация и деинтеркалация на литиевите йони. Показано е, че при този тип оксиди високочестотната ЕПР спектроскопия позволява да се разграничат различните манган(IV) йони в зависимост от състава на първата координационна сфера. Също така е показано, че температурата на синтеза влияе съществено върху преразпределението на катионите и респективно на електрохимичните свойства. ЕПР методът е приложен успешно за изследване структурата и на други слоести смесени метални оксиди, съдържащи и магнезиеви йони, за които са получени също важни структурни данни.

Както бе споменато по-горе друга част от изследванията са посветени на друг тип катодни материали, а именно **шпинелни дийонни (Li-Mn) оксиди**, които са по-приемливи от екологична гледна точка. Октаедричната структура на мангановите йони влияе съществено върху типа и силата на обменните взаимодействия с най-близките парамагнитни съседи. Именно тези ефекти са изследвани с метода на ЕПР и е получена важна информация за **разпределението на йоните на манган(IV) и манган(III) в литиево-мангановите шпинели**. За целта са проведени моделни изследвания на ефекта на едноименните и разноименните йони върху ЕПР спектъра на Mn(IV) съдържащ се в 3 групи шпинелни оксиди /публ. **25,38**/. В зависимост от отсъствието или наличието и на други парамагнитни йони /никел(II) и талий(IV)/ са наблюдавани различаващи се по ширина ЕПР сигнали на манган(IV) в магнитно-концентрирани проби. Анализът на данните за ширините им дава възможност да се разграничи приносът на концентрацията на парамагнитните центрове от този на обменните взаимодействия в магнитно-концентрираните системи. По мое мнение тези резултати са интересни и са принос към ЕПР спектроскопията на мангановите съединения.

Посредством тези и други моделни ЕПР изследвания става възможен контролът върху качеството на катодни материали на основата на литиево-манганови шпинели.

Специално внимание е отделено на влиянието на условията за синтез върху катионното разпределение на съдържащи манган(IV) шпинели. Получени са множество интересни и важни от теоретична и практическа гледна точка, например този за добрата обратимост на процеса деинтеркалация/интеркалация на литиевия йон в 5-волтовата област, локалните промени в структурата на някои шпинели и др.

Макар и в по-малка степен доц.Стоянова е работила и в областта на синтеза и структурата на натриево-йонните батерии. Последните се разработват отскоро, но привличат вниманието на изследователите като по-слабо замърсяващи околната среда. Приносите на доц.Стоянова са в изследването /отново с метода на ЕПР/ на стабилизацията на свръхстехиометрични йони на манган(IV) натриево-манганов диоксид /публ. **54**/ и до изследвания на структурата и електрохимичните свойства на натриево кобалтово манганов диоксид /публ. **56**/.

Друга по-съществена част от представените публикации са посветени на изследвания върху **анодни материали** за литиево-йонни батерии /публ. **16,20, 26,30,36,42,45,53,55**. И в този случай е използван **методът на ЕПР** като **нов подход** за изучаване на електрохимичните реакции на различни анодни материали с литиеви и натриеви йони.

Първата група изследвания са насочени към изучаване **зависимостта между микроструктурата на мезогравитирирани материали и интеркалационните им свойства**. Доказано е, че гравитизирането на ядрата на виглеродните атоми улеснява разлагането на електролита. Един от най-важните приноси е намерането на условията за обработка на кокс от петролен произход за получаване на мезографитизирани въглеродни материали, които да се използват като анодни материали за литиево-йонни батерии. След съответна обработка на

материала с метода на ЕПР са установени местата, в които се включват литиевите йони.

Съществен научен принос е изследването на **компози́тни материали**. В хода на изследванията на желязо-въглеродни фибри от различни производители е установено, че желязните примеси могат да се детектират /в концентрации по-малки от 5% (тегловни)/ с ЕПР, което е позволило да се докаже **за първи път експериментално, че в процеса на литирането се образуват метални желязни частици**. Впоследствие са изследвани и други композитни материали, които също могат да се използват като анодни материали. Интересни и важни резултати са получени и при изследването на материали от супермагнитни частици  $\text{FeSn}_2$  /микро- и наноразмерни/, както и на материали от конверсионен тип, получени на база оксиди на йони на преходни метали.

В заключение, трябва дебело да се подчертае, че е извършено едно **много голямо по обем, системно и задълбочено проектно изследване**, в което **несъмнено доц. Стоянова е един от водещите изпълнители**. Получени са многобройни важни научни и приложни резултати, които несъмнено спомагат за развитието на това научно направление, за което говори и големият брой забелязани цитати /607/. **Несъмнено новите подходи за приложението на ЕПР спектроскопията, предложени и използвани от кандидата за изследване структурата на електродните материали, както и за механизма на някои електрохимични взаимодействия /най-вече тези на композитните анодни материали представляват съществени научни приноси**. Наред с това съществени научни приноси са и новите данни за влиянието на локалните ефекти върху електрохимичните свойства на литиево-преходнометални оксиди.

Пълният ѝ списък с научни публикации съдържа **118** заглавия, публикувани предимно в реномирани международни списания с импакт фактор /105 научни статии/. Общият брой цитати е **1396**, а публикациите, с които участва в конкурса са цитирани **607** пъти.

*Н-индексите* са съответно **19** за и **10** за публикациите с които се представя в конкурса. Горепосочените наукометрични показатели отговарят на изискванията на ИОНХ-БАН и са повече от отлични за кандидат-професор, работил преимушествено в България.

Познавам лично кандидата още от студентските ѝ години. Професионалното ни общуване с нея е било главно като специалист по ЕПР спектроскопия. Сега с огромно удоволствие констатирам, че тя е напреднала много и в областите на материалознанието и електрохимията. Участието ѝ като ръководител и изпълнител в много на брой научни проекти ме убеждава, че тя вече е изграден, много задълбочен, много активен и успешен учен, способен да

генерира **нови научни идеи и да ги реализира.** както и да **ръководи научни колективи.**

По представените ми научни трудове нямам забележки по същество. Всички материали са подготвени много грижливо и старателно. Все пак считам, че авторската справка за приносите, която се чете и възприема с лекота, можеше да се напише по-кратко.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Въз основа на всичко посочено по-горе считам че,

**доц. д-р РАДОСТИНА А КОНСТАНТИНОВА СТОЯНОВА**

е изпълнила всички изисквания на Закона и допълнителните изисквания на ИОНХ – БАН за научното звание **“професор”**, което ми дава пълно основание да гласувам **“За”** удостояването ѝ с това званието” и препоръчвам на НС на ИОНХ – БАН тя да бъде назначена на тази длъжност в Института.

2/4/2012  
София

/проф.дхн М.Митева/