

Рецензия

на материалите, представени от доц. д-р Даниела Георгиева Ковачева за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” в Института по обща и неорганична химия при БАН

Професионално направление – 4.2. Химически науки

Научна специалност – Химия на твърдото тяло

Рецензент: проф. дхн Донка Генчева Стоилова, ИОНХ БАН

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 „Кристалохимия на композитни материали” като единствен кандидат участва доц. д-р Даниела Георгиева Ковачева, ръководител на същата лаборатория.

Доц. д-р Даниела Ковачева се дипломира с отличен успех през 1983 г. във Физическия факултет на Софийски Университет и придобива квалификация „физик със специализация геофизика”. През 1984 г. започва работа в ИОНХ като физик, през 1990 г. е избрана за научен сътрудник III ст. и през 1992 г. за научен сътрудник I ст. Същата година защитава докторска дисертация на тема: „Влияние на катионните замествания върху структурата и свойствата на високотемпературните свръхпроводници”. Хабилитира се през 1999 г. Специализира в Институт „Макс фон Лауе-Пол Ланжвен” в Гренобъл, Франция по тема: „Методи за уточняване на кристалните структури на неорганични материали по прахови дифракционни данни” (1990 г.) и участва в „Експериментална школа по високотемпературни свръхпроводници и сходни материали” в Международен център по теоретична физика, Триест, Италия (1990 г.). От 1984 г. досега доц. д-р Даниела Ковачева е съавтор на 133 научни публикации, от които 85 са отпечатани в списания с импакт фактор; 11 – в списания без импакт фактор и 37 в материали на научни форуми в пълен текст.

Върху тези научни публикации са забелязани 694 цитата; H-индекс - 14. Участвала е в 39 научни форума, от които 17 - международни. Участвала е в редица научно-изследователски проекти, както следва: финансирани от МОН – 11, на три от които е ръководител и на три – ръководител на работен пакет (два от тези проекта са двустранни българо-македонски); по междуакадемични спогодби – три с Университета Бар Илан в Рамат Ган, Израел (ръководител на проектите) и три с Институт по материалознание, Мадрид, Испания (член на колектива); съръководител е на работен пакет по проект, финансиран от ЕС (ЕС-INCO-2005I016414-MISSION-Център за върхови постижения); договор “Development of Ni-Zn Battery, финансиран от чешката фирма Vochemie (ръководител на работен пакет). Доц. д-р Даниела Ковачева е ръководител на трима докторанти - двама, от които са защитили, и на трима дипломанти от ХТМУ София (бакалавърска степен). По програмата на Центъра за обучение на докторанти към ЦУ БАН през 2002, 2009 и 2012 г. са четени лекции и проведени практически занятия в рамките на курс „Неорганична кристалохимия с практикум по рентгеноструктурен анализ”. На базата на споразумение между ИОНХ БАН и катедра „Силикати” към ХТМУ София от 2006 г. ежегодно е изнасяла лекция на всяка група студенти от специалността „Неорганично материалознание” на тема: „Увод в рентгеноструктурния анализ”.

В конкурса за професор доц. д-р Даниела Ковачева участва с 42 научни публикации, от които в научни списания – 32 (29 в реномирани международни списания с импакт фактор и три в български – рецензирани) и 10 труда - на научни форуми. Върху научните трудове са забелязани 353 цитата; H-индекс – 11. Според броя на авторите: една самостоятелна; с двама автори – 3; с трима автори – 4; с четирима – 8 и с пет и повече автори – 26. Според мястото в авторския колектив: на първо място – 6 научни труда и на второ място – 16. В 29 от научните трудове участват чуждестранни учени от Испания, Франция, Израел, Полща, което е резултат от дългогодишно ползотворно сътрудничество и свидетелство за висока оценка на научните приноси на кандидата от чуждестранните колеги.

Научните интереси на доц. д-р Даниела Ковачева са в областта на синтез на различни оксидни системи, характеризиращи се с интересни електрични, оптични, магнитни, електрохимични, каталитични и други физикохимични свойства, структурното и морфологичното им охарактеризиране и задълбочен анализ на връзката „синтез – структура – свойства”. Един от основните приноси на представените научни съобщения е прилагането на подобрен и усъвършенстван метод за синтез на оксидни композити – метод на горене от разтвори. Най-общо същността на метода се състои в използването на захароза или урея (гориво) и на съответните метални нитрати (окислителни), между които протича екзотермична реакция, която гарантира получаването на хомогенни монофазни нанокристални или аморфни оксиди при сравнително ниски температури. Много задълбочени и прецизни изследвания са проведени за изясняване механизма на процесите при протичане на реакцията на горене и охарактеризирането на получените оксидни системи, като е приложен широк набор от физични методи за термичен анализ, а за охарактеризиране на продуктите от реакцията – различни спектроскопски методи, електронна микроскопия, рентгенова дифракция. Изследвано е термичното поведение на четири разтвора при постепенно нагряване с подходящо съдържание на солевите компоненти (метални нитрати), от които се получават композити с шпинелна и слоеста структура за обратими литиево-йонни батерии – $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$; $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$; $\text{LiMn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ и $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ и свойстата на тези оксиди са сравнени с тези, получени при спонтанната реакция на горене. Установено е, че протича процес на карамелизация на захарозата, след което вероятно се образуват комплекси между получения карамел и металните нитрати, които са именно прекурсорите за получаване на крайните оксидни системи (труд 30).

Една голяма група научни публикации са посветени на получаването и охарактеризирането на наноразмерни оксидни материали на основата на литиево манганови композити с приложение като катодни материали за обратими литиеви батерии: оксиди с шпинелна структура (трудове 5, 7, 9, 10, 12, 14, 18, 22,

23) и слоести оксиди (трудове 17, 28, 32, 37). В трудовете 5 и 10 подробно са дискутирани условията за получаване на LiMnO_4 и неговите кристалохимични и морфологични характеристики. Установено е чрез XRD и TEM методи, че когато съотношението F/O е 2 и температурата на наляване $700\text{ }^\circ\text{C}$ се получават чисти шпинели (агрегати с размер 30 nm) и разпределението на частиците по размер е хомогенно. Показано е, че параметърът на елементарната клетка е по-малък от този на стехиометричния литиев манганат, което се обяснява с по-високо съдържание на литий от стехиометричното. Методът за получаване на наноразмерни шпинели, подходящи за обратими литиеви батерии, е аргументирано защитен в труд 10, в който са представени сравнителни резултати от кристалохимичните, морфологични и електрохимични изследвания на LiMnO_4 , получен по четири различни метода – термично разлагане на карбонати, нитрати, метод на Печини и горене в разтвори. Показано е, че чисти шпинелни фази се получават още при $400\text{ }^\circ\text{C}$ при синтеза по вторите два метода. Анализирани са влиянието на температурата на наляване върху стойностите на параметъра на елементарната клетка, размерите на частиците и тяхната кристалинност. Получени и охарактеризирани са серии от литиеви манганати, съдържащи никел $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (където $0 < y \leq 0.5$) (трудове 9, 14, 22, 23) и хром $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (където $0 < y \leq 1$) (трудове 7 и 12). Установено е, че при температури на наляване $500, 800$ и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ параметрите на елементарните клетки намаляват с нарастване съдържанието на никел независимо от по-малките размери на Mn^{3+} йони. Този ефект се обяснява с нарастване на съотношението $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ и по-голямата здравина на връзките Ni–O. По уравнението на Sherrer е пресметнат размерът на частиците – оказва се, че размерите на частиците не зависят от съдържанието на никел, но зависят от температурата и резултатите съвпадат добре с тези, получени по TEM. Установено е, че при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и $y \leq 0.4$ се получават шпинели с катионен дефицит, а при $y = 0.5$ – стехиометричен. От анализа на дифракционните картини на оксиди, съдържащи хром, е установено, че при всички работни температурис с нарастване съдържанието на хром параметрите на елементарната клетка

намаляват линейно поради по-малкия размер на йонния радиус на Cr^{3+} . Пресметнато е, че йонният радиус на Mn^{3+} в тази структура има стойност 0.632 Å (по Shannon - 0.645 Å).

В трудовете 17, 28, 32 и 37 са дискутирани условията за получаване на литиево-съдържащи оксиди със слоеста структура и са анализирани техните електрохимични свойства. За оксидите със състав $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ са намерени условията на термично третиране, при които се получават материали с приблизително еднакъв среден размер и разпределение на кристалитите. Електрохимичните изследвания показват, че по бързина на циклиране образците следват реда $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2 > \text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 \gg \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (труд 28). Двухазни композитни материали с голяма перспектива за литиеви батерии със състав $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 + (1-x)\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ($0 < x < 0.7$) са дискутирани в труд 37 по отношение на техния синтез, морфология и структура. Близостта на структурите на двата оксида – моноклинен Li_2MnO_3 и слоесто-ромбоедричен $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ позволява взаимно проникване на фазите в рамките на нанокристалитите.

Изследванията, отнасящи се до получаването и охарактеризирането на оксидни композити за литиеви батерии, са намерили широк отзвук в литературата – забелязани са около 220 цитата, което е знак, че прилаганият метод за синтез и подбраните обекти на изследване за много подходящи за целта.

Електрохимичните характеристики на коментираните по-горе в рецензията оксидни системи са подробно изследвани и детайлно е дискутирана връзката между структурата и морфологията на образците и тяхното електрохимично поведение. Тук правя уговорката, че компетентно мнение по този въпрос не мога да дам и се доверявам на авторските колективи, провели електрохимичните изследвания, и най-вече на мнението на другия рецензент –

проф. Р. Райчев, който е водещ специалист в областта на електрохимичните процеси.

Чрез прилагането на модифициран керамичен метод са получени твърди разтвори с шпинелен тип структура $Zn_{2-x}Mg_xSnO_4$, където $x = 0.6, 1$ и 1.6 . Интересът към тези съединения е определен от възможността за приложението им като сензори за газове и влажност. Чрез прахова рентгенова дифракция по метода на Rietveld е изследвано катионното разпределение в твърдите разтвори и е намерена връзка между катионното разпределение, електропроводимостта и влагочувствителността на образците. При $x = 0.6$ магнезиевите йони с предпочитание заемат октаедричните позиции в шпинелната структура, а при $x = 1$ със скок те запълват и тетраедричните. С този именно факт се обяснява и скокът в електропроводимостта на образците и тяхната влагочувствителност. Допуска се, че наличието на координативно ненаситени Mg^{2+} на повърхността води до по-големи концентрации на хидроксониеви йони или протони на повърхността и респективно до по-голяма електропроводимост (труд 4).

Намерени са условията за високотемпературен синтез на пет нови оксидни фази от нов двойно-хексагонал тип структура: $Li_2Me(II)Sn_3O_8$ ($Me = Mg, Mn, Fe, Co, Zn$) (трудове 6, 8, 12, 16). За определяне на кристалните структури на оксидите, съдържащи кобалт, желязо и магнезий е предложен нов подход за комбинирано използване на рентгеновия и неутронографския спектър, а именно – едновременен анализ на профила на дифракционните линии в рентгеновите и неутронни дифрактограми. Методът е приложен и за уточняване на кристалните структури и на други оксидни системи. Прилагането на такъв подход в структурните изследвания оценявам като съществен научен принос на доц. д-р Ковачева. Установено е, че изследваните системи, съдържащи калай, кристализират в орторомбична пространствена група $Cmc2_1$. Кислородните атоми образуват плътна хексагонална опаковка по оста c в реда ABCB. Цинковата и манганова фаза показват напълно подредена двойно-хексагонал тип структура и се характеризират със следното разпределение на йоните: слой O_{C3} (слой на Kagome) е изграден от октаедрично координирани Sn^{4+} и Li^+ йони,

като октаедрите SnO_6 образуват шестчленни пръстени; слой T_2O_c е изграден от октаедри SnO_6 и Li-, Zn- и MnO_4 тетраедри (труд 6, 8). Установено е, че във фазите $\text{Li}_2\text{Me(II)Sn}_3\text{O}_8$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Co}$) двувалентните метални йони заемат както тетраедрични позиции в T_2O_c слоя, така също и октаедрични позиции в октаедричния слой (труд 16). В труд 16 подробно са дискутирани факторите, определящи разпределението на катионите в този тип структури – електростатичен фактор, геометричен фактор и характер на връзката $\text{Me}-\text{O}$. Йони, характеризиращи се с по-ковалентен характер на връзката, предпочитат тетраедрично обкръжение. Балансът между тези фактори зависи от състава на фазите и методите на тяхното получаване. Сравнително са анализирани електричните характеристики на фазите $\text{Li}_2\text{Me(II)Sn}_3\text{O}_8$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}$) и $\text{Li}_2\text{Me(II)Ti}_3\text{O}_8$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}$); титановите фази имат шпинелен тип структура. Установено е, че фазите с двойно-хексагонална тип структура показват по-малки стойности на диелектричните константи и съответно магнезиевите фази показват по-големи стойности на диелектричните константи от цинковите (труд 20).

Друга голяма група съединения, които са широко дискутирани в научните трудове, са тези с перовскитов и перовскитоподобен тип структура. Интересът към тези съединения е определен от техните обещаващи свойства - електрични, магнитни, оптични. Чрез прилагане на описания по-горе метод на горене от разтвори са получени оксиди, съдържащи итрий – YCrO_3 , YFeO_3 и непрекъснат ред твърди разтвори на тяхна основа. Чрез едновременен анализ на профила на дифракционните линии в рентгеновите и неутронни дифрактограми е определена структурата на твърдите разтвори – те образуват орторомбични фази (SG $Pnma$), в които йоните са разпределени на 4b местата в перовскитовата структура, и показват линейно изменение на обема на елементарните клетки със състава. Измерени са магнитните свойства на твърдите разтвори и е установено, че оксиди, при които $x > 0.5$ при стайна температура показват G-тип антиферомагнитно подреждане (трудове 26, 33, 34). Намерени са температурните условия за получаване на стехиометричен орторомбичен YCoO_3 и $\text{YCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$, определени са параметрите на елементарните клетки и са

изследвани електрокаталитичните свойства на YCoO_3 по отношение на окисление на хлоридни йони. Установено е, че каталитичната активност намалява при смесения оксид, което дава основание да се приеме, че каталитично активните центрове са йоните Co^{3+} (труд 40).

Нови фази $\text{PbBaCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$ ($0 < x < 1$) и $\text{PbBaMn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$ ($0 < x \leq 0.5$), чиито структури произлизат от перовскити с обща формула $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$, са синтезирани по метода на горене за кобалт съдържащите и чрез високотемпературен синтез за манган съдържащите оксиди. Фазите са охарактеризирани чрез прахова рентгенова и електронна дифракция и Mössbauer спектроскопия. Установено е, че оксидите са орторомбични (SG Pnma) и кобалтовите и манганови йони заемат както октаедрична, така също и пирамидална координация: кобалтовите йони показват предпочитание към пирамидална координация, докато мангановите йони се разпределят равномерно на двете позиции. Дискутирано е влиянието на съставите върху структурните параметри и стабилността на структурата. Изказано е предположение, че новите фази ще показват необичайни магнитни свойства поради комплексния характер на обменното взаимодействие между йоните в В-подрешетката. За кобалт заместените фази е установен фазов преход при $270\text{ }^\circ\text{C}$ от Pnma до Imma вероятно поради електронното лъчение при изследване с електронна дифракция. Спектроскопските изследвания показват преход от магнитно подреждане до парамагнитно състояние при заместване на Fe^{3+} с Mn^{3+} при стайна температура (трудове 38, 39, 42).

Ограничена от изискванията за обем на рецензията, нямам възможност да дискутирам по-подробно и други много интересни научни трудове на доц. д-р Даниела Ковачева, отнасящи се до получаването и изследването на редица други оксидни системи, като например: перовскити със състав $\text{Bi}_{0.25}\text{R}_{0.25}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Ho}$), чието зарядово и магнитно подреждане е изследвано с неутронна дифракция; полупроводници със състав $\text{Bi}_{0.25}\text{R}_{0.25}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; 0 < x < 0.6$) (трудове 11, 13, 15, 25); получаване на нанокomпозитни материали Cu-Sn с приложение като анодни материали за литиеви батерии (труд 24); структурни

изследвания на дифузията на литий в пирофосфати $\text{Li}_{2-2x}\text{Me}_x\text{BaP}_2\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}$) (труд 3) и други.

Заклучение

Представените материали по обем и качество напълно отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника на Института по обща и неорганична химия при БАН.

Познавам от много години доц. д-р Даниела Ковачева като един много задълбочен, прецизен и с висока научна ерудиция изследовател, ползващ се с голямо уважение и симпатии сред колегите си. Освен провежданите курсове за обучение на докторанти по неорганична кристалохимия и рентгеноструктурен анализ тя винаги е оказвала и методична помощ на колегите от Института по обща и неорганична химия. Благодарение на отличните си познания по структурни методи на изследване и образованието си по физика доц. д-р Даниела Ковачева умело съчетава методите за синтез на изследваните обекти, структурното и морфологичното им охарактеризиране с техните физикохимични свойства, което прави отлично впечатление при прочита на нейните трудове. Прилагането на този подход е характерен белег за цялата научна дейност на кандидата и прави научните публикации завършени, стойностни и полезни за други изследователи. Несъмнено тематиката е актуална, за което свидетелстват видът на научните списания, където са публикувани научните трудове, и забелязаните цитати. Безспорно огромната по обем експериментална работа, извършена на високо научно ниво и със съществен личен принос на доц. д-р Даниела Ковачева, заслужава уважение.

Напълно подкрепям кандидатурата на доц. д-р Даниела Ковачева и убедено препоръчвам на Научното жури да изготви доклад-предложение до Научния съвет на ИОНХ при БАН за избор на доц. д-р Даниела Ковачева на

академичната длъжност „професор” в ИОНХ по професионално направление—
„4.2. Химически науки” по специалността „Химия на твърдото тяло”.

21.05.2012 г.

Рецензент:

/проф. дхн Донка Стоилова/