

Рецензия

на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” в Професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия), обявен в ДВ бр. 36/03.05.2019 г. за нуждите на Лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали“ в ИОНХ-БАН

Рецензент: проф. д-р Наташа Трендафилова, ИОНХ-БАН

Единствен кандидат в конкурса е доц. д-р Виолета Колева.

Биографични данни, образование и професионален опит. Доц. д-р Виолета Колева е родена на 07.05.1961 г. През 1984 г. завършва Химическия факултет на Софийския университет с квалификация Магистър по химия и специализация по Неорганична и аналитична химия. В периода 1984-1986 г. кандидатката работи като химик-специалист в ПНИЛ “Чисти и особено чисти неорганични вещества” към ХФ на СУ, след което е редовен докторант в Катедрата по Неорганична химия на Химико-Технологичен и Металургичен Университет, София. В 1993 г. защитава докторска дисертация на тема: “Изследване на дехидратационния процес и ИЧ спектрите на йодати хидрати на някои двувалентни метали”. През 1994 г. постъпва на работа в Института по обща и неорганична химия при БАН, където последователно е избирана за научен сътрудник II и I степен. През 2000 г. кандидатката провежда специализация в Университета в Зиген, Германия, а в 2005 г. специализира в Университета в Скопие, Македония. В 2007 г. се хабилитира в Института по обща и неорганична химия при БАН, където работи и до момента.

Обща характеристика на представените материали. Справката за научната дейност на доц. д-р Колева, показва, че по всички показатели, тя изпълнява и многократно надвишава съответните национални минимални изисквания на чл. 2б, ал. 2 от ЗРАСРБ и допълнителните изисквания на БАН и ИОНХ-БАН за заемане на академичната длъжност „професор“: по показател „В“ са постигнати 344 точки при минимални 100, по показател „Г“ са постигнати 490 т., при минимални 220, а по показател „Д“ са постигнати 1074 т., при минимални 120, и т.н. Пълният списък на научните трудове на кандидатката включва 77 публикации, от които 3 самостоятелни, 25 с двама автори, 23 с трима автори и 26 с повече автори. Списъкът с избрани за конкурса научни трудове съдържа 41 публикации (от които 1 обзор), всичките публикувани след хабилитацията ѝ през 2007 г. Преобладаващата част от публикациите на доц. д-р Колева (74 бр. или 96%) са в едни от най-реномираните в областта на изследванията международни списания с импакт фактор, което е доказателство за тяхното високо научно качество и ниво. От представените за участие в конкурса 41 публикации, 40 (98%) са публикувани в списания от висок ранг: *Journal of Alloys and Compounds*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, *Materials Chemistry and Physics*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *Dalton Transactions*, *Journal of Materials Science*, *RSC Advances*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *Chemical Record*, *Crystal Growth & Design*, *Journal of Thermal Analysis*, *Thermochimica Acta*, *Journal of Solid State Chemistry*, *Journal of Molecular Structure*, *Spectrochimica Acta*, *Materials Research Bulletin*, *Crystal Research and Technology* и др. Детайлната наукометричната справка показва, че 39 от статиите (95%) са в списания с импакт фактор, 36 (87%) от които в международни списания, 3 (7%) в национални списания, а 1 статия е в реферирано списание с SJR. Разпределението на статиите по квартали на списанията, в които са публикувани е както следва: 21 статии са в списания с Q1; 6 - в списания с Q2; 11 - в списания с Q3 и 2 - в списания с Q4. По брой автори, статиите се разпределят така: 2 статии са с двама автори, 14 - с трима, 7 - с четирима и 18 с повече автори. Прегледът на научните публикации на кандидатката показва, че те отговарят по брой и по качество на условията и темата на конкурса.

Броят на забелязаните цитати върху всичките 77 научни публикации на доц. Колева е 822 от Scopus, ISI Web of Science и Google scholar, а цитатите върху публикациите представени за участие в конкурса за „професор” са 379. Всички цитати са в реномирани научни списания и доказват международния интерес към получените от кандидатката резултати. Прегледът на наукометричните данни показва още, че цитатите върху всички публикации, забелязани след хабилитацията на кандидатката (2008-2019 г.) са 537, спрямо 62 при хабилитацията през 2007 г., което е индикация за нарастващата публикационна активност и за стойностните научни разработки на кандидатката през последните години. Индексът на Хирш (h) върху всички публикации според Scopus е 13, а за публикациите по конкурса, той е 10.

Резултатите от научните изследвания с участието на доц. Колева са докладвани на 82 научни форума, от които 69 международни и 13 национални. Научната активност на кандидатката включва и участието ѝ в 19 научни проекта, на 3 от които тя е била ръководител. Следва да се отбележи нейната важна роля при стартирането и активната научна дейност при изпълнението на двустранните проекти между ИОНХ-БАН и Университета в Скопие. Научната компетентност на доц. д-р Колева в областта на неорганичната химия е оценена още и на международно ниво, за което свидетелстват многобройните рецензии на ръкописи, представени за публикуване в едни от най-престижните международни списания в областта на неорганичната химия и химията на материалите. Доц. Колева е съръководител на 3-ма успешно защитили докторанти, от които 1 в Института по обща и неорганична химия при БАН и 2-ма в Университета в Скопие.

Хабилитационната справка на доц. Колева обхваща 15 научни статии, които описват нейните целенасочени и изчерпателни изследвания свързани с *разработването на нов клас интеркалационни съединения на основата на двойни фосфатни соли, предназначени за електродни материали при литиево- и натриево-йонни батерии*. За целта са предложени новаторски техники и методи за синтез, за изследване и контрол на състава, структурата и свойствата както на прекурсорите, така и на крайните продукти. По тази причина, научните приноси на доц. Колева не се ограничават само до получаването на неизвестни до сега обекти и данни за тях, те имат и съществен *методологичен характер*. Резултатите са публикувани в едни от най-реномираните международни списания, като 12 от статиите на хабилитационния труд са в Q1 списания. *Представената хабилитационна справка на кандидатката много коректно очертава собствените ѝ приноси, които са в областта на дизайна (насочения синтез), структурното и вибрационно (ИЧ и Раман) охарактеризиране и морфологичните изследвания на новосинтезираните обекти*. Водещата роля на доц. Колева при тези изследвания е безспорна. Изследванията са довели до извеждането на корелации за моделиране и контрол на структурните и морфологични особености при литиеви и натриеви преходнометални фосфати с оглед подобряване на електрохимичните им свойства. Тъй като в сравнение с литиевите, натриевите фосфати са много по-слабо изучени, изследванията на доц. Колева върху тях могат да се определят като *пионерни*.

Оригинални научни приноси в Хабилитационния труд

Нови методи за синтез. *Разработени са два оригинални метода за синтез на литиеви и натриеви фосфо-оливини, при които изборът на подходящ прекурсор има определяща роля*. Предимствата на тези подходи се състоят в това, че позволяват моделиране на структурата и морфологията на нано-ниво, както и отлагане на *in situ* генериран въглерод за повишаване на електронната проводимост.

Фосфатно-формиатен метод за получаване на оливинов тип $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn, Co, Ni$) и на смесени $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ продукти. Оригиналният принос на доц. Колева при разработването на този метод се състои в използването за първи път на формиатни соли на преходни метали в съчетание

с процес на лиофилизация. Методът е приложим при всички представители на оливиновата серия и при твърди разтвори, и гарантира възпроизводимост на състава на фосфатните соли. Лиофилизирането на смесения разтвор запазва хомогенното разпределение на йоните от разтвора в твърдия прекурсор и осигурява химическа хомогенност на прекурсора и продукта. Съществено предимство на метода е получаването на чисти оливинови фази при ниски температури, което благоприятства формирането на нано-размерни прахове. Методът е тестван чрез синтез на нано-размерни смесени $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, които са особено перспективни за електрохимични изследвания. Чрез използване на лиофилизиран фосфатно-формиатен прекурсор на основата на NaH_2PO_4 и $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ е синтезиран и кристален нано-размерен NaMnPO_4 с марицитен тип структура, също перспективен за електрохимични изследвания. Нискотемпературният метод на доц. Колева е третият известен в литературата след твърдофазния и хидротермалния за получаване на този фосфат.

Оригинален и ефективен метод за синтез на литиеви и на натриеви фосфо-оливини чрез йонен обмен на основата на дитмаритен тип прекурсори. Приносът на доц. Колева при разработването на този метод се състои в използването на структурно-насочващи прекурсори, като подходящи амониеви и калиеви фосфатни соли от дитмаритен тип, $\text{AMPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A^+ = \text{K}, \text{NH}_4$; $M^{2+} = \text{Mn}, \text{Fe}$). Сходството на дитмаритната и оливиновата структура и подходящото отношение M^{2+}/P осигуряват лесен и бърз йонен обмен между K^+/NH_4^+ йоните от прекурсорите и Li^+/Na^+ от съответните реагенти. Получени са нови резултати за механизма на реактите на йонен обмен между прекурсорите, $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KMnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и различни литиеви евтектични смеси. Предложени са изключително “меки” условия за синтез на кристални монофазни фосфо-оливини. Методът е приложим както за получаване на индивидуални представители така и на твърди разтвори.

Структурно и спектроскопско охарактеризиране на литиеви и натриеви преходнометални фосфати чрез прахова рентгенова- и електронна дифракция, и спектроскопски методи (ИЧ, Раманова и ЕПР спектроскопии). *Оригиналните приноси на доц. Колева се състоят в определяне на структурните параметри на получените литиеви фосфо-оливини: LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и на твърдите разтвори $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ синтезирани по фосфатно-формиатния метод. Потвърдено е образуването на непрекъснат ред твърди разтвори между LiFePO_4 и LiMnPO_4 в целия концентрационен интервал. Дискутирано е присъствието на структурни дефекти като „анти-сайт дефекти” и литиеви ваканции, които променят електрохимичните свойства. Проследено е влиянието на концентрацията на смесените фосфатно-формиатни разтвори и на температурата на налягане върху структурните параметри и нивото на ”анти-сайт” дефектите. Доказано е, че фосфатно-формиатният метод осигурява образуване на „бездефектни” фосфо-оливини. Нов резултат е получаването на LiNiPO_4 със структура от типа Na_2CrO_4 при нормално налягане като метастабилна фаза от фосфатно-формиатния прекурсор в интервала 450-650 °С и за първи път, чрез диференциално-сканираща калориметрия, е измерена енталпията на преход от Na_2CrO_4 -тип LiNiPO_4 към оливинов тип LiNiPO_4 . Оценен е ефектът на концентрацията на разтворите и температурата на налягане върху локалната структура на фосфатните йони чрез ИЧ спектроскопия при всички фосфо-оливини. Доказана е чистотата на фосфатните фази и наличието на добре структурирана и стабилна фосфатна матрица. За смесените $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ оливини е установено, че валентните вибрации на фосфатните йони са чувствителни към локалното обкръжение от железни и манганови йони (two-mode behaviour).*

Чрез структурни и спектроскопски методи са доказани структури, фазова чистота и кристалност на синтезираните дитмаритни прекурсори. Смесените дитмарити, $\text{KMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \leq 0.15$) и $\text{NH}_4\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$), са охарактеризирани за първи път с ИЧ и

ЕПР спектроскопии. Установено е хомогенно разпределение на Mn/Mg, съответно Mn/Fe йоните в $M^{2+}-PO_4$ дитмаритни слоеве и влияние на катионното заместване върху вибрационните моди на фосфатните групи и водната молекула. За първи път е доказан и ефектът на дитмаритния прекурсор върху доменния размер и микронапреженията при $LiMnPO_4$, получен чрез йонен обмен от амониев и калиев прекурсор. Намереното анизотропно разпределение на доменния размер и на микронапреженията по различните кристалографски направления при използване и на двата прекурсора е успешно обяснено чрез механизма на трансформация на дитмаритната в оливинова структура при йонния обмен. *Изчерпателните структурни и спектроскопски изследвания убедително са доказали определящата роля на дитмаритните прекурсори при образуване на твърди разтвори с хомогенно разпределение на Mn/Mg и Mn/Fe йоните и отсъствие на „анти-сайт” дефекти.*

Синтезирани и изследвани са натриеви фосфати на основата на манган: $NaMnPO_4$, $NaMnPO_4/C$ и нови фази от вида $NaMn_{1-x}Mg_xPO_4$ ($x \leq 0.15$) и $NaMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$. Със структурни изследвания е доказано, че получените фази $NaMnPO_4$ с оливинова и марицитна структура не съдържат „анти-сайт” дефекти. Предложени са условия за равномерно отлагане на въглеродни сажди върху повърхността на оливина $NaMnPO_4$ като формираният композит е с непроменена структура както на оливиновата фаза, така и на въглеродните сажди.

С цел стабилизация на делитираната фаза и повишаване на електронната проводимост на $NaMnPO_4$ са синтезирани Mg-заместени фосфо-оливини, $NaMn_{1-x}Mg_xPO_4$ и е изучена тяхната кристалохимия. С данни от структурен анализ и ЕПР изследвания е предложен структурен модел, при който магнезиевите йони заместват натриевите, т.е. различно разпределение на металните йони по кристалографски позиции в сравнение с това при литиевия аналог. За разлика от неограничената разтворимост на магнезия в твърдата фаза при литиевия фосфат, разтворимостта при натриевия е ограничена до 0.15 молни части. Чрез йонен обмен е синтезиран и охарактеризиран за първи път $NaMn_{0.8}Fe_{0.2}PO_4$.

Влияние на морфологията на прекурсора върху морфологичните характеристики на фосфо-оливините (форма и размер на частиците, разпределение по размери, агломерация, специфична повърхност). *Системните изследвания на доц. Колева по тази тема са доказали, че концентрацията на лиофилизирания разтвор управлява морфологията на фосфатно-формиатните прекурсори, а оттук и морфологията на $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn, Co, Ni$). Ефектът на прекурсорната морфология е ясно показан при $LiMnPO_4$, получен чрез йонен обмен от два дитмаритни прекурсора, $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ и $KMnPO_4 \cdot H_2O$. Получените резултати потвърждават възможността, предложеният метод да бъде използван за моделиране на структурните и морфологични характеристики на нано-ниво. Със специфични експерименти е потвърдено, че синтезираните по двата метода литиеви Fe и Mn фосфо-оливини са електрохимично активни като катодни материали в моделни литиеви клетки. Чрез *ex situ* дифракционни, спектроскопски и микроскопски методи е изучен механизмът на електрохимичната реакция при $NaMnPO_4$, в основата на който стои неселективна съвместна интеркалация на Na и Li йони. Доказано е, че електрохимичната активност на фосфо-оливините е пряко следствие от бездефектната и стабилна оливинова структура и подходяща морфология, гарантирани от методите на получаване.*

Оригинални научни приноси извън Хабилизационния труд

Вибрационни характеристики на соли със здрави водородни връзки: корелации от типа

спектри–структура. Кисели фосфатни соли от типа $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$). Научните приноси на доц. Колева са в синтеза и определянето на кристалната структура на монокристали от $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Ni, Zn, Cd$) и при задълбоченото изучаване на изоструктурните соли с обща формула $M(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$). Намерени са нови и бързи процедури за синтез на кристални протонирани и деутерирани в различна степен форми на всички представители. Тези експерименти съвсем не са рутинни и изискват прецизност при планирането на експеримента като се има предвид стабилността на преситените фосфатни разтвори. Намерено е пълно съгласие между спектроскопските данни (Раман и ниско-температурни ИЧ спектри) и структурните данни за centrosymetrichна кристална структура на солите. Интерпретациите на спектрите са подпомогнати с проследяване на изотопното и температурното отместване на ивиците. Следва да се подчертае, че доц. Колева е сред експериментаторите, които владеят и успешно прилагат техниката на фактор-груповия анализ, чрез който са описани всички допустими вибрационни моди на кристала и така са получени коректни интерпретации и нови спектроскопски данни. Изведени са корелации между честотите на фосфатните валентни вибрации и вида на металните йони, както и между характера на М-О връзките и Р-О разстоянията, които могат да се използват и при други представители от изследваната серия. Оценено е корелационното разцепване (factor group splitting) на вибрационните моди от типа А-В и g-u на фосфатните групи и водните молекули. Доказани са силни взаимодействия между H_2PO_4 йоните от една, и от различни вериги. С изотопни експерименти са изучени ефектите на куплиране на различни вибрационни моди.

Кисели високо-хидратирани соли с димерни $H[XO_4]_2$ единици в структурата, $(Mg_2KH(XO_4)_2 \cdot 15H_2O$ ($X = P, As$)), са изучени в детайли във връзка с възможната протонна проводимост. В рамките на тази тема доц. Колева е получила нови спектроскопски данни от ИЧ и Раман спектрите на споменатите две соли, които са интерпретирани и корелирани с кристалографски данни. При изследване на термичното поведение на солите е показано, че процесите на дехидратация на кристализационната вода и на дехидратация-кондензация на димера не могат да се разграничат. Обект на изследване са били и твърдофазните трансформации при повишена температура. Принос на кандидатката са и проведени изследвания върху протонната проводимост при двете соли. Доказано е, че нарастването на общата проводимост до 10^{-4} S/cm точно преди дехидратационните процеси е следствие от термичното активиране на протоните в рамките на непроменената кристална структура на солите.

Струвитен- и струвитоподобен тип соли хидрати с обща формула $MMgXO_4 \cdot 6H_2O$ ($M = K, Cs, Rb, Tl; X = P, As$), $MgI_2 \cdot 8H_2O$ и природни апатити. Оригиналните приноси на доц. Колева по тази тема се заключават в детайлното изследване на фосфатните и арсенатни соли на базата на деутерирани образци, ИЧ и Раман спектри, снети при стайна и ниски температури. Вибрационно са изследвани $KMgAsO_4 \cdot 6H_2O$ и кубичен $CsMgAsO_4 \cdot 6H_2O$. Кристалната структура на $KMgAsO_4 \cdot 6H_2O$ е определена от прахови данни и е изучено термичното му поведение. Структурните данни за фосфатните/арсенатните соли са корелирани с данните от ИЧ и Раман спектрите по отношение на молекулната симетрия на анионните групи и здравината на водородните връзки. Получени са нови данни за ИЧ спектрите и термичното поведение още и на $MgI_2 \cdot 8H_2O$. Проведените от доц. Колева спектроскопски (ИЧ) и структурни (прахова рентгенова дифракция) изследвания и термичен анализ на природни Туниски апатити, са доказали, че механо-химичното им активиране е свързано основно с мигриране на карбонатни йони от В- към А-местата, които са много по-лесно достъпни за странични реакции и акомодиране на CO_2 от въздуха.

Синтез, структурно, термично и морфологично охарактеризиране на електрохромни тънки филми на основата на манганови и ванадиеви оксиди. Научните приноси при тези изследвания се състоят в идентифицирането на тънки филми на основата на бирнеситен тип $K_{0.27}MnO_{2.1.4}H_2O$, ванадиеви бронзове с преобладаващ компонент тунелен $NaV_6O_{15.1.5}H_2O$ и слоест натрий-интеркалиран $Na_{0.33}V_2O_3.H_2O$ ксерогел. Получени са нови данни за електрохромизъм при тънки филми на основата на бирнеситен тип $K_{0.27}MnO_{2.1.4}H_2O$ и на манганов карбонат. Приложена е *ex situ* Раман спектроскопия, с която е показано, че електрохромната активност на филмите на основата на манганов карбонат във воден електролит е свързана с трансформацията им в манганов оксид със структура от бирнеситен-тип. Показано е, че в редуцирана форма балансът на зарядите се постига чрез интеркалация на алкални йони от електролита, а не на протони. Установен е ефект на концентрацията на метаванадатните разтвори, температурата и продължителността на химичното отлагане, върху състава, структурата и морфологията на тънките филми на основата на амоний-интеркалирани ванадиеви ксерогели. Изследвана е ролята на скоростта на отлагане на филмите за модифициране на морфологичните им характеристики и за контрол на електрохромните свойства.

Синтез и охарактеризиране на никелови хидроксида, използвани като електродни материали за суперкондензатори. Приносите на кандидатката при тези изследвания се състоят в намиране на условия за утаяване в присъствие/отсъствие на сърфактант на никелови хидроксида с различна структура: α -, β - и α/β_{is} (*interstratified*). Формите са разграничени чрез ИЧ спектри, термичен и СЕМ анализ и измерване на специфичната повърхност. И трите форми са изследвани като електродни материали в хибридни суперкондензатори, като най-добри електрохимични характеристики по отношение на циклична стабилност и капацитет са установени при α/β_{is} формата.

Лични впечатления. Впечатленията ми от доц. д-р Виолета Колева като изследовател и специалист в областта на синтеза, структурата и свойствата (спектроскопски, термични и микроскопски) на различни неорганични обекти, са отлични. Тя разработва оригинални методи за синтез на нови сложни съединения и материали с интересни за практиката свойства, познава и умело използва различни техники за тяхното охарактеризиране, като рентгенова и електронна дифракция, СЕМ, ТЕМ, ЕПР и вибрационна спектроскопия (ИЧ и Раман, вкл. при ниски температури), прилага симетрията, фактор-груповия анализ и изотопни техники за надеждна интерпретация на вибрационните спектри. Тези нейни умения, съчетани с иновативно мислене и точна стратегия й помагат да провежда авангардни научни изследвания, инициирани и системно провеждани от нея през годините.

Заключително становище. Стойностните научни изследвания и професионализъм на кандидатката, нарастващата ѝ компетентност и научна активност през последните години, категорично аргументират заемането на академичната длъжност „професор“. На основата на всички научни постижения и мои лични впечатления, убедено гласувам с „да“ за това, доц. д-р Виолета Колева да заеме академичната длъжност „професор“ в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия).

Рецензент:

06.08.2019 г., София

(Наташа Трендафилова, проф. д-р, ИОНХ-БАН)