

РЕЦЕНЗИЯ
НА МАТЕРИАЛИТЕ ПО КОНКУРС

за заемане на академичната длъжност **ПРОФЕСОР**,
по професионално направление 4.2. „Химически науки”
и научна специалност „Химия на твърдото тяло”,
обявен в ДВ бр. 10/03.02.2012

КАНДИДАТ: Даниела Георгиева Ковачева, доцент, д-р,
Институт по Обща и неорганична химия при БАН

РЕЦЕНЗЕНТ: Огнян Евтимов Петров, професор, доктор, ИМК-БАН

I. Оценка на кандидата за заемане на академичната длъжност ПРОФЕСОР, според изпълнението на условията по чл. 29 от Закона за развитие на академичния състав в Република България.

I.1. Единственият кандидат в конкурса, доцент д-р Даниела Георгиева Ковачева, родена през 1960 г., е завършила висшето си образование в СУ “Св. Кл. Охридски”, физика, през 1983 г. Тя е придобила образователната и научна степен **доктор на химическите науки** през 1992 г. в ИОНХ-БАН, шифър 01.05.18 с дисертация на тема: „Влияние на катионните замествания върху структурата и свойствата на високотемпературните свръхпроводници”.

I.2. От 18.05.1999 г. до сега, период от 13 години, тя заема академичната длъжност **доцент** в Института по обща и неорганична химия– БАН.

I.3. Кандидатката е научен експерт по химия на кондензираната материя, кристалография, материалознание и методи на рентгеноструктурния анализ. Ръководител е на научно-изследователски екип: Лаборатория "Кристалохимия на композитни материали" – ИОНХ, БАН. Представя по конкурса 42 (30 от тях са в списания с импакт фактор) отпечатани публикации, излезли в периода след 1999 г. до днес, след придобиване на академичната длъжност **доцент**.

I.4. Изводи: Професионалната квалификация на кандидатката съответства на специалността на обявения конкурс. Представените документи са редовни. Кандидатката **отговаря** на условията за заемане на академичната длъжност **професор**, съгласно чл. 29 от ЗРАС в Република България.

II. Обща характеристика на научната и научно-приложната дейност на кандидата

II.1. От представените 42 публикации, 30 от тях са в списания с импакт фактор. Публикувани са в реномирани международни и национални научни списания като: *Chem. Mater.* (импакт фактор – 5.37), *J. Mater. Chem.* (имп. ф. – 4.80), *J. Mater. Sci. Lett.* (имп. ф. – 1.47), *Journal of Power Sources* (имп. ф. – 3.78), *Physica B* (имп. ф. – 1.06), *Journal of the Electrochemical Society* (имп. ф. – 2.24), *Journal of Physics: Condensed Matter* (имп. ф. – 1.96), *Electrochimica Acta* (имп. ф. – 3.33), *Zeitschrift fuer Kristallographie* (имп. ф. – 1.06), *Electrochemical and Solid-State Letters* (имп. ф. – 1.84), *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* (имп. ф. – 0.43), *Journal of Applied Physics* (имп. ф. – 2.07), *Physics and Chemistry of Minerals* (имп. ф. – 1.60), *Thermochimica Acta* (имп. ф. – 1.74), *Journal of Alloys and Compounds* (имп. ф. – 2.14), *Bulgarian Chemical Communications* (имп. ф. – 0.15), *Journal of Solid State Electrochemistry* (имп. ф. – 1.82). Импакт-факторът на споменатите списания варира средно между 1.5 и 5.4.

Дванадесет от публикациите са отпечатани, в научни издания без импакт фактор. Към тях се отнасят предимно доклади в пълен текст, с редактор и издателство, отпечатани в материали от международни и национални симпозиуми, конференции, школи или списания, като например: *Proc. of the Int. School of Condensed Matter Physics*, Varna, Bulgaria, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, *Proceedings of the 25-th Annual Meeting of the Chemical Society of Serbia*, Novi Sad, *Proceedings of the Third International Conference on Multi-Materials Micro Manufacture*, 2007, Borovets, Bulgaria, *Proceedings of the XX Congress of Chemists and Technologists of Macedonia*, (2008), Ohrid, Macedonia, *AIP Conference Proceedings*, *Proceedings of the 1st National Crystallographic Symposium, Nanoscience & Nanotechnology*, Varna, Bulgaria (2011)

Научно-изследователската дейност на кандидатката е фокусирана върху изучаването посредством, химични, рентгенодифракционни, спектроскопски, електронмикроскопски, термични, изчислителни кристалографски и др. методи, на структурата, морфологията, свойствата и приложението на материали.

Изследвано е представително по обем множество от **наноразмерни оксиди с приложение като катодни материали в обратими литиеви батерии - оксиди със шпинелен тип структура, слоести оксидни фази и композити; шпинелоподобни фази – системата $Zn_{2-x}Mg_xSnO_4$, ($0 \leq x \leq 2$); перовскитови и перовскитоподобни материали – системата Ba_2LnBiO_6 ($Ln = Ce, Pr, Nd$); наноразмерни оксидни материали с шпинелен тип структура - магнетит (Fe_3O_4), кобалтов ферит ($CoFeO_4$) и манганов ферит ($MnFeO_4$).**

Условно, приносите от тази дейност могат да бъдат разгледани в научни области и последователност:

1. Синтез и характеризирание на наноразмерни оксиди с приложение като катодни материали в обратими литиеви батерии.

1.1. Оксиди със шпинелен тип структура.

Възприет и доразработен е метод на синтез чрез реакция на горене от разтвор, базиран на взаимодействие между метални нитрати и някакво органично съединение, изпълняващо ролята на гориво (урея, захароза, глицерин, лимонена киселина и др.). Продукт на горивната реакция са аморфни или нанокристални оксиди със шпинелен тип структура, които до $600^\circ C$ са монофазни, но нестехиометрични катион-дефицитни шпинели. Дообработка при по-високи температури води до синтез на стехиометрични образци (статии 5, 7, 9, 10, 12, 18, 23)

Доказано е, че катодни материали със състав $LiMn_2O_4$, имат електрохимични свойства, сравними и даже по-добри от свойствата на същите по състав материали получени по други методи.

Синтезирани са серии $LiCr_xMn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), както и двойно-заместени $LiNi_YCo_{1-2Y}Mn_{1+Y}O_4$ ($Y = 0,05, 0,1, 0,25$ и $0,45$). Използването на материали от втората серия като електроди в обратими литиеви батерии е свързано с по-високия работен потенциал (около 5V) в сравнение с чистия $LiMn_2O_4$, дължащ се на електрохимичното окисление на Ni^{2+} до Ni^{4+} . Използваният метод дава възможност за синтез на монофазни продукти в целия концентрационен интервал.

При сравнение на кинетичните характеристики на нанометричен $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ синтезиран в ИОНХ с микрометричен материал със същия състав произведен от LG Chemicals (Ю. Корея) се установява, че тънкослойни електроди от наноразмерния активен материал показват по-бърза електрохимична кинетика и по-обратимо

поведение, в сравнение с електроди, изготвени от микроразмерния. Дифузионната реактивност при нанометричните електроди е по-мощна, поради относително високата специфична повърхност на наночастиците. Независимо от по-високата степен на взаимодействие с електролита, наноразмерните материали показват високи показатели по отношение на циклирането, особено при високи стойности на плътностите на тока. (стии14, 22).

1.2. Слоести оксидни фази и композити за катоди в литиеви батерии.

Синтезирани и изследвани катодни материали, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, със слоест тип структура. Установено е най-подходящо термично третиране за синтез на слоести материали с високи експлоатационни характеристики базирани се на факта, че при по-високи температури формирането на повърхностния пасивиращ слой е интензивно, но оставя по-голяма възможност за преминаване на литиеви йони през него (статия 17).

В работа (28) са синтезирани образци $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$. По бързина на циклиране материалите се подреждат в реда $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2 > \text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 \gg \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Проведено е изследване на устойчивостта на материалите в работен режим, като за целта те са циклирани многократно – до 800 цикъла.

Изследван е $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ с различен размер на частиците – от няколко нанометра до няколко микрометра (статия 32). Показано е, че електродите от наноразмерните материали имат забележителна стабилност и висок капацитет при продължително циклиране и стареене при високи температури и висок потенциал - 4.5V. Независимо от факта, че наноразмерните материали реагират по-силно с използваните в клетките електролити, те показват по-добри характеристики от микроразмерните при заряд и разряд с високи плътности на тока, както и добро запазване на висок начален капацитет при циклиране, което се дължи на специфичната им морфология, подходяща за бърз йонен транспорт. Тези качества на наноразмерните електродни материали ги правят особено перспективни за приложение в нови поколения батерии.

Осъществен е синтез и характеристика на образци от перспективни композитни катодни материали за литиеви батерии с обща формула $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 + (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. ($0 < x < 0.7$, през 0.1) с размери на частиците в диапазон от 20 нанометра до 2 микрометра (статия 37). Материалите представляват смес от две фази: моноклина Li_2MnO_3 и слоеста ромбодрична $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Близостта на структурите на двете фази дава възможност за получаване на композитен материал с високо ниво на взаимно проникване на двете фази, които са тясно интегрирани на атомно ниво в рамките на кристалити от няколко нанометра. Показано е, че при висок потенциал от около 4.9V е възможно активирането на моноклинната фаза Li_2MnO_3 , след което обратимият капацитет рязко нараства.

1.3. Изучаване на процесите протичащи по време на комбустивната реакция

Изучени са етапите и механизмите, протичащи по време на реакция чрез горене при синтез на катодни материали за обратими литиеви батерии. Изследваните системи са разтвори, съдържащи метални нитрати в различни стехиометрични съотношения за получаването на шпинелни и слоести катодни материали $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (слоест), $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (шпинел), $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (слоест) и $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (слоест). Доказано е, че независимо от атмосферата при реакцията се получават еднакви продукти от спонтанната комбустивна реакция чрез постепенно нагряване на същите

изходни разтвори. Реакцията включва частична карамелизация на захарозата, съпроводена с окислително-редукционни процеси на взаимодействието ѝ с металните нитрати. Окончателното разлагане на органичния компонент на изходните разтвори до газообразни продукти приключва при около 400°C. Наличието на кобалтови йони води до стабилизиращ ефект, изразен в по-ниска степен на разтваряне на литиевите йони във вода. (статия 30)

1.4. Механизмите на взаимодействие електрод-електролит и химията на повърхността на електродите.

Показано е, че всички широко използвани катодни материали взаимодействат активно с алкил карбонатните електролити и развиват повърхностен слой със състав различен от този на обемния електрод. Формирането на повърхностния слой включва киселинно-алкални реакции, нуклеофилни реакции, полимеризация, разтваряне на 3-d метални йони и фазови превръщания. При всички катодни материали на повърхността се наблюдават флуоридни, карбонатни, оксид-карбонатни и поликарбонатни съединения, както на лития, така и на 3-d металите от катодния материал. Особено активни са процесите на разтваряне при наличие на кобалтови йони в електрода, които окисляват алкил карбонатите до CO₂, а Co³⁺ се редуцира до Co²⁺ и преминава в електролита а оттам и върху анода, което пречи на пасивацията му и води до намаляване на капацитета. Посочва се, че корозията може да бъде избегната чрез модифициране на повърхността на частиците на активния материал с оксиди с основен характер или чрез добавки понижаващи киселинността на електролита. (статия 19)

Установено е, че при оксидните активни материали, влиянието на структурния тип не е определящо за взаимодействието им с електролита. Материалите с шпинелна Li(Mn,Ni)O₄ и тези със слоеста структури Li(Mn,Ni)O₂ или Li(Mn,Ni,Co)O₂ показват подобни отнасяния към стандартните електролити, което е показва, че кислородните атоми от повърхността на активния материал са отговорни за наблюдаваните взаимодействия. Независимо от високата си специфична повърхност за контакт с електролита, наноразмерните активни катодни материали бързо се пасивират, като по този начин запазват високи кинетични характеристики. Като представител на структурния клас на оливините, LiMnPO₄ показва много по-ниска реактивоспособност към електролита отколкото представителите шпинелните и слоестите. (статия 29)

2. Синтез и изучаване на шпинелоподобни фази.

Уточнени са кристалните структури на шест фази със състав Zn_{2-x}Mg_xSnO₄, (0 ≤ x ≤ 2) и са изучени техните сензорните свойства (статия 4). Уточняването на структурите на образци със състав Zn_{2-x}Mg_xSnO₄ (0 < x < 2) показва, че Mg замества Zn първо в октаедричните позиции и едва след запълването им започва да заема и тетраедричните позиции на шпинелната структура. Експериментално определената зависимост на параметъра на елементарната клетка *a* от съдържанието на магнезий във формулна единица има същия вид като изчислената с използването на “шпинелни” йонни радиуси. Доказано е, че заместването на част от двувалентните йони в шпинелите със състав M₂SnO₄ (M²⁺ = Zn, Mg) с подходяща комбинация от литиеви и калаени йони води до стабилизиране на нов двойно-хексагонал тип структура. От този структурен тип са синтезирани пет **нови** фази, при които се наблюдава пълно или частично подреждане на металните йони в октаедричния катионен слой. Кристалните структури на фазите Li₂M(II)Sn₃O₈ (Zn, Mn) са уточнени по данни от неутронна дифракция. Кристалните структури на фазите Li₂M(II)Sn₃O₈ (Co, Fe, Mg) са уточнени посредством нов подход на комбинирано използване на рентгеновия и неутронографския спектър на дадената фаза. Подреждането на катионите в

октаедричния слой на двойно-хексагоналната структура води до формирането на шестчленни пръстени от октаедри заети от йоните на калая. Чрез анализ на двойно-хексагоналния структурен тип и сравняването му с други типове структури като шпинелната и рамделитната, са посочени факторите, които управляват катионното разпределение в двойно-хексагоналната структура. С влиянието на тези фактори са обяснени причините за подреждането на катионите в октаедричния слой на двойно-хексагоналната структура, наблюдавано за пръв път в синтезираните фази, както и статистическото заселване при фазите, синтезирани от други автори. Проведените електрични измервания показват, че фазите с двойно-хексагонална структурен тип имат по-ниски стойности на диелектричните константи от тези на $\text{Li}_2\text{MTi}_3\text{O}_8$ ($M=\text{Zn}, \text{Mg}$) с шпинелен тип структура. (статии 6, 8, 16, 20).

3. Синтез и структурно характеризирание на перовскитови и перовскитоподобни материали.

Разработен е метод за отлагане на тънки слоеве с перовскитова структура и състав $\text{Ba}_2\text{LnBiO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) чрез спрей-пиролиза върху поликристални корундови подложки. Установено е, че видът на редкоземният елемент определя морфологията и проводимостта на слоевете. Пробите показват два типа проводимост - полупроводников в сух въздух и протонна във влажен въздух, като активационната енергия за протонната проводимост е по-малка в сравнение с тази на полупроводниковия тип проводимост. (статия 2)

С методите на неутронната дифракция е изследвано влиянието на частичното заместване на редкоземният елемент с бисмут върху зарядовото и магнитно подреждане в съединения с перовскитова структура $\text{Bi}_{0.25}\text{R}_{0.25}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ho}$). Показано е, че при запазване на концентрацията на зарядовите носители, размерите на А-катиона водят до значителни изменения в структурата. Изследвани са магнитните и транспортни свойства на серия образци $\text{Bi}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 < x < 0.6$, $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) при частичното заместване на Ян-Телеровия Mn^{3+} с Fe^{3+} . Показано е, че зарядово и орбитално подреждане съществува само при образците с ниска степен на заместване на Mn^{3+} от Fe^{3+} . Температурата на преход в антиферромагнитно състояние намалява линейно с увеличаване на концентрацията на Fe^{3+} . Получените резултати имат отношение към кристалната структура и физичните свойства на изследваните фази. (Работи 11, 13, 15, 25)

В работи 26, 33 и 34 са изследвани структурните и магнитни свойства на твърди разтвори с перовскитов тип структура $\text{YCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 1.0, 0.875, 0.75, 0.67, 0.5, 0.33, 0.25, 0.125, 0.0$). Изборът на тази система се основава на факта, че крайните членове, YFeO_3 и YCrO_3 , проявяват неочаквана комбинация от магнитни и електрични свойства. За уточняване на структурата се използват рентгенови и неутронограски дифракционни картини. Кристалната и магнитната структури са уточнени по метода на Ритвелд чрез едновременен анализ на профила на дифракционните линии в рентгеновите и неутронните дифрактограми. Показано е, че образуването на твърди разтвори за системата $\text{YCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) е в целия концентрационен интервал. Определена е кристалната структура на съставите от системата а също така и магнитните структури в изследваната система. Получените температурни зависимости на магнитните характеристики дават възможност за оценка на перспективите за използване на тези материали в различни електронни устройства

Перовскитови материали YCoO_3 , $\text{YCo}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ и YCrO_3 са синтезирани по метода на горене от разтвор с използване на урея като гориво. Каталитична активност на материала е изследвана с използване на YCoO_3 модифициран PIGE електрод. От

резултатите е видно, че модифицираният електрод има много добра механична стабилност и показва каталитична активност по отношение на окисление на хлоридни йони. Каталитичната активност намалява с намаляване на количеството Co^{3+} йони в образеца, което ясно показва, че тези йони са активните центрове в YCoO_3 катализатора. (статия 40)

PrCoO_3 с перовскитов тип структура е получен по два метода – чрез разлагане на предварително синтезиран смесен оксалат и чрез реакция на горене с урея като гориво (статия 21). Показано е, че материалите получени по двата метода и нагрявани до 800°C са идентични. Електрохимични изследвания индикират наличие на окислително-редукционни пикове в среда на LiClO_4 електролит, дължащи се както на преходи $\text{Co}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ (при -0.5V и -0.8V), така и на преходи $\text{Pr}^{3+} - \text{Pr}^{4+}$ (при около $+1.1\text{V}$).

Публикувани са резултати за синтез на са нови фази със състав $\text{Pb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$). Дифрактограмите на образците от серията показват образуването на твърди разтвори в целия концентрационен интервал. Комбинирането на рентгенови и неутронографски данни при структурните изследвания на образеца със състав $\text{Pb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_3$ показва наличието на магнитна свръхструктура при стайна температура. По метода на Ритвелд е определена кристалната структура и типа на магнитното подреждане на фазата. Температурата на прехода между парамагнитно и антиферромагнитно състояние е определена по данни от магнитни и термични изследвания, както и от високотемпературни данни от неутронна дифракция. (статия 35)

По метода на горене от разтвор са синтезирани серия образци със състав $\text{Pb}_{1.33}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0.67}\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 0.67$) (статии 27, 31), които представляват интерес както от фундаментален, така и от практически аспект. С методите на рентгеновата дифракция е определена кристалната структура на изследваните фази. Показано е, че наблюдаваните структурни промени се дължат на заместване в А1 позицията в перовскитовия блок. Изследваната структура е изключително гъвкава и адаптивна към катионни замествания

В серия от работи (38, 39, 42) е разработен синтез на нови фази със състави $\text{Pb}_1\text{Ba}_1\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ ($0 < x < 1$) и $\text{PbBaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1.5$). Фазите са представители на нов структурен клас, който произлиза от този на перовскитите чрез намаляване на броя на кислородните атоми (анион-дефицитни перовскити). Намаляването на броя на анионите в структурата на перовскита води до получаване на редица производни структури чрез различни типове подреждане на анионите ваканции. С методите на рентгеновата и електронната дифракция, както и с методите на мьосбауеровата спектроскопия са проведени детайлни структурни изследвания на новосинтезираните фази. Докато прототипната фаза $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$, както и заместената с кобалт PbBaFeCoO_5 показват антиферромагнитно подреждане при стайна температура, то при заместване с манган образците са парамагнитни на стайна температура. Получените оригинални данни за кристалната структура на изследваните фази, са необходимата основа за теоретичното моделиране и оценка на техните механични, оптични, електрични и магнитни свойства.

Определени са границите на заместване на желязото с магнезий в структурата на LaFeO_3 (статия 36). Установено е, че при заместване с Mg^{2+} над 15% се отделят фази La_2O_3 и Fe_2O_3 . От изменението на параметрите на елементарната клетка е видно, че магнезият замества частично желязото в структурата на LaFeO_3 до определената стойност, която зависи не толкова от разликата в йонните радиуси на Mg^{2+} и Fe^{3+} , колкото от факта, че част от желязните йони в структурата трябва да се окислят до Fe^{4+} , за да се запази електроненутралността на системата като цяло.

4. Сонохимичен синтез на наноматериали.

В последната година дейността на кандидата е насочена към усвояването и разработването на нов метод за синтез на наноразмерни оксидни материали. Наноразмерни оксидни материали с шпинелен тип структура - магнетит (Fe_3O_4), кобалтов ферит (CoFeO_4) и манганов ферит (MnFeO_4) са синтезирани посредством метода на съотаяване на съответните метални хидроксида и последващото им разлагане до оксиди под влияние на облъчване с ултразвуков процесор. Резултатите от рентгенографските и електронномикроскопски изследвания показват, че използвания сонохимичен метод е особено подходящ за синтез на наноразмерни шпинелни ферити. Синтезът се извършва при стайна температура, без допълнително термично третиране. Чрез просто вариране на условията за синтез могат да се получат материали с предварително зададени размери на частиците. (статия 41)

5. Други работи с приложение на структурно-кристалографски методи.

Изследван е дифузионния път на литиевите йони в структурата на пирофосфати с обща формула $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_x\text{BaP}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}$. Анализът сочи наличието на концентрационен праг (X_c), при който йонната проводимост от двумерна преминава в едномерна. Ефектът е от съществена важност както за получаването на литиеви проводници с повишена подвижност ($X < X_c$), така и за подобряване на оптичните свойства на кристалите чрез ограничаване на йонната проводимост ($X > X_c$). (статия 3)

Получени са смесени шпинелни кобалтити чрез едностъпално разлагане при сравнително ниска температура на смесени слоести хидроксид нитрати на съответните 3-d метали. Структурният анализ и особено анализът на дължините на връзките в тетраедрична и октаедрична позиции позволява определянето на катионното разпределение в синтезираните фази. (статия 1)

Публикувани са резултати за Cu-Sn нанокомпозиции като алтернативни анодни материали в литиеви батерии. Анализът на началните съединения и техните структурни промени по време на електрохимичното литиране показва, че неактивен елемент на матрица може да има силен ефект върху използването на активния компонент - Sn. Установено е, че реакцията преминава през няколко отделни стъпки, а именно: $\text{Sn-Li}_{4.4-x}\text{Sn}$; $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-Li}_{2-x}\text{CuSn}$; $\text{Li}_2\text{CuSn-Li}_{4.4-x}\text{Sn}$. (статия 24).

Обобщение

От гледна точка на естеството на изучаваните обекти, на целите, методите на изследванията и на изводите от тях, публикациите са органично свързани със направление 4.2. „Химически науки” и научна специалност „Химия на твърдото тяло” (01.05.18). По мое мнение, научните приноси на доц. д-р Даниела Ковачева се заключават в разработването, усъвършенстването и приложението на широк кръг от методи за синтез, анализ и охарактеризиране на синтетични (неорганични) материали; към получаване на нови и обогатяване на съществуващи познания за структурните превръщания в твърдофазни системи протичащи при химична, синтезна и термична обработка; в нови виждания за практическото приложение на редица моделирани и модифицирани материали в химията, материалознанието и практиката. Същността на приносите е коректно отразена в авторската справка. В нея приносът на отделните съавтори е изрично упоменат.

III. Отражение на научните публикации на кандидата

Кандидатката участва в конкурса с 42 публикации, като 30 от тях са в списания с импакт фактор. Забелязаните цитати върху публикациите (25 от тях), участващи в

конкурса са 353. Н-индексът на кандидатката е 14 въз основа на всички публикации (или 11 по работите представени за участие в конкурса). И двата индекса надхвърлят прага $H=10$, приет във Вътрешният правилник в ИОНХ-БАН.

Налице е една сериозна цитируемост, преимуществено от чуждестранни автори. Средната цитируемост (около 12 цитата на публикация) надхвърля препоръчителния праг на значимост (4 цитата на публикация). Между най-цитираните публикации следва да бъдат отбелязани трудове: No 5, 49 цитата; No 9 – 39 цитата; No 10 – 33 цитата, No 19 – 67 цитата.

Считам, че тези показатели надхвърлят значително приемливите при присъждане на академичната длъжност “професор”.

IV. Оценка на допълнителни показатели, приложими за специалността:

IV.1. Свързани с учебната дейност.

1. Ръководство на докторанти:

Доц. Ковачева е ръководила двама успешно защитили докторанти и понастоящем е ръководител на трети докторант (тема: Синтез и изследване на оксиди с перовскитоподобен тип структура). Била е ръководител и на трима успешно защитили дипломани (бакалвър).

2. Лекционни курсове по Неорганична кристалохимия и рентгеноструктурен анализ

- По програмата на Центъра за обучение на докторанти към ЦУ – БАН, през 2002, 2009, 2012 г. са четени лекции и проведени практически занятия в рамките на курс “Неорганична кристалохимия с практикум по рентгеноструктурен анализ”.

3. Лекции за студенти от ХТМУ.

На базата на споразумение между ИОНХ-БАН и катедра „Силикати” към ХТМУ от 2006 г. ежегодно е изнасяна лекция – „Увод в рентгеновия дифракционен анализ” на всяка група студенти 3 курс от специалността „Неорганично материалознание”. Единични такива лекции са изнасяни и на групи студенти по молба на колеги-преподаватели в ХТМУ – проф. Иван Митов, проф. Янко Димитриев, доц. Радостин Николов.

IV.2. Свързани с научно-изследователската дейност.

Кандидатката е съръководител на работен пакет, финансиран от ЕС. В проекти, финансирани от МОН-ФНИ – ръководител на 3 проекта, ръководител и съръководител на работен пакет в 3 проекта и член на работния колектив в 5 проекта.

Имам дългогодишни впечатления от изграждането на доц. д-р Даниела Ковачева, като учен и организатор на научна дейност. Тя е ерудирани специалист, добър учител и популяризатор на съвременните постижения на материалознанието, кристалографията и съвременните методи на рентгеноструктурния анализ. Член е на Управителния Съвет на Българското Кристалографско Дружество и организатор на Националните Кристалографски Симпозиуми, член е на Съюза на физиците в България.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение изразявам своята убеденост, че нивото на научната, преподавателска и експертна дейност и наукометричните показатели на доц.д-р Даниела Ковачева напълно отговарят на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и правилниците за неговото приложение за заемане на академичната длъжност „професор”.

Кандидатката участва в конкурса с напълно достатъчен брой съдържателни трудове, които са намерили адекватно отражение в научната литература и отговарят на изискванията на ЗРАС. Със своята квалификация и опит на специалист, ръководител и преподавател, тя отлично се вписва в общността на учените със значими достижения, давайки своя принос към изясняването на съществени страни от сложните взаимодействия в синтетичните кондензирани системи и материали с ценни свойства. Убедено препоръчвам на почитаемото Научно жури да одобри кандидатурата на доц. д-р Даниела Георгиева Ковачева като гласува ЗА заемане на академичната длъжност “професор” по научна специалност „Химия на твърдото тяло” (01.05.18).

София, 15 май, 2012 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

(проф. д-р Огнян Петров)