

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурса за заемане на академичната длъжност “професор” по професионално направление 4.2 „Химически науки”, специалност ”Химия на твърдото тяло” в ИОНХ – БАН, обявен в ДВ бр.10/03.02.2012 год.

Научна организация: Институт по обща и неорганична химия - БАН

Кандидат: ДАНИЕЛА ГЕОРГИЕВА КОВАЧЕВА, доцент, д-р.

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж., ИЕЕС - БАН

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата. Конкурсът за заемане на академичната длъжност ”професор” е обявен в ДВ бр.10/03.02.2012 год. за нуждите на Института по обща и неорганична химия – БАН. В конкурса участва един единствен кандидат – доц. д-р Даниела Георгиева Ковачева от същия институт.

Д. Ковачева е родена през 1960 г. в гр. София. През 1983 г. завършва висше образование в СУ „Св. Климент Охридски” по специалността “Физика”. От 1984 г. е на работа в ИОНХ, първоначално като физик, а от 1990 г. - като научен сътрудник. През 1992 г. защитава докторска дисертация на тема „Влияние на катионните замествания върху структурата и свойствата на високотемпературните свръхпроводници”. През 1999 г. е избрана за ст. н. с. II ст. (доцент). През 1990 г. завършва Школата на Международния център по теоретична физика, гр. Триест (Италия). Същата година специализира и в Института „Макс фон Лауе-Пол Ланжвен”, гр. Гренобъл (Франция). Член е НС при ИОНХ-БАН, а в момента е председател на Общото събрание на учените при същия институт.

Научната работа доц. Д. Ковачева, която ще бъде анализирана по-долу, е в областта на Химията на твърдото тяло и по-специално по синтеза, структурното характеризирание и свойствата на неорганични материали. Доц. Ковачева участва активно в разработване на изследователски проекти в ИОНХ-БАН – тя е ръководител или водещ изпълнител на редица международни и национални изследователски проекти по линията на ФНИ. Член е на Съюза на физиците и Българското кристалографско дружество.

2. Описание на материалите, с които кандидатът участва в конкурса. Доц. Д. Ковачева се представя на конкурса със значителна по обем научна продукция, широко популяризирана в специализирани международни научни списания и пред научни форуми, много добре систематизирана в съответните списъци. Тези констатации могат да се обосноват от следните наукометрични показатели на кандидата:

- а) Научни публикации – **42** бр., които могат да се разделят на следните групи:
- публикации в специализирани международни списания с ИФ – **30** бр. (като реномираните *J. Power Sources* (6 бр.), *J. Electrochem. Soc.*(4), *J. Mater. Chem.* (3), *J. Condensed Mater.* (2), *J. Optoelectronic Advanced Mater.* (2), *Physica B.*, *J. Appl. Phys.*, *Electrochim. Acta*, *Thermochim. Acta*, *J. Sol. State Chem.*, *J. Sol. State Electrochem.*, *J. Alloy Compounds*, *J. Mater. Sci. Lett.* и др.);
 - доклади на международни научни форуми, отпечатани в пълен текст в съответните сборници, с издателство и редактор или научен комитет – **9** бр.;
 - доклади на национални конференции, отпечатани в пълен текст в съответните сборници, с научен комитет – **2** бр.;
 - публикации в национални списания (издания на БАН и ВУЗ) – **3** бр., в т.ч. 2 бр. в списание с ИФ (*Bulg. Chem. Commun.*);

б) Участие с общо **39** доклади и постерни съобщения в научни конференции и симпозиуми, в т.ч. 18 - на международни научни форуми. Освен това доц. Ковачева е била поканен лектор на 2 научни конференции и семинари в чужбина.

в) Ръководство и участие в научно-изследователски проекти – общо **19** бр., в т.ч. 9 международни договори (1 проект финансиран от ЕС, 3 договора за двустранно сътрудничество с Института по материалознание, Мадрид, Испания, 3 договора за двустранно сътрудничество с Университета Бар Илан, Израел, 2 проекта за научно сътрудничество с Р. Македония и договор с Фирма „Бохемия, Чехия за разработване на никел-цинкова батерия), както и 9 научно-изследователски проекта, финансирани от ФНИ. Трябва да се отбележи, че доц. Ковачева е ръководител-договор или ръководител на работен пакет на общо 11 проекта.

От представените за конкурса научни публикации – една е самостоятелна, а останалите 41 са колективни, което е напълно естествено за комплексни експериментални работи в областта на материалознанието. В 56% от колективните трудове, обаче кандидатът е на първо или второ място, което свидетелства за нейната водеща роля в по-голямата част от представената за конкурса научна продукция. В редица работи на първо място са нейни докторанти и сътрудници.

Тематично всички представени трудове са в областта на обявения конкурс. Нещо повече – наукометричните показатели на доц. Ковачева отговарят напълно на препоръчителните изисквания за заемане на академичната длъжност „професор”, съгласно Правилника на ИОНХ-БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности.(чл. 31).

Ще отбележа също, че общият брой на научните публикации на доц. Ковачева (научни статии и доклади, публикувани в сборници на научни форуми) е **133**, в т.ч. **87** работи, публикувани в списания с ИФ. От тези публикации - 33 са използвани при първата хабилизация (доцент), а други 58 – не са представени за настоящият конкурс за академичната длъжност „професор”, макар тематично всичките да са в областта на конкурса и се отнасят главно до структурно и фазово характеризирани на неорганични материали. Така, че научните публикации, които **не повтарят** представените по-рано работи за придобиване на научна и образователна степен „доктор” и за хабилизирани са **42 броя**. Тези данни свидетелства убедително за едно динамично и много добре планирано научно развитие на кандидата.

3. Обща характеристика на научно-изследователската, научно-приложна и педагогическа дейност на кандидата

Научната дейност на доц. Ковачева може тематично да се обедини в 3 основни направления:

- *синтез и физикохимично характеризирани на катодни материали (наноразмерни оксиди) за литиево-йонни батерии*, представено в общо 16 публикации (# 5, 7, 9, 10, 12, 14, 17-19, 22, 23, 28-30, 32, 37 от Списъка на публикациите за конкурса);

- *синтез и изследване на шпинелоподобни фази*, представено в общо 5 публикации (# 4, 6, 8, 16, 20);

- *синтез и структурно характеризирани на перовскитови и перовскитоподобни материали*, представено в общо 17 публикации (# 2, 11, 13, 15, 21, 25-27, 31, 33-36, 38-40, 42).

Освен това, един труд (# 41) е посветен на разработване на сонохимичен синтез на оксидни материали, а други три работи (# 1, 3, 24) са посветени на кристалографски анализ на електродни материали за литиеви батерии.

И в трите изтъкнати по-горе направления, научните изследвания на доц. Ковачева са актуални и се отнасят за важни за практиката проблеми, а кандидатът има високи постижения и утвърдени научни приноси, израз на което е широкото и положително отражение на нейните трудове в научната литература в чужбина. Характерно за научния подход на доц. Ковачева е неговата методичност и комплексност – много добре поставени и планирани експериментални изследвания по целеви синтез на неорганични материали, с използване на широк арсенал от съвременни физични методики и техники за тяхното охарактеризиране, оценка на свойствата и възможностите за приложението им. В изследванията си тя показва фундаментален подход, научна ерудиция и много добра теоретична и технологична подготовка и познаване на широк кръг проблеми, свързани с материалознание, неорганичен синтез, химия на твърдото тяло, кристалография и електрохимия. За мене, кандидатът е един напълно изграден и ценен у нас и чужбина изследовател с вкус към експериментални изследвания. За израстването на доц. Ковачева като висококвалифициран научен работник в областта на химията на твърдото тяло безспорно важна роля е изиграла благоприятната и творческа атмосфера за научна работа и дългогодишните традиции на ИОНХ в областта на неорганичния синтез, кристалохимия и физикохимично характеризирани на материалите.

Педагогическата дейност на доц. Ковачева, макар и скромно отразена в представените материали, е доста активна и разнообразна и трябва да получи висока оценка. Тя е ръководител на 3 докторантури, в т. ч. две успешно защитени, както и на 3 дипломни работи на студенти от ХТМУ. Тя е провела 3 курса по „Неорганична кристалохимия и с рентгенов анализ“ за докторанти от различни институти на БАН (с общо 60 слушатели) по програмата на Центъра за обучение на докторанти към ЦУ-БАН. Изнасяла е и лекции по „Дифракционен рентгенов анализ“ пред студенти от ХТМУ.

4. Основни научни и научно-приложни приноси на кандидата.

Основните научните приноси на кандидата, по мое мнение, могат да се резюмират накратко, както следва:

4.1. Целево за получаване на оксидни материали е разработен метод на синтез чрез реакция на горене от разтвор (взаимодействие на метални нитрати, като прекурсори и окислител при реакцията на горене на подходящо органично съединение, т.н. “solution combustion method”). С помощта на широк набор от спектроскопски техники и техники за термичен анализ са получени данни за етапите и механизма на синтез по този метод. Методът е успешно приложен за синтез на наноразмерни катодни материали със шпинелна структура за литиеви батерии. Показано е, че електрохимичната активност на синтезираните материали (напр. LiMn_2O_4) е по-висока от тази на същите по състав материали, синтезирани по други известни методи (трудове #5, 7, 9, 10, 12, 18, 23, 30).

4.2. Синтезирани са серия от наноразмерни катодни материали– еднозаместени (с Ni или Cr) и двузаместени (с Ni и Co) литиеви манганати. Показано, че електродите от синтезирания нанометричен $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ притежават по-добри кинетични характеристики и устойчивост на циклиране в сравнение с микрометричен материал със същия състав, произведен от известната южнокорейска фирма LG Chemicals, както и много добра устойчивост при повишени температури в масово използван електролит (LiPF_6) в литиеви батерии. Получени са важни за практиката данни за разтварянето на никел и манган в електролита и за състава на повърхностния филм върху електродите (трудове #14, 22).

4.3. Синтезирани са катодни материали със слоест тип структура $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ и е направена оценка на техните електрохимични отнасяния. Установено е, че електродите от този материал показват по-добра устойчивост на капацитета при циклиране при по-висока

температура в сравнение с циклиране при обикновени температури, което е обяснено със свойствата на формирания върху електрода повърхностен филм (труд #17).

4.4. Синтезирани са интересни за технологията на литиевите батерии слоеви електродни материали $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ с приблизително еднакъв среден размер на кристалитите и е направена сравнителна оценка на техните електрохимични свойства като катодни материали. Установено е, че синтезираните материали показват висок специфичен капацитет ($170 - 190 \text{ mAhg}^{-1}$) и много добра устойчивост на капацитета при продължително циклиране (до 800 цикъла) при работни условия на батерията. С помощта на комплекс от съвременни физични техники за анализ на повърхността са получени данни за химическите изменения в повърхността на електродите при циклиране и стареене в електролита. Направена е оценка на влиянието на размера на частиците в широк диапазон (от няколко нанометра до микрометри) върху електрохимичните отнасяния на материалите като катоди и е потвърдена по-високата устойчивост при продължително циклиране и високия капацитет на електродите от наноразмерни материали (трудове #28, 32).

4.5. Синтезирани и са композитни катодни материали (смес от моноклинна Li_2MnO_3 фаза и слоеста ромбоедрична $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ фаза) и са охарактеризирани структурно и електрохимично като електроди за литиеви батерии. Установено е, че тези материали показват висок специфичен капацитет (до 220 mAhg^{-1}), устойчива циклируемост при различни режими на заряд/разряд и устойчивост на стареене при повишени температури (труд #37).

4.6. Потвърдено е, че широко използваните катодни материали взаимодействат активно с алкил-карбонатните електролити за литиеви батерии, поради което повърхностния състав на работили електроди се различава от техния обемен състав. Показано е, че влиянието на структурния тип на оксидните катодни материали не е определящо за тяхното взаимодействие с електролита – материалите със шпинелна структура и тези със слоеста структура показват близки отнасяния в стандартните електролити (трудове #19, 29).

4.7. Получени са данни за кристалните структури на серия шпинелни фази със състав $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SnO}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) и данни за техните сензорни свойства. Установено е, че магнезия замества цинка първо в октаедрични позиции и едва след тяхното запълване започва да заема и тетраедричните позиции на шпинелната структура, което е свързано с повишаване на проводимостта и влагочувствителността на материала (труд #4).

4.8. Синтезирани са серия нови фази със състав $\text{Li}_2\text{MSn}_3\text{O}_8$ ($M = \text{Zn, Mn, Co, Fe, Mg}$) и двойно-хексагонална тип структура. Кристалните структури на различните фази са уточнени с нов подход - комбинирано използване на рентгеновия и неутронографския спектър на дадена фаза, което е методичен принос на авторите. Анализирани са факторите, които управляват катионното разпределение в двойно-хексагоналната структура. Получени са данни за диелектричните константи на различните фази (трудове #6, 8, 16, 20).

4.9. Посредством спрей-пиролиза са получени тънки поликристални слоеве с перовскитова структура и състав $\text{Ba}_2\text{LnBiO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd}$), които са характеризирани структурно и морфологично. Получени са данни за тяхната проводимост в сух и влажен въздух (труд #2).

4.10. Изследвани са структурните особености и магнитни свойства на серия твърди разтвори с перовскитов тип структура и състав $\text{YCr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) с приложение на комбиниран рентгенографски и неутронографски дифракционен анализ. Получените температурни зависимости на магнитните характеристики на тези материали са съществени за изясняване на сферите на тяхното приложение (трудове #26,33,34).

4.11. Синтезирани са перовскитови материали със състав YCoO_3 по метода на „горене от разтвор” и установено, че тези материали проявяват каталитична активност по отношение на окисление на хлоридни йони и метанол в алкални среди, като каталитичната активност зависи от съдържанието на Co^{3+} в материала (труд #40).

4.12. Синтезирани са по метода на „горене от разтвор” серия нови перовскитоподобни материали със състав $\text{Pb}_{1,33}\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 0,67$), които са характеризирани структурно и е направена оценка на техните магнитни свойства в широк температурен интервал. Показано е, че изследваните структури са изключително адаптивни към катионни замествания (трудове #27,31).

4.13. Синтезирани са серия от нови материали от структурен клас „анион-дефицитни перовскити” и състав $\text{PbBaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_5$ и $\text{PbBaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$), които са характеризирани детайлно структурно с няколко метода (рентгенова и електронна дифракция, мьосбауерова спектроскопия) и са получени данни за техните магнитни свойства. Доказана е възможността за заместване в В-подрешетката на перовскитоподобните блокове в структурата, което дава възможност за плавна промяна в магнитните свойства на материалите (трудове #38,39, 42).

4.14. Резултатите от изследванията върху структурните изменения в Cu-Sn нанокмозити в процеса на тяхното електрохимичното литиране са от важно значение при оценка на възможностите за използване на тези композити като алтернативни анодни материали в литиево-йонни батерии (труд #24).

4.15. Принос представлява и синтезирането на смесени (медни, никелови и цинкови) шпинелни кобалтити чрез едностъпално разлагане на смесени слоести хидроксид нитрати и тяхното детайлно структурно характеризиране

5. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранна литература. Трудовете на доц. Ковачева, както бе изтъкнато по-горе (& 4), съдържат съществени приноси в областта на химията на твърдото тяло. Тези трудове са получили вече положителна оценка и международно признание, израз на което е широкото им цитиране в научната литература в чужбина, както и установеното плодотворно сътрудничество и съвместни публикации на автора с редица изтъкнати чуждестранни специалисти в областта на материалознанието и химия на твърдото тяло.

Представена е справка от кандидата за **353** цитати на общо 25 публикации представени за конкурса, като всичките цитати са от чуждестранни автори. Ще отбележа също, че повечето публикации са цитирани многократно. Например публикациите под #19 в Списъка на публикациите, представени за конкурса, е цитирана 67 пъти, #5 – 49 пъти, #9 – 39 пъти, #10 – 36 пъти, #22 – 21 пъти, #29 – също 21 пъти, #14 – 16 пъти, #23 – 14 пъти, #28 – 13 пъти, #18 -12 пъти и др. Кандидатът е получил висок (11) H-фактор.

С удоволствие ще отбележа също, че по цялата научна продукция на доц. Ковачева са забелязани **694** цитати на общо 64 труда, отново всичките от чуждестранни автори в реномирани международни списания. При това, 23 работи (# 17, 28, 31, 32, 36, 41-43, 53-55, 58-63, 69, 77, 80, 81, 85, 97 и 98 от Списъка на публикациите) са цитирани над 10 пъти, а H-факторът е 14.

6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата. Към научните трудове на доц. Ковачева трудно могат да се отправят критични бележки, които да засягат тяхната актуалност, методичен подход и интерпретация на резултатите. Бих си позволил обаче да направя две препоръки:

а) Да се потърсят възможности за патентиране на някои наноструктурирани или композитни електродни материали, за които има оригинални решения по отношение на метода на синтез или състава, респ. достатъчно основания за търсене на патентна защита.

б) Да се потърсят възможностите за публикуване на глава в монографичен сборник или книга, която да обобщи резултати в трудовете на кандидата по синтез, физикохимично характеризирани, функционални свойства и възможности за приложение на някои нови материали и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Високата научна квалификация и опит на доц. Д. Ковачева в областта на химията на твърдото тяло за мен са безспорни. Тя е напълно изграден учен, съчетал удачно качества на изследовател–експериментатор и организатор на научни изследвания чрез научни проекти. Значителните научни постижения на кандидата свидетелстват за нейната висока научна подготовка в областта на материалознание, физика, химия на твърдото тяло и особено по приложение на рентгеноструктурен и фазов анализ за изучаване на материали, за умението и целенасочено и последователно да работи за решаване на актуални за практиката научни проблеми в екип със специалисти от други области на химията, като нейната научна дейност е получила висока оценка у нас и международно признание.

Доц. Ковачева има собствена добре очертана и перспективна тематика – синтезиране и структурно характеризирани на нови оксидни материали, с акцент на наноразмерни материали с приложение в химичните източници на енергия и електрониката, успешно ръководи екип от млади сътрудници и докторанти, установила е ефективно международно сътрудничество и е получила заслужено признание от специалистите в областта у нас и чужбина. Със своята научна дейност, доц. Ковачева внася съществен принос за разширяване на международното сътрудничество и издигане на авторитета на ИОНХ-БАН у нас и чужбина.

По своя обем и качество, наукометричните показатели на доц. Ковачева отговарят напълно на препоръчителните изисквания за заемане на академичната длъжност „професор” в Правилника на ИОНХ-БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности (чл. 31)

На базата на всичко гореизложено, препоръчвам с убеденост и удоволствие на Научното жури при Института по обща и неорганична химия – БАН да гласува за присъждане на доц. д-р **ДАНИЕЛА ГЕОРГИЕВА КОВАЧЕВА** академичната длъжност **“ПРОФЕСОР”** по научната специалност ”Химия на твърдото тяло” (професионално направление 4.2 „Химически науки”) за нуждите на ИОНХ – БАН.

21.05.2012 г., София

РЕЦЕНЗЕНТ:

/проф. дхн Р. Райчев/