Р Е Ц Е Н З И Я

относно конкурс за заемане на академична длъжност „Доцент”
в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2.Химически науки (Неорганична химия),
обявен в „Държавен вестник”, бр. 28/01.04.2025 г.

от проф. д-р Пенка Василева Цанова
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски”
външен член на научно жури, назначено със заповед № РД-09-91/27.05.2025 г.,
издадена от Директора на Институт по обща и неорганична химия – Българска академия на науките

В конкурса за академичната длъжност „Доцент” по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия) за нуждите на лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали” в Институт по обща и неорганична химия – Българска академия на науките (ИОНХ – БАН) участва един кандидат – гл. ас. д-р Соня Г. Харизанова. Д-р С. Харизанова е представила всички необходими материали за участие в конкурса и те отговарят на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за прилагането му и Правилника на ИОНХ - БАН за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности.

1. Кратки биографични данни и професионално развитие

Соня Харизанова е магистър по специалност „Силикатни материали“ на Химикотехнологичен и металургичен университет – София (2004 г.). В периода на магистратурата е специализирала в University of Aveiro, Institute of Materials Science and Ceramics, Aveiro, Portugal (5 м., 2004 г.). От 2005 г. е редовен докторант в ИОНХ-БАН. В рамките на срока на редовната доктурантура С. Харизанова е краткосрочно е специализирала в Technical University of Darmstadt, Institute of Materials Science, Darmstadt, Germany (1 м., 2007 г.). От 2008 г. Соня Харизанова работи като химик в ИОНХ - БАН. През 2010 г. защитава дисертация в ИОНХ – БАН на тема „Микроструктура и редуцируемост на кобалтови перовскити получени от цитратни прекурсори” за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 01.05.02 „Неорганична химия”. От 2011 г. д-р Соня Харизанова работи като химик-доктор в ИОНХ – БАН, а от март 2014 г. до настоящия момент е главен асистент в ИОНХ-БАН. В този период гл. ас. д-р Соня Харизанова има две краткосрочни визити в Institut des materiaux Jean Rouxel – Nantes, France (13 дни, 2017 г.) и Impereal College London, Department of Materials – Faculty of Engineering, London, United Kingdom (8 дни, 2022 г).

2. Обща характеристика на научната и преподавателска дейност

Гл. ас. д-р Харизанова е съавтор на общо 26 научни публикации (1 публикация от 2025 г. не е включена в общия списък) и 1 действащ патент. От тези научни публикации, 21 са индексирани в

Scopus, а 17 – във WoS. Към настоящия момент всички публикации имат 208 цитата в Scopus (96 във WoS) с изключени самоцитати на всички автори. Индексът на Хирш на д-р С. Харизанова е h=7 в Scopus (h=6 във WoS). В конкурса за доцент гл. ас. д-р Соня Харизанова участва с 16 научни публикации, реферирани в международните бази данни (Scopus и WoS), и 1 регистриран патент (те не включват научните трудове, използвани при защитата на докторската дисертация). Кандидатката е първи автор в 7 публикации. Към настоящия момент цитатите на статиите, представени за участие в конкурса, са 116 (Scopus, с изключени самоцитати на всички автори), което свидетелства както за актуалността на научните изследвания, така и за значимостта на публикуваните резултати. По количествени показатели кандидатката надхвърля минималните национални и допълнителни изисквания за академичната длъжност „Доцент”:

Група от показатели **В** – 5 научни публикации (3-Q1, 1-Q2, 1-SJR) - 105 т. при минимум 100 т.;

Група от показатели **Г** – 11 научни труда (6-Q1, 3-Q2, 2-Q4, 1-регистриран патент) - 259 т. при минимум 220 т.;

Група от показатели **Д** – 104 цитата (Scopus) - 208 т. при минимум 120 т.;

Група от показатели **Ж** – h-индекс 7, 6 национални научни проекта, 2 международни проекта и 1 международна научна мрежа - 190 т. при минимум 70 т.

Основните резултати от научните изследвания на д-р С. Харизанова, с които участва в конкурса за доцент, са популяризирани чрез 39 постерни презентации и 11 секционни доклада, представени на 29 научни форума (16 национални и 13 международни).

Богатата проектна дейност на гл. ас. д-р С. Харизанова демонстрира актуалността и конкурентоспособността на научната тематика, по която работи, както и ролята ѝ на отговорен изследовател.

Преподавателската дейност на гл. ас. д-р С. Харизанова е свързана с ръководство на студентска практика на трима студенти (2 от ХТМУ и 1 от ФХФ-СУ) и рецензиране на две дипломни работи (1 от бакалавърска степен и 1 от магистърска степен) на студенти от ХТМУ.

3. Основни научни и приложни приноси

Научните изследвания на гл. ас. д-р Харизанова са фокусирани в областта на съвременната химия на неорганичните материали и по-конкретно разработване на оригинални методи на синтез и изучаване на тяхното влияние върху структурните и морфологични характеристики на получените материали с цел регулиране на специфичните им свойства в съответствие с потенциалните им приложения. В представения хабилитационен труд на тема „Химични подходи за регулиране на термоелектричните свойства на материали за преобразуване на енергия” са включени пет тематично свързани публикации, в четири от които кандидатката има водеща роля като първи автор. Хабилитационният труд обобщава новаторски и целенасочени химични стратегии за регулиране на термоелектричната ефективност на оксидни материали, както чрез интелигентен дизайн на заместване в кристалната решетка, така и чрез изграждане на многофазни и хибридни композити. Подходите са

научно аргументирани и успешно експериментално реализирани. Могат да се отбележат следните основни научни постижения и приноси:

1. *Нов подход за подобряване на термоелектричната ефективност на $LaCoO_3$, основан на двойно заместване на кобалтови йони в перовскитната структура с никелови и железни йони*

Това е принос от значение за науката на материалите, особено в контекста на търсене на екологични, устойчиви и нетоксични термоелектрически материали. Използваният метод за едновременно заместване на Co^{3+} с Ni^{2+} и Fe^{2+} е добре аргументирана стратегия, насочена към балансиране на противоположни ефекти: Ni^{2+} повишава електропроводимостта, но намалява коефициента на Зеебек; Fe^{3+} има обратния ефект. Тази комбинация цели оптимално съотношение между електропроводимост и термопотенциал, което е ключово за висока термоелектрична ефективност. Прецизният синтез чрез "мека химия" с използването на лиофилизирани цитратни прекурсори осигурява висока хомогенност на атомно ниво, ниска температура на образуване на фазите (600 °C), добър контрол върху състава и микроструктурата. Това е важен методологичен принос, който може да се приложи и в други системи с катионно заместване.

2. *Алтернативен подход, при който се получават многофазни композити, състоящи се от кобалтови оксиди с перовскитов и със слоест строеж, или се получават хибридни композити от кобалт-съдържащи оксиди и графено-подобни материали*

Предложен е алтернативен подход за модифициране на термоелектричнта ефективност чрез получаване на многофазни композити, изградени от компоненти с различни термоелектрични характеристики (перовскитов тип $LaCo_{0.8}Ni_{0.1}Fe_{0.1}O_3$ и слоест тип $Ca_3Co_4O_9$). Съществен научен резултат е постигнат при богати на перовскит композити - максимална ефективност ZT = 0,34 при стайна температура, която значително превишава стойностите, пубикувани за епитаксиални слоести оксиди. Изследването доказва, че контролът върху фазовия състав и микроструктурата на оксидни композити е ефективна стратегия за повишаване на термоелектричната ефективност на кобалтатите.

Изследвано е влиянието на три различни вида въглеродни добавки – с различен произход и структура (експандиран графит – ExGr, редуциран графенов оксид – rGO и N-съдържащ редуциран графенов оксид – NrGO) – върху два типа оксиди (*p*-тип $Ca_3Co_4O_9$ и *n*-тип $Zn_{0.995}Al_{0.005}O$). Показано е, че добавянето само на 2% ExGr или NrGO подобрява термоелектричната ефективност на *p*-тип $Ca_3Co_4O_9$, поради засиленото разсейване на фононите в композитите, дължащо се на хетероструктурното разпределение на въглеродната и оксидна фази, което е практически значим резултат.

3. *Приложение на подхода за образуване на композити с участието на rGO към полианонни материали (натриево железен фосфат-пирофосфат $Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$, NFPP) за електроди в литиево- и натриево-йонни батерии*

Показано е, че rGO играе роля не само за повишаване на електрическата проводимост на композитите, но и има частично участие в електрохимичната реакция чрез капацитивни повърхностни реакции,

особено при повишена температура – това е значим и нов поглед върху ролята на въглеродните фази. Използваният метод на синтез (лиофилизация и топкова мелница) е евтин и мащабируем, което прави подхода приложим в реални устройства.

Научните приноси на трудовете на д-р С. Харизанова, които са извън хабилитационния труд, могат да се квалифицират като обогатяване на съществуващи знания, както и получаване на редица нови данни в областта на синтеза и свойствата на полианионни съединения, смесени оксиди и неграфитизирани въглеродни материали, които удовлетворяват изискванията за специфичните им приложения като среда за пренастойваеми лазери, електродни материали, термоелектрици и катализатори. Научните приноси са класифицирани въз основа на химичния състав на материалите в три тематични направления с очертани собствени значими постижения и водеща изследователска роля на кандидатката в дизайна и синтеза на материалите, както и в изследване на практическите им приложения.

Направление 1: *Полианионни съединения като среда за пренастойваеми лазери и електродни материали*

1.1 *Получаване на наноразмерен $Al_2(WO_4)_3$*

Предложен е ефективен метод за получаване на наноразмерен $Al_2(WO_4)_3$ чрез утаяване, който преодолява ограниченията на високотемпературния синтез и минимизира агломерирането на частиците. Съставът на аморфния прекурсор е добре охарактеризиран – доминира шесткратно координиран Al^{3+}, което осигурява стабилна наноструктура, благоприятна за следващо синтероване. Определена е температурата на кристализация (630 °C) и съответната енталпия, което дава възможност за прецизен контрол на топлинната обработка. Показано е, че получените наноматериали са подходящи за изработване на прозрачни керамики – технологично по-достъпна и стабилна алтернатива на трудното и неефективно израстване на монокристали $Al_2(WO_4)_3$.

1.2 *Полианионни съединения с оливинов тип структура*

Предложена е ефективна стратегия за повишаване на електронната проводимост на натриево-манганов фосфо-оливин, $NaMnPO_4$, чрез заместване на металните йони с магнезиеви и следващо покриване на оливиновите частици с активен въглен, която преодолява основното ограничение на материала като електрод. Разработен е иновативен нискотемпературен синтезен метод (200 °C) чрез йонен обмен на основата на дитмаритен тип прекурсор, осигуряващ фазова чистота и контрол върху химичния състав на продукта. Въглеродното покритие (до 5 nm), нанесено чрез механо-химично третиране, не нарушава структурата на оливиновата фаза и води до значително повишена електронна проводимост. Композитите демонстрират стабилни електрохимични характеристики - капацитет 90–100 mAh/g в натриева полу-клетка и дори по-висок капацитет при съвместна Li^+/Na^+ интеркалация в литиеви полу-клетки, благодарение на наличие на нанодомени и мобилност на Mg^{2+} в структурата. Оригинален принос на изследването е разработване на нова хибридна електрохимична система с $Li_4Ti_5O_{12}$ като анод и Mg-$NaMnPO_4$ като катод въз основа на неселективната интеркалационна способност на заместените с магнезий фосфо-оливини.

1.3 *Смесени фосфат-сулфатни соли на натрий, желязо и ванадий*

Предложено е полианионното съединение $NaFeVPO_4(SO_4)_2$ (NFVPS) като нов мулти-електронен електрод за натриево-йонни батерии, способен на обратима интеркалация на 3 mol Na^+ йони благодарение на множеството окислително-редукционни двойки на желязото и ванадия (V^{2+}/V^{3+}, V^{3+}/V^{4+} V^{4+}/V^{5+}, Fe^{2+}/Fe^{3+}) – постижение с висок специфичен капацитет (до 175 mAh/g). Разработена е оригинална синтетична стратегия на основата на лиофилизация, включваща контролирано смесване и замразяване на комплексен разтвор на NaH_2PO_4, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, NH_4VO_3 и $(NH_4)_2SO_4$, която стабилизира валентните състояния на ванадий и позволява формиране на еднороден прекурсор.

Чрез механо-химично смилане е постигната ефективна повърхностна модификация на NFVPS с редуциран графенов оксид (rGO), подобряваща проводимостта и електрохимичната стабилност при повишени температури. Композитът NFVPS/rGO демонстрира отлична дългосрочна устойчивост (до 97% капацитетна стабилност след 200 цикъла), което го нарежда сред водещите полианионни електроди, подходящи за натриево-йонни батерии от ново поколение.

Направление 2: *Смесени оксиди с приложения като:*

2.1 *Термоелектрици*

Изследвани са два различни класа оксиди с различни кристални структури (кобалтови перовскити със състави $LaCo_{1-2x}Ni_xFe_xO_3$ и $La_{1-x}Sr_xCo_{0.8}Ni_{0.1}Fe_{0.1}O_3$, в които кобалтови йони са заместени с никелови и железни, а лантанови - със стронциеви йони, и заместен с алуминий цинков оксид с вюрцитов тип структура, $Zn_{1-x}Al_xO$), което осигурява по-широка основа за изводи относно ролята на морфологията и химичния състав върху термоелектричните свойства на оксидите. Изяснено е, че морфологичните ефекти (размер на частиците) и структурните ефекти (заместване на метални йони) могат да имат различно, дори противоположно влияние върху термоелектричните свойства. При перовскитите по-големите частици подобряват термоелектричните характеристики, докато при ZnO ефектът е обратен. Това подчертава значението на кристалната структура и механизма на носителите. Показан е ефектът на размера основно върху плътността на носителите, а не върху тяхната подвижност или топлопроводността, което е важен принос към разбирането на транспортните механизми в оксидни термоелектрици. Това изследване демонстрира, че рационалното комбиниране на вида на кристалната структура, вида на металните заместители и размерите на кристалните частици е ефективен подход за контрол на термоелектричната ефективност на оксидите. Регистрацията на патент за термоелектричен оксиден материал със състав $LaCo_{0.8}Ni_{0.1}Fe_{0.1}O_3$ свидетелства за оригинално технологично решение с потенциал за практическо приложение, което надхвърля академичния принос.

Изследванията представят важен принос в контекста на материалознанието и синтеза, свързан с изясняване на влиянието на морфологията и структурните модификации върху термоелектричните свойства на оксидни материали. Бих подчертала, че силните страни на тези изследвания са свързани със систематичния подход, разнообразието на изследваните системи и патентоването на нов материал.

2.2 *Катализатори*

Синтезиран е нов перовскит със състав $La(Co_{0.8}Ni_{0.1}Fe_{0.1})_{0.85}Pd_{0.15}O_3$ с прилагане на оригинален подход за включването на паладий в перовскитната матрица. Полученият материал е нанесен върху подложка от SiO_2, модифициран с γ-Al_2O_3. Това може да подобри термичната стабилност и да улесни дисперсията на Pd в сравнение с класическите Pd/Al_2O_3 катализатори. Модификацията на носителя SiO_2 с γ-Al_2O_3 е разумен избор с цел повишаване на адхезията и стабилността на активната фаза. Изследвани са два метода за нанасяне на активната фаза — мокро импрегниране и аерозолно химично отлагане на пари, което позволява директно сравнение на тяхното влияние върху фазовия състав и каталитичната активност. Доказано е, че методът на отлагане влияе на формирането на фазите (перовскитни срещу смесени фази) и съответно на каталитичната активност в реакцията на окисление на метан. Тези зависимости са важни за насочено проектиране на катализатори. Нанесените катализатори показват по-висока активност от масивния перовскит, което подчертава значението на морфологията, разпределението на активната фаза и контактната повърхност. Изследването представя ценен принос в областта на катализата чрез създаване на иновативни перовскитни материали, съдържащи паладий, и оценка на различни методи за тяхното депозиране върху носители.

2.3 *Високоефективни електродни материали в натриево-йонни и хибридни батерии*

Това изследване е важна стъпка в развитието на оксидните електроди за натриево-йонни и хибридни батерии, с добър баланс между приложна насоченост и теоретичен принос. Изследването представя значими научни приноси в няколко насоки:

- <u>Разработване и модифициране на слоести оксиди за подобряване на стабилността и капацитета</u>

Научен принос е рационалният дизайн на модифицирани слоести оксиди ($Na_{2/3}Ni_{1/2}Mn_{1/2}O_2$). Подходът на комбиниране на структурно заместване (Ni→Al) с повърхностно модифициране (с Al_2O_3) е добре обоснован и е насочен към два основни проблема при натриево-йонните батерии – структурна деградация и нестабилност в електролитна среда. Повърхностната модификация с Al_2O_3 ограничава разтварянето на Mn, което е от голямо значение за дългосрочната стабилност и капацитета. Заместването на никелови йони с Al^{3+} йони благоприятства участието на решетъчен кислород в електрохимичната реакция, което е иновативен принос, тъй като разширява концепцията за активните центрове отвъд металните йони.

- <u>Иновативен синтез на натриеви титанати с отлични анодни характеристики</u>

Използван е хидротермален метод за синтез на наножички от смесени натриево титанови оксиди ($Na_2Ti_xO_{2x+1}$) с контрол върху морфологията и кристалните дефекти. Показана е функционална зависимост между морфология и капацитет - изолираните нано-жички показват по-висока производителност от групираните в снопове нано-жички, което е ключово знание за оптимизиране на електродите. Получените анодни материали постигат много добри електрохимични показатели - стабилен капацитет от ~140 mAh/g при високи токови натоварвания, което ги характеризира като ефективни анодни материали за хибридни литиево-натриеви йонни батерии.

- <u>Теоретично обоснована стратегия за ко-интеркалация като подход към хибридни батерии</u>

Задълбоченият анализ на ко-интеркалационни реакции (напр. Na^+/Zn^{2+}, Li^+/Mg^{2+} и др.) представя стратегически и новаторски подход за решаване на структурни и кинетични ограничения при интеркалация на единични моновалентни йони с големи йонни радиуси или поливалентни йони.

Направление 3: *Неграфитизирани въглероди като електродни материали*

Използвани са биологични отпадъци (отработени утайки от кафе) като евтин и устойчив източник за производство на неграфитизирани въглероди с потенциал за приложение в натриево-йонни батерии. Чрез термична и химична обработка е постигнат контрол на получената структура: Показано е, че параметрите на карбонизация и последващата обработка влияят директно върху порьозността, пепелното съдържание и електрохимичните свойства на въглеродите. Установена е неочаквана роля на минералната пепел: пепелта (особено съдържащият се албит) подобрява електрохимичното поведение, като стабилизира повърхностния филм и повишава цикличната устойчивост – в противовес на традиционните подходи за пълно отстраняване на пепелта. Чрез комбиниране на инструментални техники (EPR, TEM, електрохимични измервания) е постигнато разграничаване между интеркалация, адсорбция и формиране на натриеви клъстери при различни потенциали, което е оригинален принос към изясняване на все още дискусионния механизъм на съхранение на Na^+ в неграфитизираните електроди. Доказана е корелация между структура и капацитет чрез установяване на връзка между размера и формата на натриевите клъстери (2–200 nm), микроструктурата на въглерода и работния потенциал, като най-добра стабилност се наблюдава при доминираща интеркалация (0,1–0,5 V), а повишен капацитет – при формиране на малки клъстери (<2 nm) при ниски потенциали (~0,01 V).

По представените материали за конкурса нямам критични забележки и въпроси.

4. Заключение

Като имам предвид високото научно ниво на трудовете на кандидатката и отклика им в световната научна общност, безспорните научни и приложни приноси, както и проектната дейност, изразявам категоричното си мнение, че гл. ас. д-р Соня Харизанова е висококомпетентен изследовател в областта на неорганичната химия, притежаващ качествата, необходими за провеждане на оригинални научни изследвания по актуална и перспективна тематика. Убедено заявявам своята положителна оценка и предлагам гл. ас. д-р Соня Харизанова да бъде избрана за академичната длъжност „Доцент” по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия) за нуждите на лаборатория „Интерметалиди и интеркалационни материали” в Института по обща и неорганична химия – Българска академия на науките.

25.07.2025 г. Рецензент:

София (проф. д-р П. Василева)