

РЕЦЕНЗИЯ

във връзка с провеждане на конкурс за заемане на академична длъжност **професор** по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „физикохимия“, обявен в обявен в ДВ, бр. 79 от 04.10.2022 г. за нуждите на **ИОМТ, БАН** с кандидат

доц. д-р Даниела Карашанова от ИОМТ, БАН.

Рецензент: проф. д-р Богдан Рангелов, ИФХ, БАН

В конкурса за заемане на академична длъжност професор по направление 4.2. Химически науки, обявен за нуждите на ИОМТ, БАН в ДВ, бр. 79/04.10.2022 г. участва като единствен кандидат доц. д-р Даниела Карашанова. Представените материали за участие в конкурса са пълни, много добре структурирани, пригледно събрани и детайлно описани с приложен доказателствен материал и в съответствие с изискванията на Правилника на ИОМТ за приложение на ЗРАСРБ и дават възможност за оценка на кандидата, участващ в конкурса.

I. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата.

Даниела Карашанова завършва средно образование през 1987 г. в престижната девета френска езикова гимназия в София, след което през 1994 г. завършва висше образование като магистър по физика на Физически факултет към Софийски университет „Св. Кл. Охридски“. Започва работа в Централната лаборатория по фотопроцеси към Българска академия на науките (настоящ Институт по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски“, БАН) в Лабораторията по електронна микроскопия и през 2005 г. защитава дисертационен труд на тема „Физикохимични свойства на вакуумно отложени тънки слоеве от сребърен сулфид: епитаксиален растеж и повърхностни електрични свойства“. Последователно заема длъжностите физик, главен асистент, доцент в ЦЛАФОП/ИОМТ, като от 2010 г. е ръководител на лабораторията по електронна микроскопия на ИОМТ, където се провеждат изследвания на структурата, морфологията и фазовия състав на наноматериали, основно с помощта на трансмисионна електронна микроскопия и електронна микродифракция.

Даниела Карашанова е член на постоянна научно-експертна комисия по химически науки към фонд „Научни изследвания“, а от 2021 е и заместник-председател на ПНЕК по химически науки. Представител е в Програмния комитет на рамковата програма Хоризонт 2020, към конфигурация „Нанотехнологии, авангардни материали, биотехнологии, авангардно производство и авангардно преработване“.

През 2007 година Даниела Карашанова специализира за една година (след получаването на докторска степен в ИОМТ) в Интердисциплинарен център за нанонауки на Марсилия (CINaM), където работи в групата на Жан-Жак Метоя и Пиер Мюлер. Работата ѝ в тази група и получената квалификация са от изключително значение за последващата ѝ работа като ръководител на лабораторията по електронна микроскопия на ИОМТ. В този период Даниела Карашанова усвоява един много труден метод на електронната микроскопия, а именно отражателната електронна микроскопия, метод който позволява в реално време наблюдението на динамиката на моноатомни стъпала на вицинални кристални повърхности. Не на последно място по значение е и придобитата квалификация по специалната пробоподготовка, необходима за успешното наблюдение на нестабилности по време на растеж и/или изпарение на кристални повърхности Si(111) и Si(100).

II. Описание на представените материали

Доц. д-р Даниела Карашанова е представила всички необходими документи и съответните доказателства към тях според изискванията от ЗРАСРБ и Правилника на ИОМТ за приложение на ЗРАСРБ: автобиография, диплома за ОНС доктор, списък и статии за хабилитационен труд, списък на публикации, списък на цитирания и рецензии, списък участия в международни и национални проекти, справка за оригинални научни приноси, резюмета и копия на публикациите и др. Представените материали за участие в конкурса са пълни, добре структурирани, пригледно събрани и детайлно описани с приложен доказателствен материал. В конкурса доц. Карашанова участва с шест публикации равностойни (еквивалентни) на хабилитационен труд, излезли от печат в последните две години, като четири от тях са в списания с квантил Q1 и две в списания с квантил Q2. В тези статии работата на кандидата е свързана с прилагането на ТЕМ в изследването на микроструктурата и фазовия състав на иновативни каталитични материали. В допълнение на хабилитационния труд са представени 12 публикации и 1 патент, излезли от печат предимно в периода 2019 – 2022 г. Патентът е заявен през 2019 г. и получи одобрение от Патентното ведомство на 21.11.2022 г. Забележка: В представения от кандидата документ Справка за минимални изисквания Приложение 3-5, точките по група Г не са 280, а 305 (изпуснати 25 точки (Q1) при пресмятането на общия брой точки за група Г).

III. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата.

Цялостната научна дейност на доц. д-р Карашанова е свързана с провеждането на научни изследвания с електронна микроскопия и по-специално с трансмисионната електронна микроскопия (ТЕМ). В конкурса доц. Карашанова участва с шест публикации равностойни (еквивалентни) на хабилитационен труд и в допълнение с представени 12 публикации и 1 патент. Впечатляващ е и общия брой на публикациите на кандидата след 2012 година, като в рамките на десет години (до 2022 г.) той достига до общо 111 публикации. Доц. Карашанова е първи автор в две от всички тези 111 публикации, като и двете са от 2012 година. Веднага трябва да се направи уточнението, че ролята на доц. Карашанова като съавтор във представените статии е изключително важна – това е ролята ѝ в планирането и провеждането на трансмисионно-микроскопските изследвания на различните по своята природа, структура и свойства материали и системи, описани в представените публикации, както и в анализа на данните за тяхната морфология, микроструктура и фазов състав. При съвременните изследвания, особено тези в областта на синтез и охарактеризиране на нови материали се работи в големи по брой на учени колективи, като почти винаги се изпълняват и взаимно свързани експерименти от различни групи. Макар и да не е в ролята на водещ/първи изследовател в статиите, за мен ролята и приноса на доц. Карашанова са безспорни по отношение на качеството на получените резултати.

Тук е мястото да се спра и на още един аспект на дейността на кандидата, а именно педагогическата и организационната дейност. Доц. Карашанова води курс лекции за докторанти към Центъра за обучение на БАН, 30 часа лекции на тема „Електронната микроскопия и електронната дифракция в морфологичния и фазов анализ на материалите“ и съответно 15 часа упражнения. Огромен е приноса на доц. Карашанова за провеждането на семинарите „Интердисциплинарна химия“ за докторанти и млади учени (провеждащи се ежегодно от 2008 г. насам – петнадесет издания) като председател на организационния комитет и главен инициатор и организатор. Тези семинари представляват платформа и то вече добре позната платформа сред докторантите и младите учени, на която те представят устно свои научни разработки, а също така слушат и обучителни лекции от утвърдени учени.

В допълнение трябва да се отбележи, че доц. Карашанова е основен организатор на

Международното есенно училище по кристалография и електронна дифракция, 2017 и на обучителната школа по електронна микроскопия и нейните приложения в материалознанието, 2019. Даниела Карашанова е дългогодишен секретар на Българското кристалографско дружество, а от 2021 г. е и председател на дружеството.

IV. Основни научни и научно-приложни приноси.

Както беше споменато, цялостната научна дейност на доц. д-р Карашанова е свързана с провеждането на научни изследвания с електронна микроскопия и по-специално с трансмисионната електронна микроскопия (ТЕМ). Това определя и сравнително широкия тематичен спектър по който могат да бъдат определени научните и научно-приложните приноси на кандидата.

Основната част от приносите е свързана с ТЕМ изследването на микроструктурата и фазовия състав на иновативни каталитични материали, създадени и приложени в различни реакции – от производството на чист водород, сингаз и фенол, до неутрализирането на летливи органични съединения и разлагането на формалдехид и метанол. Съществени са приносите в използването на ТЕМ по отношение на графенови и тънкослойни материали, както и на метални и композитни наночастици, получени чрез лазерна аблация в различни среди.

По отношение на иновативните каталитични материали работата на доц. Карашанова е свързана с микроскопски наблюдения на активните фази в режим на разделителна способност на атомно ниво (HRTEM), както и с дифракционните режими на т.нар. селективна дифракция от малка площ (SAED), която дава възможност за определяне на микроструктурата и фазовия състав в рамките дори на отделни наночастици. Именно в тези два специфични режима на наблюдение може да си проличи опита и умението за работа с ТЕМ, както и усета към избор на именно важната част от образа, която ще даде необходимата информация – визирам по-специално изображенията и дифракциите във статии А1 (фиг. 4 и 5), А2 (фиг. 3 и 4), А3 (фиг. 5), А5 (фиг. 4). Веднага още тук трябва да се отбележи следното: макар във всички изследвания да се използва един от най-добрите съвременни модели трансмисионен електронен микроскоп (JEM 2100), това не означава, че всички резултати се получават автоматично, напротив, именно човешкият фактор е този, заради който може да се „прояви“ най-доброто от даден апарат – в случая разделителна способност в субнанометричната скала. По отношение на SAED дифракцията следва да се отбележи, че идентифицирането на фази/съединения не е проста задача, а се основава на тежка и трудоемка процедура по много прецизно измерване на разстояния върху дифракционната картина и последваща прецизна работа с т.нар COD (Crystallography Open Database) файлове.

Според формата и типа на активната фаза, както и в зависимост от типа на подложката, изучаваните от доц. Карашанова катализатори могат условно да се разделят в две групи – (i) нанесени метални катализатори и (ii) метални оксиди върху порьозни подложки. При нанесените метални катализатори активната фаза е метал под формата на наноразмерни частици, които са фино диспергирани върху повърхността на подложката.

Следва кратка справка за основните приноси на кандидата в предложените трудове, където приносите са във връзка с определяне на морфологията и фазовия състав на металните наночастици, както и структурата на използваната подложка.

В работата А1 се изследва каталитичен материал, в който активната фаза от благороден метал е заменена с медни наночастици, а като подложки се използва една от метастабилните фази на двуалуминиевия триоксид, а именно полиморфната фаза гама- Al_2O_3 в смес със CeO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, както и CeO_2 и дотиран с Итрий $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Получаването на подложките е осъществено по два метода – чрез импрегниране на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и чрез механохимично смесване на двете компоненти. Приносите на електронно-микроскопското

изследване са свързани с установяването на разликите във фазовия състав и структурата на подложките, получени по двата метода, с което се обяснява и различното им поведение в каталитичната реакция. Показано е, че механохимичното смесване спомага за съществуването на фазите CeO_2 и Y_2O_3 и води до по-добра каталитична активност в сравнение с метода на импрегниране.

В работата A2 активните фази на катализаторите са оксиди на Co, Mn и техни смеси в различни съотношения, подложката е макро/мезопорьозен силициев диоксид (MMS), като катализаторите са тествани при окисление на CO и n-hexane. Получена е информация за структурата на подложката, фазовия състав на активните компоненти и разпределението им по повърхността на подложката за съотношение на металите 1:1 и 2:1 в полза на кобалта. Установена е структурата на собствените и смесените оксиди на металите, изследвано е и разпределението на металните фази върху порьозната подложка. Показано е, че каталитичната активност в реакциите на пълно окисление на CO и n-hexane е най-висока за чистия кобалтов катализатор и най-слаба за този само с манган.

В работа A3 активните компоненти на катализаторите са Кобалт-Цинк ферити, а подложката е порьозна модифицирана въглеродна пяна, върху която чрез мокро импрегниране са синтезирани феритните наночастици от соли на трите метала (Co, Zn, Fe). В изследването е интересно да се отбележи водещата роля на трансмисионната електронната дифракция и микроскопия и допълването ѝ с резултатите от Мьосбауеровата спектроскопия. Определен е фазовия състав на катализатора - хематит, магнетит и кубични шпинелни ферити на кобалта и цинка. Катализаторът е изследван в реакция на разлагане на метанол до получаването на т. нар. сингаз (H_2). Показано е, че най-висока степен на конверсия на метанола – над 90% се постига при $670 - 690^\circ\text{C}$ с чист кобалтов ферит, както и при ниско съдържание на Zn (Co:Zn=8:2) в смесения феритен материал, където обаче каталитичната активност намалява поради отделяне на по-малко активни каталитични фази.

В публикация A4 е представено изследване на нанесени метални катализатори, в които за активна фаза са използвани наноразмерни метали: Ni, Ru и Pt, по единично и в комбинация от два метала: Ni-Pt и Ru-Pt, върху порьозна подложка от зеолит. В структурно отношение зеолита е идентифициран като заолит тип „бета“, с тетрагонална кристална решетка. Установени са размерите на металните частици и местата им на „разположение“ - по повърхността на зеолитните агрегати. Каталитичните материали са приложени в каталитична реакция за получаване на фенол.

Катализаторът в статия A5 е златен катализатор, но под формата на наночастици, за които ТЕМ изследването показва размери от порядъка на 3 - 4 нм и наличие на кубично злато. За подложка са използвани три състава: а) комбинация от Co_3O_4 и CeO_2 , б) същата смес с добавен калий и в) четворна оксидно-хидроксидна смес от Co_3O_4 , CeO_2 и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (последният смес от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-AlOOH}$). За подложка а) - с електронна дифракция е показано наличието на нестехиометрична фаза на цериевия оксид: $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$, за която се предполага, че се образува като междинна стъпка при редукцията на $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$. Установено е наличието на златни наночастици именно върху тази фаза. За подложка в) - важни данни са получени за взаимодействието на активната фаза и подложката. Доказано е отлагането на златни наночастици както върху алуминиевия оксид, където те се залавят на повърхността, благодарение на хидроксилни групи, така и в непосредствена близост с алуминиевия оксихидроксид, което е установено за първи път в научната литература. Изследваните катализатори са приложени в реакция за пълното окисление на формалдехид до въглероден диоксид и вода.

В публикация A6 се изследват смесени манган-цериеви (Mn-Ce) оксиди, синтезирани директно върху мезопорьозен аморфен силициев диоксид - този каталитичен материал, е

насочен към замърсители на въздуха и по-специално летливи органични съединения. Потвърдена е хексагоналната подредба на мезопорите, както и факта, че тази структура се запазва, както след отлагането на активната фаза при висока температура, така и след участието на катализатора в реакцията, за която е предложен. Демонстрирано е разпределението на активните компоненти върху носителя и фазовия състав на материала при използвани различни съотношения на прекурсорите на двата метала.

По отношение на графеновите и тънкослойни материали, приносите на кандидата са свързани с (пробо)подготовката на пробите, ТЕМ наблюдението с прилагане на съответните режими и техники, анализа и интерпретирането на получените данни.

Изследвано е отлагане на двуслоен графен върху медно фолио като подложка по метода на химично отлагане от парна фаза. Използвани са ламинарен или турбулентен поток на газовете. Предоставени са еднозначни доказателства за успешното отлагане на двуслоен графен.

Изследвани са въглеродни тънки слоеве, получени по метода на лазерната аблация - отлагане на въглеродни слоеве чрез аблиране на микрокристален графит върху различни подложки. Със ТЕМ са изследвани четири от слоевете, всички отложени върху оксидиран Si, като са използвани бяха два различни режима на аблация - с една и съща дължина на вълната от 355 nm, но с различна генерация - непрекъсната и импулсна. В тези изследвания следва да се отбележи тежката пробоподготовка, особено поради необходимостта от отстраняване на подложката.

Проведени са електронно микроскопски изследвания на графитова мишена, подложена на импулсна лазерна аблация във вода. В резултат от облъчването с 1064 nm, в суспензията се образуват частици в голям диапазон от размери - от няколко нанометра до десетки микрони.

С цел получаване в суспензиите на частици от все по-малко на брой графитови равнини, дори еднослоен графен, освен настройката на параметрите на лазерното лъчение, е направен обширен експеримент с използване на различни по качество и вид изходни графитови материали.

Изследвана е морфологията и фазовия състав на получени тънки слоеве от титанов оксид (по метода на магнетронно разпрашване), дотиран с голямо количество въглерод (до 3 ат. %). Регистрирана е морфологията на слоевете, показваща типична за поликристални образци зърниста структура. Приложената електронна дифракция и режим на високо разделяне установяват наличие на 3 кристални фази на TiO_2 : анатаз и рутил, които са с тетрагонална структура и орторомбичен брукит.

По отношение на металните и композитни наночастици, получени чрез импулсна лазерна аблация, са изследвани такива от единични метали, до техни комбинации, а също и в комбинации с оксидни съединения. По отношение на средите, в които се извършва синтеза има голямо разнообразие - от двойно дестилирана вода и етанол до вакуум или въздух. Получена е ценна информация за морфологията на наночастиците при различни плътности на енергията на аблация за различни дължини на вълната на лазера. Сравнена е морфологията на частиците, тяхната форма и големина - среден размер и разпределение на частиците по размер, добива им, а също и фазовия им състав. Показана е възможността за

използване на една или друга дължина на вълната на лазерното лъчение, в зависимост от целта за приложение на получените наночастици. Впечатление правят изследванията по синтез и последващо въздействие с лазерни импулси на средния размер и разпределението на сребърни (нано)частици по размер във воден колоид, с цел приленение в офталмологията като част от препарат за третиране на вътреочни инфекции. Синтезираният колоид е биосъвместим и чист от химически замърсявания, има размери на частиците в интервала до 10 nm (използван е двуфазов процес), за да преминава вътреочните бариери и проявява доказано антибактериално действие. Резултатите са защитени и с патент.

V. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература.

По представените за участие в конкурса статии са получени 84 цитата, а общо за периода 2011-2022 г., цитатите върху работи с участието на кандидата са 518. Всичко това показва изключително добра „видимост“ на научните публикации, както и факта, че кандидата работи в много перспективни области използвайки успешно метода на трансмисионната електронна микроскопия и електронна дифракция.

VI. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

Като цяло нямам критични бележки. Използвам случая за препоръка към кандидата и по принцип към всички, които се занимават в полето на микроскопията (особено електронната) – все по-успешното развитие на метода и навлизането на все по-нови техники (вкл. машинно обучение, невронни мрежи, та дори и изкуствен интелект) изискват непрекъснато (себе)усъвършенстване и придобиване / обмен на знания на глобално световно ниво.

VII. Лични впечатления на рецензента за кандидата.

Доц. Карашанова е безспорен специалист в провеждането на научни изследвания с трансмисионна електронна микроскопия. Същевременно с това притежава и заострено научно любопитство, което е една от необходимите предпоставки за успешна научна работа. Доц. Карашанова притежава и може би едно от най-необходимите качества за успешен микроскопист – липсата на припряност, умението за последователна и обмислена, целенасочена дейност, съчетана с необходимата доза търпение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представените от кандидата материали по конкурса показват, че доц. д-р Даниела Карашанова отговаря на изискванията за заемане на академичната длъжност „професор“ съгласно ЗРАСРБ и специфичните за ИОМТ, БАН изисквания.

Въз основа на всичко до тук, давам своето категорично положително становище и убедено препоръчвам на членовете на Научното жури да присъдят на доц. д-р Даниела Карашанова академичната длъжност „професор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „физикохимия“.

Дата: 30/01/2023

Рецензент:

Проф. д-р Богдан Рангелов