

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за доцент
специалност 4.2. Химически науки (химична кинетика и катализ)
към Институт по обща и неорганична химия към Българска академия на науките
(ИОНХ-БАН)
обявен в ДВ, бр. 36 от 03.05.2019 г.

Кандидат: **гл. ас. д-р Никола Людмилов Дренчев** (ИОНХ-БАН)

Член на научно жури: проф. д-р Радостина Константинова Стоянова (ИОНХ-БАН)

А. Кратка биографична справка

Д-р Никола Дренчев е единствен кандидат в обявения от ИОНХ-БАН конкурс за доцент по Химически науки (химична кинетика и катализ). Той е възпитаник на Факултета по химия и фармация на Софийски Университет, където през 2004 г. се дипломира със степен „магистър“, а през 2009 г. защитава докторска дисертация в областта на химия на твърдото тяло. От 2008 г. е назначен в ИОНХ-БАН като химик, а от 2009 г. – заема длъжността „главен асистент“. Това е периода на преориентиране на научните изследвания на д-р Дренчев от сплави за съхранение на водород към инфрачервена спектроскопия на молекули сонди за изследване на твърди повърхности. Важен етап за утвърждаване на д-р Дренчев в новата научна тематика е назначението му в Университета в Пардубице (Чехия) между 2012 и 2013 г. като старши изследовател. Придобитите нови знания д-р Дренчев успешно прилага и развива в Лабораторията по реактивност на твърди повърхности към ИОНХ. Тази справка показва еднозначно, че кандидатурата на д-р Дренчев съответства изцяло на изискванията на обявения в ИОНХ конкурс за доцент по Химически науки (химична кинетика и катализ).

Б. Справка за изпълнение на минималните критерии на БАН

В конкурса за доцент по химична кинетика и катализ д-р Дренчев участва с хабилитационен труд, основаващ се на 5 научни труда, посветени на ИЧ спектроскопско охарактеризиране с молекули сонди и техните изотопни аналози на валентното и координационно състояние на метални катиони в зеолити, оксидни катализатори и метал-органични структури. От тях четири (т.е. 80 %) са отпечатани в международни списания, попадащи в първите 25 % в областта химия на материалите като Applied Catalysis B:

Environmental (импакт фактор, IF=14.229); Journal of Physical Chemistry C (IF=4.309) и Physical Chemistry Chemical Physics (IF=3.567). Наред с тях, д-р Дренчев представя 13 научни публикации, в които се акцентира върху приложението на ИЧ спектроскопията за изясняване на природата на различни видове адсорционни и повърхностни центрове и за анализ на повърхностната киселинност. Характерно за тях е, че 12 труда (т.е. 92 %) са публикувани в международни списания от първите 25 % в съответните области. Освен споменатите по-горе списания е необходимо да се отбележат и списанията като Industrial & Engineering Chemistry Research (IF=3.375), RSC Advances (IF=3.049), Chemical Communications (IF=6.164), Topics in Catalysis (IF=2.226) и Microporous and Mesoporous Materials (IF=4.182). Върху научните публикации на д-р Дренчев, публикувани между 2010 и 2019 година, са забелязани до сега 136 независими цитата. Част от резултатите от изследванията д-р Дренчев е изнесъл като два устни доклада на международни срещи по проект и четири - на семинари у нас, както и е представил 5 постерни съобщения на международни форуми и 3 – на национални форуми с международно участие. Активната научно-изследователска дейност на д-р Дренчев е възможна благодарение на участието му в 9 договора финансирани от български източници и 2 научни проекта, финансирани от Университета в Пардубице и Европейската комисия по програма FP7-ENERGY. Общият индекс по Хирш (H-фактор) на цялостната научна продукция на д-р Дренчев е 7.

Анализът на направената справка разкрива, че научната продукция на д-р Дренчев е по темата на конкурса и надхвърля значително минималните национални изисквания за заемане на академичната длъжност „доцент“ в област „Природни науки, математика и информатика“, направление Химически науки, посочени в Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за приложението му и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН.

В. Обща характеристика на научно-изследователската дейност на кандидата

В1. Основни научни приноси, представени в хабилитационния труд

Спектроскопското изследване на повърхността на материалите представлява централна тема в областта на съвременния катализ. В наши дни се използват различни физикохимични методи на анализ, но поради комплексния характер на материалите изучаването на явленията на повърхността все още остава научно предизвикателство. В

тази съвременна област на химическите науки могат да се причислят изследванията на д-р Дренчев, а именно методично развитие на ИЧ спектроскопията за анализ на повърхността на нанесени оксидни катализатори и метал-органични структури. Научните приноси могат да се обособят в две групи: а) използване на CO и NO и техни изотопни смеси като молекули сонди за идентифициране на валентното и координационно състояние на повърхностни метални катиони; в) нови данни за описание на повърхностната киселинност на многокомпонентни системи. В този ред ще бъдат описани по-подробно приносите от изследванията на кандидата.

Координационно състоянието на медни йони в метал-органичната структура "Basolite C300" е детайлно изследвано чрез използване на CO и изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ като молекули сонди. Показано е, че адсорбционната способност на метал-органичната структура към CO се определя както от наличните медни йони, така и от органичния лиганд. Благодарение на експериментите с изотопната смес е установено, че медните йони са в различни състояния и само някои от тях са способни да координират повече от една молекула CO.

Този подход на изследване е доразвит при изучаване на състоянието на медни йони в зеолити Cu-ZSM-5. При това е използвана не стандартната смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ обогатена на ^{13}C , а такава $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ + $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ обогатена с изотопите на ^{13}C и ^{18}O . Това позволява да се постигне по-добро разграничаване на съответните ИЧ ивици. Този подход дава възможност с достатъчна достоверност да се идентифицират поликарбонилни комплекси с участието на медните йони. Установени са два типа дикарбонили за Cu^+ йони в Cu-ZSM-5: единият е добре познатия дикарбонил с характеристични ивици при 2178 cm^{-1} и при 2151 cm^{-1} , а другият е нов тип дикарбонил със съответните ивици при 2183 cm^{-1} и около 2150 cm^{-1} . Една част от медните дикарбонили може да се превърне в трикарбонилни комплекси, идентифицирани с ивиците при 2191 и 2166 cm^{-1} .

Изследванията са разширени към медни и никелови йони в метал-органичната структура от серията CPO-27-Ni. Характерно за тези структури е, че медните йони проявяват ниска киселинност и взаимодействат слабо с CO, като енталпията на адсорбция е около -20 kJ/mol . Адсорбцията на CO показва още, че част от медните йони се стабилизират като Cu^+ в дефектни места на органичната структура. В съгласие с CO молекулата, NO молекулата също се адсорбира слабо върху Cu^{2+} йони и енталпията на адсорбция е около -14.5 kJ/mol . Проведени са *in situ* ИЧ изследвания на H_2 и CO,

адсорбирани върху предварително дехидратиран и хидратиран СРО-27-Ni. Показано е, че в метал-органичните структури има еквивалентни никелови места, които взаимодействат с СО с образуване на карбонили стабилизирани с участие на обратни π -връзки. При това, СО молекулите изместват водните молекули от Ni^{2+} центрове и образуват карбонили. В този смисъл, структурата на СРО-27 е рядък пример за предоставяне на такива места за Ni^{2+} йони, където СО е в състояние да замести предварително адсорбирана вода.

Резултатите от тези моделни изследвания служат като основа за изучаване на повърхността на реални катализатори за обезвреждане на NO_x и СО, а именно нанесени медно-цериеви катализатори върху носител $\gamma-Al_2O_3$: Mn/Al_2O_3 , Ce/Al_2O_3 и $MnCe/Al_2O_3$. С помощта на ИЧ спектроскопия на СО и NO е демонстрирано, че нанасянето на активна фаза води до частично изчерпване на ОН групите и до блокиране на част от Al^{3+} на носителя. Установено е, че мангановите йони се диспергират най-добре при биметалните катализатори $MnCe/Al_2O_3$ – свойство, определящо тяхната по-добра активност в сравнение с еднометалните катализатори в реакцията на каталитично разлагане на NO, окисление на СО и взаимодействие между СО и NO. Взаимодействието на катализаторите с СО води до образуването на карбонати и хидрогенкарбонати, чието количество нараства с температурата на взаимодействие в реда $Al_2O_3 < Ce/Al_2O_3 < Mn/Al_2O_3 \ll MnCe/Al_2O_3$. При взаимодействието на катализаторите с NO се формират манганови нитрозили, чието количество е по-голямо за биметалните $MnCe/Al_2O_3$ в сравнение с еднометалния Mn/Al_2O_3 . Реакцията между СО и NO протича на повърхността с образуването на изоцианати, (хидроген)карбонати, нитрозили, нитрити и нитрати, като съотношението между тях зависи от реакционната температура и вида на катализатора. Изведените корелации са от значение за разработването на катализатори за обезвреждане на NO_x и СО.

В заключение представените от д-р Дренчев изследвания допринасят, от една страна, за обогатяване на знанията в областта на химията на твърди повърхности, а от друга – дават тласък за методичното развитие на ИЧ спектроскопията за анализ на повърхността на моделни адсорбенти и реални катализатори.

V2. Научни приноси, представени в трудове извън хабилитационния труд

В основата на тези изследвания е оригиналното приложение на ИЧ спектроскопията на изотопно белязани молекули, както и изотопен обмен, за изучаване на повърхността на катализатори и адсорбенти на основата на зеолити, оксиди и метал-органични структури. Информацията от проведените изследвания е необходима за да вникне в природата на металните центрове и тяхната структура, както и в механизма на различни типове повърхностни реакции. Този тип изследвания са демонстрирани най-ярко при зеолити обменени с железни, медни и ванадиеви йони. Показано е, че Fe^{2+} центрове образуват два вида монокарбонили след адсорбция на CO , докато полинитрозили със състав $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})_x$ ($x > 2$) се формират при адсорбция на NO . В присъствие на NO дори при ниска температура се извършва лесна редукция на $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$ до Fe^{2+} . Медните йони от частично хидратиран зеолит адсорбират $^{15}\text{N}_2$, при което се образува смесен комплекс от вида $\text{Cu}^+(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})$. Това е нов комплекс, който не е бил идентифициран преди изследванията на кандидата. Детайлните ИЧ проучвания спомагат да се опише механизма на серия от реакции на медните йони с CO , NO и N_2 . При катализатори за окислително дехидрогениране на пропан от типа V-MCM-36 и V-MCM-22 е показано, че значителна част от ванадия е в ниско окислително състояние (най-вероятно 4+), като това състояние се запазва в силно окислителна среда.

Идентифицирането на адсорбционни центрове и определяне на геометрията на образуваните комплекси е показано при изследване на адсорбцията на CH_4 и $^{15}\text{N}_2$ върху зеолити и оксиди, включващи H-ZSM-5, SiO_2 и HY . Установено е, че CH_4 се свързва едновременно с кислороден и водороден атом от силанолните групи (Si-OH). При взаимодействие на метана с киселите Si-OH-Al групи, той се свързва основно с водородните атоми. Показано е, че адсорбцията на CO_2 и $^{13}\text{CO}_2$ върху MIL-53(Al) и NH2-MIL-53(Al) се извършва чрез образуване на CO_2 димери, където C-атом от едната молекула си взаимодейства с един O-атом от другата молекула, а вторият кислороден атом от същата молекула е H-свързан с хидроксилна група. Образуването на димери е съпроводено с преход в структурата от конфигурация с широки пори към конфигурация с тесни пори.

Изследвани са още смесени метални катализатори на основата на платина ($\text{Pt/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Ce-Zr/Al}_2\text{O}_3$), предназначени за обезвреждане на азотни оксиди. Формата на адсорбираните NO_x групи е идентифицирана чрез ИЧ

спектроскопия на NO и ко-адсорбция на NO и O₂. При адсорбция на NO върху редуцирани с водород катализатори е установено наличие на Pt⁰-NO и Pt^{δ+}-NO комплекси, както и образуване на повърхностни нитрити и нитрати, чието количество нараства в реда Pt/Zr/Al < Pt/Ce-Zr/Al < Pt/Ce/Al. При системата Pt/Ce-Zr/Al се наблюдава най-висока концентрация на Pt⁰-NO комплекси, дължаща се на високата дисперсност на паладиевите частици.

Тези изследвания са проведени в колектив с учени от ИОНХ-БАН, Университета в Пардубице, Техническият университет в Айдховен и Делфт и Университета Билкент. Ролята на д-р Дренчев се състои в планиране на изпълнението на изследванията и до интерпретиране на получените резултатите.

Г. Заключение

Отличителна черта на научно-изследователската дейност на гл. ас. д-р Никола Дренчев е методичното развитие на ИЧ спектроскопия на молекули сонди и на изотопно белязани молекули за идентифициране на валентното и координационно състояние на метални йони на повърхността, за определяне на структурата на повърхностни центрове и за изучаване на механизма на различни типове повърхостни реакции. Проведените изследвания представят нови данни за образуването и стабилизирането на неизвестни до сега повърхостни координационни съединения. Те също така могат да дадат нови насоки при изследване на повърхността на многокомпонентни системи. Научната продукция на д-р Дренчев надхвърля значително минималните национални изисквания за заемане на академичната длъжност „доцент“ в област „Природни науки, математика и информатика“, направление Химически науки, посочени в ЗРАСРБ и в частност в правилниците на ИОНХ-БАН. Всичко това ми дава основание да предложа най-убедено на Научното жури да присъди на гл. ас. д-р Никола Дренчев академичната длъжност „доцент“ по химична кинетика и катализ.

27.08.2019 г.

Радостина Стоянова