

# РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН

относно материалите, представени от гл. ас. д-р Никола Людмилов Дренчев за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент” в Института по обща и неорганична химия-БАН, професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Химична кинетика и катализ”, обявен в „Държавен вестник” бр. 36 от 03.05. 2019 г. за нуждите на лаборатория „Реактивност на твърди повърхности”.

## 1. Общо представяне на материалите на кандидата.

Гл. ас. д-р Никола Людмилов Дренчев е единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент”. Представеният от кандидата комплект материали е в съответствие с член 24 от ЗРАСРБ, член 27(1) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИОНХ-БАН.

За участие в конкурса д-р Дренчев е представил необходимите документи: автобиография, дипломи за завършено висше образование и за образователна и научната степен „доктор”, справка по показател 4 -Хабилитационен труд от „група В”, по показател 7-Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), извън хабилитационния труд), списъци на научни трудове, цитирания, копия от научните трудове, списък на участия в национални и международни конференции и конгреси, списък с участията в международни и национални проекти.

## 2. Биографични данни на кандидата.

Д-р Дренчев е завършил висшето си образование през 2004 г. в СУ. “Св. Климент Охридски”, Химически факултет, а в периода 02.2005–02.2008 г. е редовен докторант в същият факултет. През 2008 год. Никола Дренчев защитава дисертационен труд на тема „Синтез и водород-сорбционни свойства на сплави на основата на Mg<sub>2</sub>Ni”. След защитата на дисертацията е назначен като химик в ИОНХ-БАН за период от една година, след което от декември 2009 г. до момента е главен асистент.

В периода 2012-2013, за 18 месеца, д-р Дренчев е Старши изследовател (Senior researcher) в University of Pardubice, Чехия

## 3. Научна продукция

Д-р Дренчев е съавтор общо на 29 публикации, от които 26 в международни издания. Основната част от публикациите са в най-реномираните списания в областта на материалознанието и катализа, като Journal of Physical Chemistry C, Phys. Chem. Chem. Phys, RSC Advances, Appl. Catal. B: Environmental, Curr. Phys. Chem, J. Mol. Catal. A, J. Alloys Compd, J. Appl. Electrochem.

Публикациите, участващи в конкурса, са разделени в две групи, покриващи показатели В и Г, съгласно Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности. В първата група, показател В - „Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (WoS или Scopus)“, са представени 5 публикации (четири от тях попадат в Q1 и една в Q2), като общият брой точки е 120 т., при необходим минимум от 100 т. При всички представени публикации по този критерий, Д-р Дренчев е първи автор.

Във втората група са представени 13 публикации (12- Q1 и 1-Q2), покриващи показател Г, с общо 320 точки при необходими 220 точки. В групата показатели Д, изискванията също са надвишени значително - необходими 60 т., кандидатът има 106 т. Всички цитирания са в престижни международни списания, което е в подкрепа на значимостта и актуалността на научните разработки на д-р Дренчев.

Д-р Дренчев е участник в работните колективи на 2 международни и 9 национални проекта. Един от международните договори е по 7<sup>ма</sup> Рамкова Програма на ЕС. Националните проекти, в които е участвал и участва д-р Дренчев, също са със сериозно за България финансиране. Това показва, че д-р Дренчев се отнася много отговорно към поставените задачи, което го прави желан участник в работните колективи.

Популяризирането на научните резултати е осъществено посредством участия с устни и постерни доклади в редица национални и международни научни форуми и е както следва: доклади на международен форум- 2 бр., доклади на международни срещи по проекти-5 бр., доклади на семинари у нас-5 бр., постери на международни форуми-6 бр., постери на национални форуми-7 бр.

## **4. Научни приноси**

### **4.1. Хабилизационен труд**

Хабилизационният труд озаглавен „ИЧ спектроскопско охарактеризиране на валентно и координационно състояние на метални катиони в зеолити, оксидни катализатори и метал- органични структури с молекули сонди и техните изотопни аналози“, е изграден върху 5 статии, като четири от тях са категоризирани в квантила Q1 и една в Q2.

Както е известно, инфрачервената спектроскопия е мощен и широко използван метод за изследване на повърхностни явления. Съществените предимства на метода са, че с него могат да се проследят и най-малките изменения във взаимодействието адсорбент-адсорбат, а също така да се работи в експериментални условия близки до тези на реалния катализ. Посредством използването на т. нар. молекули сонди, които реагират с повърхността и спектралните им характеристики са резултат от адсорбцията, може да се получи директна информация относно типа, свойствата, концентрацията и т. н. на активните места. Най-широко използваните молекули сонди са CO и NO.

Изследванията, представени в хабилизационният труд могат да се категоризират в следните направления:

**Охарактеризиране на метал-органични структури посредством молекулите сонди (работа 1, 4, 5).**

**Охарактеризиране на валентно и координационно състояние на метални катиони в зеолити и оксидни катализатори (работа 2 и 3).**

В първото направление са представени изследвания относно валентното и координационно състояние на медните йони в метал-органичната структура “Basolite C300” (copper benzene-1,3,5-tricarboxylate - HKUST-1), разгледано е взаимодействието на H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, CO и NO с метал-органичните структури CPO-27-Ni и CPO-27-Cu.

Основните приноси на кандидата могат да се систематизират както следва:

Опровергано е съществуващото в литературата твърдение, че двете ИЧ ивици при 2192 и 2148 cm<sup>-1</sup>, които се появяват след адсорбцията на CO на Basolite C300, се дължат на симетричните и антисиметрични трептения в дикарбонили. Доказано е, че те са резултат от трептения в отделни по вид монокарбонили.

Когато адсорбцията на CO е проведена при ниска температура, част от адсорбирания CO, се свързва директно с метал-органичната структура, водейки до появата на ивици при 2141, 2128 и 2123 cm<sup>-1</sup> и вероятно ивица при 2148 cm<sup>-1</sup>.

Активирането на Basolite C300 при 473 K води до някои необратими промени и образуване на малко количество от меден оксид, вероятно под формата на наночастици. Ивицата при  $2125\text{ cm}^{-1}$ , която продължава да се наблюдава в спектъра и след вакуумиране, се свързва именно с  $\text{Cu}^+$  йони от тези малки  $\text{CuO}$  частици.

За първи път е установено, че молекулите  $\text{CO}$  изместват водните молекули от  $\text{Ni}^{2+}$  центровете в метал-органичните структури CPO-27-Ni, образувайки карбонили.

Формираните  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{CO}$  комплекси при адсорбция на  $\text{CO}$  се характеризират с основна ивица при  $2153\text{ cm}^{-1}$ . Тя показва голяма чувствителност към адсорбцията на  $\text{CO}$  върху съседни  $\text{Cu}^{2+}$  йони, най-вероятно поради пряко взаимодействие между адсорбираните  $\text{CO}$  молекули от един и същ канал. Друг ефект даващ принос в отместването на ивицата с промяната на покритието, това са малки електронни ефекти върви по веригите  $-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$ .

Установено е образуването на по-нестабилни карбонили от типа  $\text{Cu}^+$ - $\text{CO}$ , при които молекулата  $\text{CO}$  е свързана към катиона с кислородният край.

С помощта на изотопни смеси  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  с различно молно съотношение, са разграничат два типа поликарбонилни структури: (i) добре известните дикарбонили с  $\nu_s$  при  $2178\text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_{as}$  при  $2151\text{ cm}^{-1}$  и (ii) дикарбонили с  $\nu_s$  при  $2183\text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_{as}$  около  $2150\text{ cm}^{-1}$ . Последните са с ниска концентрация.

Посредством изследвания с ИЧ спектроскопия е установено, че по време на отлагането на активна фаза от манган, церий и  $\text{Mn-Ce}$  върху  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тя реагира с  $\text{OH}$  групите, което води до частично им изчерпване. Част от на  $\text{Al}^{3+}$  люисови киселинни центрове също са блокирани. Взаимодействието на всички образци с  $\text{CO}$  води до образуване на карбонати и хидрокарбонати, като количеството им се увеличава с температурата в следната последователност  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Еднозначно е доказано, че степента на окисление на мангана в нитрозилните комплекси, образувани при адсорбция на  $\text{NO}$  върху  $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  е +2. Ивиците, приписани на  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{NO}$  комплекси са по-интензивни при  $\text{MnCe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образците, което съответства на по-високата дисперсност на мангана в този катализатори и по-ниското му средно окислително състояние. Фактът, че  $\text{NO}$  образува нитрозили с мангановите катиони, но не с тези на алуминий и церий, показва че тази молекула е добра сонда за селективно откриване на повърхностни манганови частици.

#### **4.2. Други публикации**

В тази част са представени публикации, отнасящи се към показател 7 (Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), извън хабилитационния труд). Общият брой точки е 320 т. (при необходими 220 т.). Забелязани са общо 74 цитата на тези трудове.

Тук могат да се разграничат четири основни направления, като основните приноси, според мен, са изложени последователно по-долу.

#### **1. Охарактеризиране посредством ИЧ спектроскопия на повърхностни координационно ненаситени катиони в зеолитни и оксидни катализатори;**

При желязо модифицирани зеолити тип ZSM-5 (Fe-ZSM-5), посредством адсорбция на  $\text{CO}$  са установени два вида  $\text{Fe}^{2+}$  центрове, които образуват монокарбонили, характеризиращи се с ивици при различни честоти. Само единият вид центрове образува дикарбонили в присъствие на  $\text{CO}$  в газова фаза. Предположено е образуването на тетранитрозили при адсорбция на  $\text{NO}$  върху  $\text{Fe}^{2+}$  центрове, за разлика от други изследвания, в които сведенията са за тринитрозили.

Изследванията върху състоянието на повърхностни координационно ненаситени ванадиеви катиони в модифицирани с V молекулни сита SBA-15, MCM-36 и MCM-22, показват че  $\text{V}^{3+}$  и  $\text{V}^{4+}$  съществуват едновременно след редукция на V-SBA-15, като

образуването на динитрозили е характерно и за двете степени на окисление на ванадия. Освен характерните динитрозили на  $V^{3+}$  са наблюдавани и мононитрозили които преди това не са регистрирани при подобни образци. При V-MCM-36 и V-MCM-22, ванадият, най-вероятно е  $V^{4+}$  и е включен в решетката.

За първи път е установено образуването на смесен комплекс  $Cu^+(N_2)(H_2O)$ , след адсорбция на  $^{15}N_2$  и смес от  $^{14}N_2+^{15}N_2$  (1:1) върху редуциран с CO Cu-ZSM-5. Установено е, че адсорбцията на NO върху образец с предварително адсорбирана CO води до протичането на следната реакция:  $2Cu^+-CO+2NO=Cu^+(CO)_2+Cu^+(NO)_2$ . При адсорбция на  $N_2$  върху образец, съдържаща мононитрозили на  $Cu^+$ , протича реакцията:  $2Cu^+-NO + N_2 = Cu^+(NO)_2+Cu^+-N_2$ .

## ***2. Установяване природата на адсорбционните центрове и геометрията на образуваните комплекси при zeолити, оксиди и метал-органични структури;***

Определена е природата на адсорбционните центрове и геометрията на образуваните комплекси при адсорбция на  $CH_4$  върху адсорбенти с различна киселинност. При адсорбция върху  $SiO_2$ , метанът се свързва едновременно с кислороден и водороден атом от силанолните групи (Si-OH). При взаимодействие на метана с кисели Si-OH-Al групи, той се свързва основно с водородните атоми. С нарастване на налягането на метана в системата, втора молекула метан се свързва към същия водороден атом от Si-OH-Al групи.

При изследвана на адсорбцията на  $CO_2$  върху метал-органична структура MIL-53(Al) е установена образуването на  $CO_2$  димери структури при високи покрития (C-атом от едната молекула си взаимодейства с един O-атом от другата молекула). За първи път спектроскопски е доказан преход от конфигурация с широки пори към конфигурация с тесни пори, като този преход е съпроводен с образуването на димери. При изследване на взаимодействието на  $CO_2$  с MIL-53(Al) и  $NH_2$ -MIL-53(Al) при различни налягания и температури е установено, че при високи покрития, молекулите  $CO_2$  започват да полимеризират още преди да се свържат с всички OH групи. Образуването на тези полимерни структури засяга част от образуваните вече димери. При  $NH_2$ -MIL-53(Al) не бе наблюдавано образуване на полимерни  $CO_2$  структури поради по-стабилната структура с тесни пори.

## ***3. Определяне на повърхностна киселинност на OH групи посредством ИЧ спектроскопия.***

За първи път е определена киселинността на амониевият йон в zeолити посредством адсорбция на CO.

Изследвана е и киселинността на метал-органичните структури MIL-53(Al) и  $NH_2$ - MIL-53(Al). В областта на трептене на OH групите са наблюдавани три ивици (при 3721, 3711 и 3683  $cm^{-1}$ ). Те обаче не са резултат от три различни типа хидроксилни групи, а от един структурен вид, но поради участието им във водородни връзки с центрове от решетката на метал-органичната структура се наблюдава феноменът от 3 ивици. Предложена е методика за определяне на действителната честота на трептене на OH-групите (когато не са водородно свързани с базични центрове от решетката на метал-органичната структура).

Определена е действителната честота на трептене на  $\mu_3$ -OH групите за метал-органичните структури UIO-66 и UIO-66- $NH_2$ . Двата типа структури се дехидроксилират обратимо, като с намалявана на покритието от OH групи, киселинността се увеличава. Двете структури UIO-66 и UIO-66- $NH_2$  демонстрират близка киселинност.

## ***4. Приложение на OH→OD изотопен обмен и изотопно белязани молекули за изучаване на повърхностни OH групи и съединения***

За пръв път факторът на изотопно отместване е предложен като критерии за определяне на участието на ОН групите във водородна връзка. Намерената емпирична формула, свързваща честотите на ОН и ОD трептенията, позволява изключително точно пресмятане на честотата на трептене на ОН групите след деутериране. Установени са причините, поради които теоретично определените фактори на изотопно отместване  $i_{\text{OH} \rightarrow \text{OD}} = \nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$  се различават от експерименталните. При изолирани ОН/ОD групи отклоненията от теорията се дължат главно на нехармоничност на трептенията, докато при образуване на Н/D-връзка (между самите ОН/ОD групи или с различни адсорбати) решаваща роля играе киселинността на групите.

### **Заклучение**

Научните изследвания на **гл. ас. д-р Никола Людмилов Дренчев** изцяло отговарят на тематиката на обявеният конкурс за присъждане на академична длъжност „доцент”. Публикационната дейност и цитатите върху публикуваните резултати доказват, че **гл. ас. д-р Никола Дренчев** напълно покрива и надвишава всички изисквания в Закона за развитие на академичния състав и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Институт по обща и неорганична химия, БАН. Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИОНХ, БАН да присъдят на **гл. ас. д-р Никола Людмилов Дренчев** академичната длъжност “доцент” в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ”.

София, 27.08.2019 г.

Подпис:  
/проф. д-р Силвия Тодорова/