

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за заемане на академичната длъжност професор

по професионално направление 4.2. Химически науки (Химична кинетика и катализ) за нуждите на лаборатория „Реактивност на твърди повърхности“ при Институт по обща и неорганична химия - БАН, обявен в ДВ бр. 36 на 03.05.2019 г.

Кандидат: доц. д-р Михаил Йорданов Михайлов

Член на научно жури: проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев, ИК – БАН

В конкурса за професор участва само един кандидат - доц. д-р Михаил Йорданов Михайлов, понастоящем на работа в лаборатория „Реактивност на твърди повърхности“ при Института по обща и неорганична химия към БАН. Кандидатът е представил изискваните от закона документи.

Михаил Михайлов е завършил Химически факултет на Софийски Университет „Св. Климент Охридски“ (настоящия Факултет по Химия и Фармация) през 1997 г. като магистър по неорганична и аналитична химия. На следващата година постъпва като докторант в Института по обща и неорганична химия след спечелване на конкурс и успешно защитава образователната и научна степен „доктор“ през ноември 2002 г. Темата на дисертацията е „Синтез и охарактеризиране на нанесени дисперсни никелови катализатори. Влияние на носителя върху свойствата на никела“ с ръководител чл. кор. проф. д-р Константин Хаджииванов. Образователната и научна степен доктор му е присъдена от ВАК през 2003 г. и през същата година д-р Михаил Михайлов печели конкурс за научен сътрудник в ИОНХ-БАН в групата на проф. Константин Хаджииванов. През 2008 г. д-р Михайлов придобива академичната длъжност „доцент“, която изпълнява и до днес. При изпълнение на докторската си дисертация, а и в работата си след това, г-н Михайлов работи под ръководството на чл.кор. проф. Константин Хаджииванов, от когото се обучава на стриктност и задълбоченост в научните изследвания и под чието ръководство израства като учен. През 2006 година кандидатът печели стипендия на престижната немска фондация „Александър фон Хумболт“ и специализира една година в Университет „Людвиг Максимилиан“, Мюнхен, Германия, в групата на проф. Х. Кньоцингер, което е от съществено значение за неговото развитие.

Научните изследвания на доц. д-р Михаил Михайлов са предимно в областта на материалознанието – изучаване на химията на активни твърди повърхности, адсорбенти и катализатори, главно с ИЧ спектроскопия и изследване на процесите, протичащи върху тях по време на каталитичния акт, използвайки иновационни експериментални техники.

Кандидатът Михаил Михайлов покрива изискванията за заемане на академична длъжност „професор“ посочени в чл.29, ал.1, т. 3,4 и 5 от Закона за развитие на академичния състав, в Правилника за неговото приложение, както и завишените критерии посочени в чл.31, ал.1, т.3, 4 и 5 от Правилника на ИОНХ – БАН. Изпълнението на различните групи показатели по точки е представено в следната таблица:

Група	Показатели	Точки	Точки за групата	Минимум точки
А	1. Дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен "доктор"	50	50	50
Б				
В	4. Хабилизационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)	125	125	100
Г	7. Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), извън хабилизационния труд	450	450	220
Д	11. Цитирания в научни издания реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)	774	774	120
Е	14. Участие в национален научен или образователен проект 15. Участие в международен научен проект 16. Ръководство на национален научен или образователен проект 18. Привлечени средства по проекти, ръководени от кандидата	90 20 40 87	237	150
Ж	21. Индекс по Хирш (H) (Scopus); H = 10 (минимум) за професор	180	180	120

Изпълнени са и всички останали изисквания на ЗРАСРБ – призната образователна и научна степен „доктор“ и присъдена академична длъжност „доцент“. Представени са дипломите, както и удостоверение за трудовия стаж, от което е видно, че е заемал академичната длъжност „доцент“ в срок по-дълъг от изисквания. Внимателният преглед на предоставените ми за рецензия материали ми дава основание

да твърдя, че няма данни за плагиатство в научните трудове на доц. Михаил Михайлов и той изпълнява условието, посочено в чл.29, ал.1, т.6 от ЗРАСРБ.

Кандидатът е представил 23 научни публикации за участие в конкурса, като 5 от тях са в рамките на хабилитационния труд, който е озаглавен „ИЧ спектроскопско изследване на адсорбционни форми на NOx и COx върху цериев диоксид: Ревизия на съществуващите представи“. Всички пет статии от хабилитационния труд са в списания, които са категоризирани в WoS и Scopus и са в групата на първия квартил Q1, което е показател за високо научно ниво. В четири от тях д-р Михайлов е първи автор, а в една от тях е втори, което е признание за основен принос в изработването на посочените работи. 18 статии са представени в група „Г“, показател 7, а именно - Научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), които са извън хабилитационния труд. Впечатляващо е, че всички от тях отново са в списания от групата Q1. Доц. Михайлов е първи автор в седем от тях. Всички публикации с които кандидатът се явява на конкурса са публикувани след неговото хабилитиране и присъждане на академична длъжност „доцент“.

Справка в Scopus показва, че кандидатът има над 1200 цитата, изключвайки всички автоцитирания. На представените за участие в конкурса работи са забелязани 387 цитата, което многократно надхвърля установените изисквания за присъждане на академичната длъжност „професор“. H-индекса на кандидата е 18, изключвайки автоцитиранията от всички съавтори. Всичко това показва широкия отзвук, който са получили работите на доц. Михайлов в световната научна литература.

Разпространението на научните резултати на доц. Михайлов е широко – те са представени на 28 конференции и симпозиуми, като на 15 от тях са изнесени доклади (някои от тях и пленарни). Кандидатът е представил списък и доказателства за участието в проекти, спечелени на конкурентен принцип – 9 с национално и 1 с международно финансиране, а отделно той е ръководител на 2 други успешно приключели проекта с Фонд „Научни изследвания“.

Хабилитационният труд доц. Михайлов се основава на пет работи и засяга актуална тема, която има пряка връзка с опазване на околната среда - изследване на адсорбционни форми на NOx и COx върху цериев диоксид. Тези изследвания са свързани с възможност за изучаване на природата и стабилността на образуваните повърхностни структури върху цериев диоксид и могат да доведат до неговото ефективно използване за улавяне на въглероден диоксид, до превръщането му в ценни химикали и горива, за DeNOx процес за почистване на отпадни газове.

Същността на хабилитационния труд е в ревизия на предишни интерпретации на ИЧ спектри на повърхностните форми, получени при адсорбция на азотни и въглеродни оксиди върху цериев диоксид. Установени са нови повърхностни съединения при адсорбция на NO върху нестехиометричен цериев оксид и са предложени нови пътища

за конверсия на NO до N₂, а именно чрез образуване на NO²⁻ или N₃⁻ като междинни частици. Изказани са логични предположения за по-нататъшната конверсия на тези междинни съединения до азот. В зависимост от морфологията на цериевия диоксид преобладава образуването на едната или другата частица (NO²⁻ или N₃⁻) и този факт дава възможност за дизайн на адсорбенти и катализатори, селективни към един от реакционните пътища. В работите, недвусмислено е показано, че структури от вида NO⁻ не се образуват.

Описани са в детайли COx адсорбционните форми върху стехиометричен, редуциран и хидроксилиран цериев диоксид. Върху окислен образец е установено образуването на водороденкарбонати, би- и тридентатни карбонати. Комбинирайки изчислителни и експериментални данни, са предложени нови отнасяния на ИЧ ивици на повърхностни водороденкарбонати и формиатни структури върху цериев оксид. Хидроксилирането промотира образуването на формиати, а редукцията, образуване на структури с близко обкръжение от Ce³⁺ катиони или такова от кислородни ваканции.

Публикациите извън хабилитационния труд обхващат изследвания върху злато-съдържащи катализатори, желязо-съдържащи зеолити и метал-органични структури.

Злато-съдържащи катализатори

При изследване на злато-съдържащи катализатори в работите на доц. Михайлов са изяснени някои аспекти от механизмите на каталитично действие на нанесени златни наночастици:

Установено е, че макар златните наночастици да проявяват инертност към O₂ при стайна температура, те лесно се окисляват от CO₂. Така, каталитичното окисление на CO върху Au⁰/La₂O₃ се характеризира с начален индукционен период, който може да бъде обяснен с генерирането на активни Au^{δ+} центрове в резултат дисоциацията на продукта CO₂ (автокаталитичен процес). Предполагано е, че ролята на окислените златни центрове е свързана с активирането на O₂.

Идентифицирани са карбонатоподобни структури, свързани с Au^{δ+} центрове върху златни кълстери, нанесени върху MgO. Установено е, че те са отговорни за дезактивирането на катализатора в реакцията на CO окисление. Разграничени са позитивния ефект на агломериране на златото и негативния такъв на акумулиране на карбонатите върху активността на катализатора.

За първи път са наблюдавани отрицателно заредени златни центрове (Au^{δ-}) образувани върху инертен носител SiO₂ и е показано, че формирането на тези центрове в атмосфера от CO се благоприятства от наличието на влага или водород. Така бе поставено под съмнение предишно схващане, че за формиране на Au^{δ-} е необходим електронен трансфер от носителя към златните частици. Основателно е предположено, че анионните центрове се компенсират с протони и се формират върху повърхността на

златните частици. Тези центровете играят важна роля в процеси, протичащи в редукционна среда като WGSR и PROX.

Желязо-съдържащи зеолити

С помощта на ИЧ молекули-сонди са определени степента на окисление, електрофилността, координационното състояние и локализацията на железни катиони намиращи се в извънрешетъчни позиции в различни зеолити.

При адсорбцията на NO върху Fe-FER, са регистрирани нитрозилни комплекси, формирани върху Fe^{2+} повърхностни центрове в различни позиции в зависимост от концентрацията на желязото. Степента на окисление е определена с помощта на Мьосбауерова спектроскопия Установено е, че основната част от Fe^{2+} катионите заемат лесно достъпните R6 позиции, намиращи се в центъра на шестчленен пръстен, който разделя две кухни на зеолита. По тази причина Fe^{2+} могат да бъдат достигнати от различни посоки и да координират две молекули CO. Здравно адсорбиращи се молекули като NO изтеглят катиона и не позволяват адсорбция на друга молекула от противоположен канал. Някои Fe^{2+} катиони (типични за образци с по-високо съдържание на Fe) лесно се окисляват от кислород до Fe^{3+} (вкл. Fe^{3+} -OH). Този резултат показва, че такива Fe^{2+}/Fe^{3+} центрове могат да играят ролята на каталитично активни окислително-редукционни центрове.

В работите е доказано, че достъпни железни йони в Fe-ZSM-5 и Fe-BEA са главно в Fe^{3+} състояние и не проявяват адсорбционни свойства. Известна част от обменените катиони се стабилизира като Fe^{2+} .

Установено е наличието на три типа железни йони в Fe-ZSM-5, локализиращи в α -, β - и γ -позиции. Йоните в α -позиции са в най-висока концентрация. Част от тези йони влизат в състава на реактивоспособни и слабо кисели Fe^{3+} -OH групи. Тези йони лесно се редуцират от NO до Fe^{2+} и образуват тетранитрозили. Последните се разглеждат като адсорбирани два димера (NO)₂. Железните йони, които заемат β - и γ -позиции са стабилизирани под формата на Fe^{2+} и не се окисляват от кислород дори при 400°C. Fe^{2+} катиони в γ -позиции образуват единствено монокарбонили. За разлика от тях, Fe^{2+} катиони в β -позиции образуват моно- и дикарбонили. И двата типа йони образуват нитрозили, поглъщащи при 1884 cm⁻¹. Това показва, че CO е по-чувствителна молекула-сонда за определяне на състоянието на Fe^{2+} йони.

Редукцията на Fe-ZSM-5 и Fe-BEA с CO води до образуване на Fe^+ катиони, които са високо координационно ненаситени и при ниска температура образуват с CO три- и тетракарбонилни комплекси. Установено е, че изотопната смес ¹²C¹⁶O-¹³C¹⁸O дава по добри възможности за определяне на поликарбонилни структури от конвенционалната ¹²C¹⁶O-¹³C¹⁶O, поради по-добро разделяне на карбонилните ивици

Метал-органични структури

Доц. Михайлов е отделил голям дял от усилията си на тази тематика, която е сравнително нова и дава възможности за приложение на MOFs както във важни за индустрията области, така и за опазване на околната среда. MOFs могат да бъдат използвани като катализатори в редица реакции. Те са подходящи материали за съхранение на водород или сепариране на CO₂. Въз основа на резултати по тази тематика са публикувани 9 статии.

В серия от работи са изучени свойствата на метал-органични структури, основно ползвайки възможностите на ИЧ спектроскопията.

Получени са данни за чистотата, хидротермалната стабилност и киселинно-основните свойства на различни порести метал-органични структури (MOFs). Тези свойства са важни за тяхното приложение. Тук принос е адаптирането на метода на водородната връзка, използван при ИЧ спектроскопско измерване на киселинността по Брьонстед, за слабо кисели хидроксилни групи в микропорите на метал-органични структури. Така е установено, че структурните хидроксилните групи в MOFs са слабо кисели, по-слабо кисели от SiOH групите на силициевия диоксид.

В друга серия от работи са изучавани Zr₆ кълъстери. Установено е, че дехидроксилирането на Zr₆ кълъстери, свързани помежду си чрез мостови бензен дикарбоксилатни линкери (структури от серията UIO-66), води до повишаване на киселинността по Брьонстед. Логично е предположено, че киселинните свойства на μ₃-хидроксилните групи са свързани със способността на целия Zr₆ кълъстер да участва в трансфер на електрони. Дехидроксилирането на Zr₆ кълъстери (UIO-66, STA-26) води до генериране на „скрити“ киселинни центрове по Люис. Тези центрове могат да взаимодействат само със сравнително по-силно основни адсорбати (ацетонитрил), които могат да предизвикат пренареждане в координационната сфера на Zr⁴⁺ центрове.

При използване на N₂ като ИЧ молекула-сонда, са наблюдавани базични O²⁻ центрове, формирани в металорганични структури, съдържащи шестядрени циркониеви кълъстери, UIO-66.

При изследване на CPO-27-Ni е установено, че координационно ненаситените Ni²⁺ центрове в проявяват необичайно висока π-донорна способност спрямо адсорбирания CO. В резултат, адсорбцията на CO става конкурентна при коадсорбция на H₂O пари. Определени са вибрационните характеристики на водород, адсорбиран в CPO-27 върху координационно ненаситени Ni²⁺ центрове и вторични абсорбционни центрове и е установено, че предварителната адсорбция на вода води до по-високи стойности на енталпията за адсорбцията на водород, поради създаване на условия за многоцентрова адсорбция.

Особено ценно е, че са идентифицирани адсорбционни центрове за CO₂ в редица MOF структури. Наблюдавани са явления като адсорбат-адсорбат взаимодействия, конкурентна адсорбция и адсорбат-индуцирани фазови преходи, като в някои случаи е

изяснен механизма на сепариране на CO_2 . Изследван е и МП-96 (алуминиев тримезат), който показва висок афинитет към CO_2 , поради наличието на Al^{3+} киселинни центрове по Люис и структурни хидроксилни групи. Молекулите CO_2 дори изместват водните лиганди на Al^{3+} центрове, което обяснява високия адсорбционен капацитет на този материал в присъствие на водни пари. И така МП-96 е подходящ като филър за композитна мембрана, която показва по-добри характеристики за CO_2/N_2 сепариране от полимерните мембрани. Установен е интересен факт, че при адсорбция в МП-53(Al) (алуминиев хидроксотерафталат) CO_2 формира симетрични димерни структури, свързани към две различни μ_2 -ОН групи, което води до свиване на порите. Този резултат дава възможност за изясняване механизма на сепариране на CO_2 с така наречените „дишащи“ метал-органични структури.

Познавам кандидата лично и впечатленията ми от него като учен и специалист са много добри.

Документите и материалите, представени от доц. д-р Михаил Йорданов Михайлов за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност ПРОФЕСОР отговарят на всички законови и институционални норми за заемане на тази академична длъжност в Института по обща и неорганична химия – БАН.

Доц. д-р Михаил Михайлов покрива и надхвърля изискванията на чл. 29, ал 1 от ЗРАСРБ и чл.31, ал.1 от „Правилника за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ – БАН“. Въз основа на гореизложеното убедено предлагам на уважаемите членове на научното жури и на членовете на Научния съвет на ИОНХ-БАН да присъдят на доц. д-р Михаил Йорданов Михайлов академичната длъжност професор в професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Химична кинетика и катализ“ за нуждите на лаборатория „Реактивност на твърди повърхности“ при Институт по обща и неорганична химия - БАН.

29 август 2019 г.

София

проф. д-р Юрий Кълвачев