

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Татяна Табакова, Институт по катализ – БАН,
член на научното жури

по конкурс за заемане на академична длъжност „професор”
в професионално направление 4.2 „Химически науки”,
научна специалност „Химична кинетика и катализ”,
обявен в ДВ бр. 36 от 03.05.2019 г.

В обявения от Института по обща и неорганична химия – БАН конкурс за заемане на академичната длъжност “професор” в лаборатория „Реактивност на твърди повърхности” участва един кандидат – доц. д-р Михаил Йорданов Михайлов. Представени са всички необходими документи, посочени в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ – БАН.

Кратки биографични данни за кандидата

Доц. Михаил Михайлов е завършил Софийския университет “Св. Кл. Охридски” през 1997 г. През същата година започва работа в Института по обща и неорганична химия – БАН като химик. След защита на дисертация на тема „Синтез и охарактеризиране на нанесени дисперсни никелови катализатори. Влияние на носителя върху свойствата на никела” през 2002 г. получава образователната и научна степен „доктор”. През 2003 г. д-р Михайлов е избран за н.с. II ст, а през 2004 г. – за н.с. I ст. Хабилютира се през 2008 г. Тази хронология на професионалното развитие и заемани длъжности доказва, че кандидатът отговаря на процедурните изисквания за заемане на академичната длъжност “професор”.

Преглед на научно-изследователската дейност на кандидата

Доц. Михайлов е съавтор на 71 научни труда. В списания с импакт фактор са публикувани 62, като 55 от тях са от най-високата категория Q1. Пет статии са в реферирани материали на престижни научни форуми, а останалите два труда са глави от книги на издателствата Royal Society of Chemistry и Nova Science Publishers. Трябва да се отбележи, че доц. Михайлов е съавтор на 45 научни труда (37 от тях категория Q1), публикувани след заемане на академичната длъжност "доцент", което е индикатор за много висока публикационна активност. За участие в настоящия конкурс са представени 23 статии в най-авторитетните международни списания в областта на катализа и изследването на материали, като *Journal of Catalysis*, *Applied Catalysis A*, *Applied Catalysis B*, *Catalysis Today*, *Journal of Materials Chemistry A*, *Chemistry of Materials*, *Chemistry – A European Journal*, *Journal of Physical Chemistry C*, *Chemical Communications* и др., като всички са от категория Q1, вкл. водещи в ранглисти. Водещата роля и значителният личен принос на доц. Михайлов в проведените изследвания и обобщаване на резултатите се потвърждава от факта, че той е първи автор на 11 и втори автор на 4 от публикациите. Доказателство за високото ниво на получените резултати е и сумарния импакт фактор = 116.676 според данните в списъка с публикации, като е отчетена стойността на IF за годината на публикуване на съответната работа. Публикуването на резултатите в тези реномирани списания напълно изключва наличието на некоректност или елементи на плагиатство в приложените за участие в конкурса материали.

Израз на научната значимост на публикуваните резултати е демонстрирания интерес от научната общност, изразяващ се в забелязаните повече от 1600 цитирания (без автоцитати) в научни издания, реферирани и индексирани в базите данни Web of Science и Scopus, и в голям брой дисертации в чужбина. Цитатите са основно от чуждестранни автори, в т.ч. от най-изявените учени в областта на катализа. Броят цитирания след хабилитирането са 1500. Публикациите, включени в конкурса са цитирани 387 пъти според кандидата, а проверка в Scopus само месец след подаване на документите показва 436 цитирания (след изключване на автоцитати на всички съавтори). Безспорни са актуалността и високото ниво на изследванията, проведени с участието на доц. Михайлов. Броят на цитатите е многократно по-висок от специфичните изисквания на ИОНХ за броя цитирания при кандидатстване за заемане на длъжността „професор“. Общият H-индекс е 18 според базата данни Scopus и също значително надвишава изискванията, посочени в Правилника за условията и реда за заемане на академични длъжности в ИОНХ. Важно е да се отбележи, че изчисленият H-индекс само с включените в конкурса 23 работи е 11.

Резултатите от научните изследвания, в които участва д-р Михайлов, са представени на 40 научни форума, в т.ч. 29 международни. Представен е списък с участие на 28 международни и национални научни форума за периода след хабилитирането му, включващ 14 устни доклади, но от справката не е ясно кои са изнесени от кандидата.

Изпълнението на национални и международни научно-изследователски проекти заема съществена част от дейността на доц. Михайлов. Той е ръководител на два проекта със значително национално финансиране от Фонд „Научни изследвания“. Под негово ръководство е изпълнен и международен проект за закупуване на ИЧ спектрометър, финансиран от фондация А. фон Хумболт. Одобренията за финансиране проекти са показател за научната компетентност, авторитет и международно признание на доц. Михайлов. Оценка на компетентността и уменията му да работи в екип е участието в изпълнение на 9 научно-изследователски проекта след 2007 г. с национално финансиране от МОН и Фонд „Научни изследвания“, както и в международен научен проект в рамките на 7^{ма} Рамкова програма.

Информация за образователната дейност на доц. Михайлов е посочена в научната автобиография. Той е съръководител на 2 докторанти и консултант на 1 докторант, но липсва по-подробен доказателствен материал.

Доц. Михайлов е ръководител на лаборатория „Реактивност на твърди повърхности“ и член на Научния съвет на ИОНХ от 2012 г.

Представената справка за минималните изисквания към научната дейност на кандидатите за заемане на академична длъжност "професор" показва, че доц. Михайлов покрива както изискванията, публикувани в Закона за развитието на академичния състав в Република България и в Правилника за неговото прилагане, така и повишените критерии на Българска академия на науките и ИОНХ. Справката е попълнена коректно и отчита точно изпълнението на всички показатели.

Анализ на основните научни приноси

Анализът на представените научни трудове разкрива, че доц. Михайлов има много ясно очертан профил на научноизследователска дейност. Тя напълно отговаря на научната специалност „Химична кинетика и катализ“, по която е обявен конкурса. Научните приноси са основно в използването на инфрачервена (ИЧ) спектроскопия на молекули-

сонди като един от най-подходящите методи за получаване на детайлна информация за природата и реактивоспособността на адсорбционни структури, формирани на повърхността на катализатори и адсорбенти. За достоверността на получените резултати допринася и използването на широк набор от физикохимични методи, каталитични тестове и комбинацията с теоретично моделиране. Изследванията са проведени на изключително високо експертно ниво в една от водещите в световен мащаб групи в областта на ИЧ спектроскопия на чл. кор. К. Хаджииванов, с неизменната оригиналност и новаторство. Не случайно съавтори в някои от публикациите са световно-известни учени, като проф. Брус Гейтс, проф. Х. Кньоцингер, проф. М. Датуми и др.

1. Хабилюационен труд – научни публикации в издания, реферирани в Web of Science и/или Scopus

Хабилюационният труд е написан компетентно и е в пълно съответствие с изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОНХ. Той включва 5 статии, които са ясно разграничени от общия брой публикации за участие в конкурса (№ 46, 56, 57, 67 и 71 от общия списък на научните трудове). Обобщени са резултатите от изследване с помощта на ИЧ спектроскопия на адсорбционни форми на NO_x и CO_x върху цериев диоксид. В краткото въведение е описано конкретното състояние на изследванията по проблема и необходимостта от намиране на нова и достоверна информация за природата и свойствата на повърхностните съединения, образувани при взаимодействие на азотни и въглеродни оксиди с CeO_2 . Високият кислороден капацитет на CeO_2 и способността му лесно да обменя решетъчния си кислород с газовата фаза в зависимост от окси-редукционния потенциал на средата определят широкото му използване като активен компонент на различни каталитични материали. Детайлното изучаване на взаимодействието на CeO_2 с въглеродни и азотни оксиди, и по-точно, познаването на природата и стабилността на образуваните повърхностни структури осигурява нужната информация за изясняване механизма на протичащите на повърхността процеси и е важно средство в разработването на нови материали с контролиран дизайн и подобрени каталитични и адсорбционни свойства. Задълбоченият анализ на резултатите дава основание да бъдат ревизирани предишни интерпретации на ИЧ спектри на повърхностните форми, получени при адсорбция на азотни и въглеродни оксиди върху цериев диоксид, както и да бъдат доказани нови повърхностни съединения. Най-важните приноси според мен са:

1. Изследване химията на азотни оксиди (NO , N_2O) върху CeO_2 с използване на ^{15}NO и $^{14}\text{NO}+^{15}\text{NO}$ изотопни смеси. За прецизна интерпретация на наблюдаваните ивици и нови отнасяния на ивиците към определени повърхностни съединения са използвани два вида търговски образци CeO_2 с близка специфична повърхност, но различен размер на частиците, както и $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, след третиране в окислителна и редукционна среда.

2. За първи път е доказано образуването на повърхностни съединения N^{3-} и NO^{2-} при взаимодействие на NO с редуциран CeO_2 . Предложени са два нови реакционни маршрута за превръщане на NO в N_2 в зависимост от морфологията на CeO_2 . Изводите дават възможност за научен подбор на селективни катализатори и адсорбенти за почистване на NO_x .

3. Преразглеждане и нова интерпретация на вибрационните честоти на адсорбционните форми на CO и CO_2 върху цериев диоксид, намиращ се в окислено или в

редуцирано състояние. Направеният анализ на реактивоспособността на тези адсорбционни форми, както и изясняването на механизма на голямото разнообразие от процеси, протичащи на повърхността, е особено важен поради включването на CeO_2 като активен компонент в различни адсорбционни и каталитични материали за важни индустриални процеси с участие на CO и CO_2 като реагенти или продукти. Достоверността на докладваните резултати е плод на комбиниран анализ на експериментално наблюдаваните ИЧ спектри и изчислително моделиране на базата на теорията на функционала на плътността на 37 структури, осъществено в рамките на съвместни проекти с изявени учени от Софийския университет.

2. Научни публикации в издания, реферирани в Web of Science и/или Scopus, извън хабилитационния труд

Публикациите извън хабилитационния труд, представени от доц. Михайлов за участие в конкурса, са тематично групирани в Авторската справка в зависимост от вида на изследваните материали.

1. Изследване на злато-съдържащи катализатори.

Едно от най-значимите събития в областта на катализа за последните три десетилетия е откритието, че златото губи своя „благороден характер“, когато е нанесено под формата на наноразмерни частици. Докладваните за първи път през 1987 г. резултати на японски изследователи (Харута и сътрудници), за изненадващо висока каталитична активност при окисление на CO при стайна температура или дори под неяпроявена от златни наночастици (< 5 нм) нанесени върху метални оксиди, доведе до истински бум в изследването и разкриването на нови свойства и атрактивни приложения на злато-съдържащите катализатори. Важна роля за изясняване механизма на протичащите върху тях реакции и природата на активните места имат спектроскопските изследвания, в т.ч. и тези с ИЧ спектроскопия. На фона на значителния брой публикации, в които е използван метода на ИЧ спектроскопия, новите и оригинални приноси в изследванията, проведени с участието на доц. Михайлов по мое мнение са:

1.1. Намерени са експериментални доказателства за ролята на CO_2 във формирането на златни места с частичен положителен заряд ($\text{Au}^{\delta+}$) върху златни наноклъстери, нанесени на La_2O_3 . Интересен факт е, че окислени форми на злато се наблюдават след взаимодействие с CO_2 при стайна температура, докато окислението с O_2 протича при 200°C . Потвърдено е схващането за благоприятния ефект на положително заредените златни центрове върху каталитичната активност в реакцията на окисление на CO . Направено е предположение, че дисоциацията на CO_2 по време на реакцията води до генериране на $\text{Au}^{\delta+}$ центрове.

1.2. Оценено е влиянието на различни фактори, водещи до дезактивиране на Au/MgO в реакцията на окисление на CO при стайна температура. Идентифицирани са ивици за формиране на карбонатоподобни структури, свързани с носителя и с $\text{Au}^{\delta+}$ центрове върху нанесените златни клъстери. За първи път са представени данни, които позволяват да се обясни промяната в каталитичното поведение в зависимост от формирането на тези структури върху носителя и златото от една страна и от промяната в средния размер на златните частици, от друга.

1.3. За първи път е регистрирано формирането на отрицателно заредени златни центрове ($\text{Au}^{\delta-}$) върху инертен носител SiO_2 . В предходни изследвания на други автори е

докладвана появата на такива златни места само след редукираща обработка на злато-съдържащи образци, нанесени на редуцируемите оксиди Fe_2O_3 , TiO_2 и CeO_2 и образуването им е обяснено с електронен трансфер от носителя към златните наночастици. В изследването на доц. Михайлов е предложена нова концепция за образуването на отрицателно заредените златни центрове. Чрез адсорбция на изотопни смеси CO - ^{13}C и CO - $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ е доказана структурата на различни линейни карбонилни комплекси.

2. Изследване на желязо-съдържащи zeолити

Акцент в приносите при изследване с ИЧ спектроскопия на желязо-съдържащи zeолити е определянето на степента на окисление, електрофилността, координационното състояние и локализацията на железни катиони, намиращи се в извън-решетъчни позиции в различни типове zeолити. Желязо-съдържащите zeолити са атрактивни материали с приложение в каталитични реакции, целящи опазване на околната среда.

В поредица от три работи (№ 31, 33, 38) са използвани възможностите на ИЧ спектроскопия за прецизно идентифициране и различаване на достъпните Fe^{2+} места в Fe-ферриерит (FER). При адсорбцията на NO върху Fe-FER, са регистрирани нитрозилни комплекси, формирани върху Fe^{2+} повърхностни центрове, като позицията им зависи от концентрацията на желязото (0 и 3.7 т.%). Установено е, че при ниско съдържание на желязо, основната фракция на Fe^{2+} катиони заема лесно достъпни позиции в zeолита. Тези йони са координационно ненаситени и при адсорбцията на CO лесно формират дикарбонили. При повишаване на количеството желязо се наблюдават и втори вид, по-трудно достъпни места. При окислителна обработка тези места са склонни да се окисляват и формират Fe^{3+} -ОН форми. Резултатите дават информация за природата на активните места в процеси, свързани с очистване на азотните оксиди, като окислението на NO до NO_2 (преди взаимодействие с редуктор), както и при селективната редукиция на NO_x с амоняк.

Наблюдавано е, че достъпните железни йони в Fe-ZSM-5 и Fe-BEA са главно в Fe^{3+} катиони, които не взаимодействат с CO, но някои йони са стабилизиращи под формата на Fe^{2+} . Редукицията с CO при 400 °C води до образуване на високо координационно ненаситени Fe^+ катиони, които при ниска температура образуват с CO три- и тетракарбонилни комплекси. Демонстрирано е, че с изотопна смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ се постига по-точно определяне на поликарбонилни структури в сравнение с традиционно използваната $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ - $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, поради по-доброто разделяне на карбонилните ивици.

Задълбочено изследване на Fe-ZSM-5 доказва наличие на три типа железни йони, разположени в α , β и γ позиции. Анализирани е тяхната реактивоспособност и формирането на различни видове нитрозили или карбонили при използването на две молекули-сонди (CO и NO). Показано е, че CO е по-чувствителна молекула-сонда за определяне на състоянието на Fe^{2+} йони.

3. Изследване на метал-органични структури

Актуалността на изследванията на тази група съединения е обусловена от интересните им свойства и потенциални приложения като материали за съхранение или разделяне на газове, сензори, в катализа, биомедицината, и др. В цикъл от 9 публикации са докладвани резултати за чистотата, хидротермалната стабилност и киселинно-основните свойства на различни порести метал-органични структури. Предложен е нов подход, който разширява приложението 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. Намерени са интересни зависимости между дехидроксилирането на Zr_6 клъстери в някои метал-органични структури (UIO-66, STA-26) и промените в киселинността по Брьонстед. В метал-органични структури, съдържащи шестядрени циркониеви клъстери (UIO-66) е установено формирането на базични O^{2-} центрове чрез използване на N_2 като ИЧ молекула-сонда.

В Авторската справка са описани приносите на кандидата в изучаването на тези структури, синтезирани и комплексно охарактеризирани от екип изследователи в рамките на проект по Седма рамкова програма. Особено място сред тях заемат изследванията, свързани с разработване на мембрани за улавяне на CO_2 . Докладвани са нови ивици след адсорбция на CO_2 върху MIL-53 (Al) (алуминий хидроксилтерефталат), доказващи взаимодействие между две молекули CO_2 и формиране на симетрични димерни структури, свързани към две различни -ОН групи, което води до частична трансформация на големите в малки пори. Тези резултати са принос в изясняване механизма на улавяне на CO_2 в т.н. „дишащи“ метал-органични структури.

Оценена е ролята на Al^{3+} киселинни центрове по Люис и структурни хидроксилни групи за високия афинитет към CO_2 на MIL-96 (алуминиев тримезат). Способността на CO_2 да измества водните лиганди на Al^{3+} центрoвете обяснява високия адсорбционен капацитет на този материал в присъствие на водни пари. Той е използван като пълнител в композитна мембрана, която показва по-добри характеристики от полимерните мембрани за отделяне на CO_2 от газови смеси, съдържащи N_2 . Получени са обещаващи резултати и за използването на MIL-96 в смесени композитни мембрани за улавяне на CO_2 .

Резултатите от изследванията могат да бъдат отнесени към категориите новост в науката, обогатяване и ревизиране на съществуващите знания.

Заклучение

Справката за приносния характер на трудовете на доц. д-р Михаил Михайлов разкрива по безспорен начин, че той е изграден специалист с висока компетентност в използването на метода на ИЧ спектроскопия. Оценявам спечелената стипендия от фондация Александър фон Хумболт и специализацията в групата на проф. Кньоцингер в Университета в Мюнхен като признание за качествата му на учен и като възможност за израстването му като ерудиран специалист с опит в развитието и прилагането на метода на ИЧ спектроскопия за изучаване химията на активни твърди повърхности, адсорбенти и катализатори. Запознаването с материалите по конкурса ми позволява уверено да заявя, че наукометричните показатели на доц. д-р Михаил Михайлов напълно отговарят на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за прилагането му и превишават допълнителните критерии, приети от Научния съвет на ИОНХ-БАН за заемане на академичната длъжност „професор”. С убеденост давам своята **положителна оценка** и препоръчвам на Научното жури и Научния съвет на ИОНХ – БАН да гласува с „ДА” за избора на доц. д-р Михаил Михайлов на академичната длъжност „професор” по професионално направление 4.2. „Химически науки”, научна специалност „Химична кинетика и катализ”.

27.08.2019

София

Член на научното жури:

/проф. д-р Татяна Табакова/