



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

АВТОРСКА СПРАВКА

за конкурса за *професор*

на доц. д-р Михаил Михайлов

Научни публикации, общ брой	71
В научни списания Q1	55
Научни публикации след хабилитиране	45
В научни списания Q1	37
Научни публикации, използвани за конкурса	23
В научни списания Q1	23
Научни публикации – хабилитационен труд	5
Цитати общо	>1600
Цитати след хабилитиране на всички публикации	1500
Цитати на публикациите, използвани за конкурса	387
h-index	23
h-index Scopus	18

Основната част от приносите са свързани с развитието и използването на метода на ИЧ спектроскопия за получаване на информация, която е от фундаментално значение за изучаване химията на активни твърди повърхности, адсорбенти и катализатори, при взаимодействието им с неорганични и органични газове или пари. Анализът на природата и реактивността на образуваните адсорбционни форми, както и изясняване механизма на богатото разнообразие от повърхностни процеси, са особено важен инструмент за оценка потенциала на различни материали в адсорбционни и каталитични приложения. В изследванията са приложени и други аналитични методи, като рентгенова дифракция, рентгенова фотоелектронна спектроскопия, термопрограмирана редукция, електронен парамагнитен резонанс, електронна микроскопия, УВ спектроскопия, каталитични тестове, теоретично моделиране и др.

По-долу са изброени основните научни приноси на включените в конкурса публикации, които са групирани по вида на материалите, обект на настоящите изследвания. Номерацията е според представения списък на публикациите.

1. Цериев диоксид [46,56,57,67,71].

Ревизия на предишни интерпретации на ИЧ спектри на повърхностните форми получени при адсорбция на азотни и въглеродни оксиди върху цериев диоксид. Установени са нови повърхостни съединения при адсорбция на NO върху нестехеометричен оксид и са предложени нови пътища за конверсия на NO до N₂. По детайлно тези приноси са описани в хабилитационната справка.

2. Злато-съдържащи катализатори [27,30,32,43].

Някои от тези изследвания [27,30,32] са проведени в Мюнхенския университет (LMU) по време на моя престой като Хумболтов стипендиант в групата на проф. Х. Кньоцингер и в сътрудничество с групата на проф. В. Гейтс от Калифорнийския университет в Дейвис (UC Davis).

Изяснени бяха някои аспекти от механизмите на каталитично действие на нанесени златни наночастици:

Изненадващо, бе установено 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) [27,30]. Предполагано е, че ролята на окислените златни центрове е свързана с активирането на O₂.

Идентифицирани бяха карбонатоподобни структури, свързани с Au^{δ+} центрове върху златни клъстери, нанесени върху MgO [32]. Установено бе, че те са отговорни за дезактивирането на катализатора в реакцията на CO окисление. Бяха разграничени позитивния ефект на агломерирани златото и негативния такъв на акумулиране на карбонатите върху активността на катализатора.

За първи път бяха наблюдавани отрицателно заредени златни центрове (Au^{δ-}) образувани върху инертен носител SiO₂ [43]. Показано бе, 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. Нашето тълкуване е, че анионните центрове се компенсират с протони и се формират върху повърхността на златните частици. Предполагано е, че тези центрове играят важна роля в процеси, протичащи в редукционна среда като WGSR и PROX.

3. Желязо-съдържащи зеолити [31,33,34,38,41].

Някои от изследванията [31,33,38] бяха проведени в сътрудничество с групата на проф. М. Датури от Университета на Кан-Нормандия.

С помощта на ИЧ молекули-сонди бяха определени степента на окисление, електрофилността, координационното състояние и локализацията на желязни катиони намиращи се в извънрешетъчни позиции в различни зеолити [31,33,34,38,41].

При адсорбцията на NO върху Fe-FER, бяха регистрирани нитрозилни комплекси, формирани върху Fe^{2+} повърхностни центрове (степената на окисление е определена с помощта на Мьосбауерова спектроскопия) в различни позиции в зависимост от концентрацията на желязото [31,33,38]. Бе установено, че основната част от Fe^{2+} катионите заемат лесно достъпните Р6 позиции, намиращи се в центъра на шестчленен пръстен, който разделя две кухини на зеолита. По тази причина Fe^{2+} могат да бъдат достигнати от различни посоки и да координират две молекули CO. Установено бе, че здраво адсорбиращи се молекули като NO обаче 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+} -ОН). Този резултат показва, че такива $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ центрове могат да играят ролята на каталитично активни окислително-редукционни центрове.

Установено бе, че достъпни железни йони в Fe-ZSM-5 и Fe-BEA са главно в Fe^{3+} състояние и не проявяват адсорбционни свойства [41]. Известна част от обменените катиони се стабилизира като Fe^{2+} .

Установено бе наличието на три типа железни йони в Fe-ZSM-5, локализирани в α -, β - и γ -позиции [34]. Йоните в α -позиции са в най-висока концентрация. Част от тези йони влизат в състава на реактивоспособни и слабо кисели Fe^{3+} -ОН групи. Тези йони лесно се редуцират от NO до Fe^{2+} и образуват тетранитрозили. Последните се разглеждат като адсорбирани два димера $(\text{NO})_2$. Железните йони, които заемат β - и γ -позиции са стабилизиращи 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-сонида за определяне на състоянието на Fe^{2+} йони.

Установено бе, че 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 [41].

Установено бе, че изотопната смес $^{12}\text{C}^{16}\text{O}-^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ дава по добри възможности за определяне на поликарбонилни структури от конвенционалната $^{12}\text{C}^{16}\text{O}-^{13}\text{C}^{16}\text{O}$, поради по-добро разделяне на карбонилните ивици [41].

4. Метал-органични структури [36,61,62,64,65,66,68,69,70].

Получени бяха данни за чистотата, хидротермалната стабилност и киселинно-основните свойства на различни порести метал-органични структури (MOFs). Тези свойства определят до голяма степен възможността за приложение на MOFs като катализатори, материали за съхранение на водород или сепариране на CO_2 . Повечето MOF материали бяха синтезирани в партньорски университети в Западна Европа в рамките на проект по Седма рамкова програма за разработване на мембрани за сепариране на CO_2 .

Адаптиран бе методът на водородната връзка, използван при ИЧ спектроскопско измерване на киселинността по Брьонстед, за слабо кисели хидроксилни групи в микропорите на метал-органични структури [61].

Установено бе, че структурните хидроксилните групи в MOFs са слабо кисели, по-слабо кисели от SiOH групите на силициевия диоксид [61,66,68,69,70].

Установено бе, че дехидроксилирането на Zr_6 кълстери, свързани помежду си чрез мостови бензен дикарбоксилатни линкери (структури от серията UIO-66), води до повишаване на киселинността по Брьонстед [70]. Предполагано е, че киселинните свойства на μ_3 -хидроксилните групи са свързани със способността на целия Zr_6 кълстер да участва в трансфер на електрони.

Установено бе, че дехидроксилирането на Zr_6 кълстери (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 Zr^{4+} центрове [68,70].

В случая на STA-27 бяха наблюдавани Sc^{3+} центрове по Люис, образувани при термовакуумна обработка в резултат на отстраняването на хемисорбирани хидроксилни или аква лиганди от координационната им сфера [69].

При използване на N_2 като ИЧ молекула-сонда, бяха наблюдавани базични O^{2-} центрове, формирани в металорганични структури, съдържащи шестядрени циркониеви кълстери, UIO-66 [70].

Установено бе наличието на достъпни Cu^{2+} центрове в Basolite 300 (меден бензен-1,3,5-трикарбоксилат), които адсорбират CO при ниски температури. Част от тези центрове могат да адсорбират до две CO молекули едновременно [36]. Ароматните пръстени, принадлежащи на линкерите, играят ролята на по-слаби адсорбционни центрове.

Установено бе, че координационно ненаситените Ni^{2+} центрове в CPO-27-Ni проявяват необичайно висока π -донорна способност спрямо адсорбирания CO [64]. В резултат, адсорбцията на CO става конкурентна при коадсорбция на H_2O пари.

Определени са вибрационните характеристики на водород, адсорбиран в CPO-27 върху координационно ненаситени Ni^{2+} центрове и вторични абсорбционни центрове [64]. Бе установено, че предварителната адсорбция на вода води до по-високи стойности на енталпията за адсорбцията на водород, поради създаване на условия за многоцентрова адсорбция.

Идентифицирани са адсорбционни центрове за CO_2 в MOF структури. Наблюдавани са явления като адсорбат-адсорбат взаимодействия, конкурентна адсорбция и адсорбат-индуцирани фазови преходи. В някои случаи е изяснен механизма на сепариране на CO_2 . [62,65,66,68].

Бе установено, че MIL-96 (алуминиев тримезат) 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 [66]. Въз основа на тези данни материалът MIL-96 бе селектиран като филтър за композитна мембрана, която показва по-добри характеристики за CO_2/N_2 сепариране от полимерните мембрани.

Бе установено, че при адсорбция в MIL-53(Al) (алуминиев хидроксотерафталат) CO_2 формира симетрични димерни структури, свързани към две различни μ_2 -OH групи, което води до свиване на порите [62,65]. Този резултат дава възможност за изясняване механизма на сепариране на CO_2 с „дишащи“ метал-органични структури.