

**ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ**

РЕЦЕНЗИЯ

ОТ ПРОФЕСОР ДН СЛАВЧО КИРИЛОВ РАКОВСКИ

ОТНОСНО: конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент”, по професионално направление 4.2 „Химически науки”, по научна специалност „Химия на твърдото тяло” – 01.05.18, за нуждите на лаборатория "Каталитични процеси за енергетиката и опазване на околната среда" по тематично направление „Анализ на повърхности" в Институт по катализ - БАН, обявен в ДВ бр. 68 от 02.08.2013 г. с единствен кандидат гл. асистент д-р Христо Господинов Колев

Главен асистент д-р Христо Господинов Колев (р. 1974) е завършил висшето си образование през 1998 г. във Физически факултет на Софийски университет “св. Климент Охридски”, София, по специалността „инженерна физика” и получава квалификацията - магистър - инженер физик.

Защитава докторска дисертация на тема: „Електронна структура и магнитни свойства на многокомпонентни феромагнитни системи“ по специалността 01.03.26 “Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензирана материя” през 2009 в гр. Мюнстер, Германия, по която има 4 публикации и 7 участия в научни мероприятия.

От общо 33 в конкурса участва с 23 - научни труда, в т.ч. публикувани в международни списания – 9, в български списания – 6, в материали на конференции в пълен текст – 6, като резюме – 1 и приети за печат - 2; цитати – 90; h-индекс – 5 и е участвал с постери и доклади в 44 научни мероприятия. Работи в ИК, ИОНХ и Институт по металознание, съоръжения и технологии „Акад. Ангел Балеvски” с Център по хидро- и аеродинамика - Варна - БАН и в научни центрове и университети в Мюнстер (Германия), Триест (Италия), Букурещ (Румъния) и др. Успешно е работил в 12 проекта.

Всички трудове на главен асистент д-р Христо Господинов Колев са в съавторство от колективи с един съавтор до колективи с 13 съавтора. Той е първи автор в 6 труда; втори - 2; трети – 4 и последващ – 11.

Съгласно справката издадена от ИК БАН има 7 г. и 6 месеца трудов стаж по професионалното направление 4.2. Химически науки.

Тази данни и наукометрията му са в съответствие с изискванията на Правилник на ИК БАН за прилагане на ЗРАСРБ за академичната длъжност „доцент“.

Той е активен общественик, работи като зам. председател на „Сдружение на младите учени КОГИТО“ и изигра значителна положителна роля при провеждане на реформата в БАН през 2010-2011.

В моята рецензия ще направя преглед, анализ и заключения към съдържанието на извършената от гл. асистент д-р Христо Господинов Колев научна, научно-приложна и иновативна дейност.

АКТУАЛНОСТ

Изследванията му са в областта на материалознанието и са свързани с анализ на повърхности като в изключителна степен става дума за получаване и изследване на наноматериали. Наноматериалите са една от топ темите на съвременността. В тези материали броят на частиците в обема им става съизмерим с този на повърхността което им придава нови неизвестни свойства. Така например благородното злато става катализатор. От особена важност са методите за охарактеризиране повърхността на материалите, тъй като те са мястото на взаимодействие им с околната среда. Една съвременна високо технологична техника за анализ на повърхности е

рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (РФС). Тя е повърхностно чувствителна неразрушаваща техника и осигурява количествена информация за електронното състояние на всички химически елементи с изключение на водорода и хелия в повърхностните около 10 атомни слоя. Методът е чувствителен към окислителното състояние, молекулното обкръжение и координационното число на атомите, които влияят на изменението на свързващата енергия на атомите, формата на линията и ширината на половината височина на пика. Характеризирането на електронното състояние на повърхността дава възможност за сериозни теоретични изводи свързани с протичащите процеси и открива нови практически приложения на материалите.

Актуалността на работата не буди никакви съмнения и мога да кажа, че изследванията в тази област са гордост за всяка научна организация

ПРИНОСИ

Тематично трудовете на главен асистент д-р Христо Господинов Колев могат да бъдат класифицирани условно в следните направления:

1. Химия на твърдото тяло
2. Корозия
3. Морска сол
4. Методология на РФС

Химия на твърдото тяло [1, 1а, 3 - 8, 10, 12, 14 - 16, 18, 21]

С помощта на РФС са изследвани механохимичните изменения в пирити [1, 1а] като са определени химическите елементите и техните концентрации на повърхността на пирита. Чрез сравняване на спектрите на S-2p и Si-2p са определени измененията в концентрациите на елементите на повърхността при необработен и активиран пирит и е обсъден механизъмът на активиране. Окислението се осъществява чрез окисление на сярата и енергията въведена чрез механохимична активация е достатъчна за да започване процес на окисление на сярата, както на повърхността така и в обема на образеца с образуване на железен сулфат.

В [3] е изследвано нискотемпературно окисление на СО върху Au-катализатор, фино разпределен върху подложка от смесени метални оксиди (TiO₂-CeO₂-ZrO₂). Измерена е по-ниска свързваща енергия на Au-4f пика, което е свидетелство, че на повърхността на носителя има равномерно диспергирано злато, което е силно свързано с подложката. Установено е, че така подбраната оксидна система от носители играе важна роля в разпределението, размера и агрегирането на златните частици, а от там и върху ефективността и продължителността на работа на катализатора.

Пълното окисление на отпадни газове от производството на формалдехид върху смесени Cu-Cr-O/Al₂O₃ е изследвано в [4, 8] като компонентите на отпадните газове са СО, етер и метанол. Високата активност на катализаторите се обяснява с наличието на смесени степени на окисление при Cu и Cr и синергичен ефект между тези йони като образуването на Cu-Cr оксиди на повърхността на катализаторите обяснява тяхната каталитичната активност.

В промишлен желязо-молибденови катализатори за окисление на метанол [5] до формалдехид с РФС е определено съотношението между Fe и Mo на повърхността на работил, не работил и е доказано наличието на Fe²⁺ и Fe³⁺ йони. Катализаторите са изследвани също с Рентгенова дифракция и Мьосбауерова спектроскопия и се установява, че деактивирането на катализатора е резултат от загубата на молибден от повърхността, което се дължи на сублимацията на MoO₃ от зоната на "горещата точка" и отлагането му в зоната на "20 см след гореща точка".

Изследвани са фотокатализатори Au/TiO₂ [6, 7]. И е определено отношението на кристалните форми рutil/анатаз на повърхността на образците, което е потвърдено от данните от рентгеновата дифракция. Намерено е в кои случаи се формира наноразмерни частици злато със свойства различни от тези на металното. По свързваща енергия на Au-4f-пика се установява, че наноразмерното златото е равномерно разпределено на повърхността.

Анализът с РФС на Mn-Co-катализатори изследван в реакцията на пълно окисление на н-хексан [10] показва малки размери на кристалитите на оксидите на Mn и Co и равномерно разпределение по повърхността, водещо до увеличаване на активните центрове на катализатора и

обогатяване повърхността на катализатора с Co. Много ниската степен на кристалност, частичното обогатяване на повърхността с кобалт и равномерно разпределение на оксиди върху подложката водят до увеличаване на концентрацията на активните центрове.

В [14] се обсъжда ефектът на добавки от Co и Se върху работата на манганови катализатори, нанесени върху мезопорест силиций в реакцията на пълно окисление на н-хексан и етил ацетат. Каталитичната активност се увеличава значително при комбиниране на манган с кобалт, което е резултат от високата мобилност на решетъчния кислород и едновременното присъствие на йонната Mn^{+4}/Mn^{+3} - двойка, намаление на силата на връзката Co-O и преобладаването на Co в +2 окислително състояние на повърхността на катализатора. Намалението на каталитичната активност на Mn-Co пробата се дължи на преобладаването на Se на повърхността и ниската мобилност на решетъчния кислород.

Механизъм на пълно окисление на н-хексан върху Mn-Co катализатор, нанесен върху силициев диоксид е предмет на изследване в [16]. Установено е, че добре кристализирал кобалтов оксид частично покрива лошо-кристализирал манганов оксид в Co + Mn - катализатор, където фино разделени оксиди (MnO_2 и Mn_2O_3 , Co_3O_4) се намират на повърхността на (CoMn-MS) пробата. Експерименталните данни от каталитичните тестове са напасвани с четири модел от типа на Langmuir-Hinshelwood и с два модела на Mars-ван Krevelen. Според изчисленията на модела и резултати от инструментални методи, реакционната път над едно-компонентния манганов катализатор и двукомпонентен Co-Mn катализатор, преминава през механизъм на Mars-ван Krevelen (окисляването на катализаторната повърхност е скорост определящия стадий), докато механизъмът на Langmuir-Hinshelwood е повече вероятен за Co-катализатора. Значително увеличение в активността на катализаторите в случая когато са получени от смесени разтвори се обяснява с ниска кристалност, едновременното наличие на Mn^{+4} и Mn^{+3} и обогатяване на повърхността с кислород.

За окисление на етил ацетат са използвани желязо-съдържащи перовските [12]. Изводите, направени от РФС са потвърдени и от Мьосбауеровите данни за наличие на две степени на окисление на Fe, а именно Fe^{3+} и Fe^{4+} и е определено и количественото съотношение между тях.

В [15 и 18] се идентифицира химическото състояние на активните елементи върху носител - мезопорест SBA-15, модифициран с Pt и Ti. Тези катализатори са използвани в реакции на пълно окисление на метан, н-хексан и CO като тези катализатори се много подходящи също за реакции на пълно окисление на CO и VOC, в процеса PROX и в процеса DeNOx. За двата вида катализатори, приготвени чрез директен синтез и чрез импрегниране, са определени степените на окисление на Pt и Ti. Получените резултати показват наличието на Pt^{+} и Pt^0 на повърхността на образците, приготвени чрез директен синтез. За пробите, приготвени чрез импрегниране е наблюдавано силното взаимодействие между Pt^0 и Ti. От спектрите на Ti_2p е направен извода, че титанът съществува в две кристални форми - рутил и анатаз за образците, приготвени чрез директен синтез. След последователното нанасяне на платина върху този вид проби се формира фино разпределени Pt метал и Pt_2O . При образците, приготвени чрез импрегниране е регистрирано образуването на фин TiO_2 върху подложката. Нанасяне на платина отгоре води до образуването наночастици от метална Pt със среден диаметър от 40 nm.

В [21] се охарактеризира модифициран активен въглен, получен от продукти на биомаса и въглища, използван като катализатор за разлагане на метанол. В този случай, РФС е използвана за определяне на концентрацията на елементите на повърхността на изследваните проби. На базата на анализа на измерените спектри на кобалт и сравняването им със спектри на кобалта, измерен в стандартни проби от CoO (Co^{2+}) и Co_3O_4 (Co^{3+}) е получено съотношението между Co^{2+} и Co^{3+} на повърхността, което обясни високата каталитична активност на съдържащите Co изследвани проби в реакцията на разлагане на метанол на CO и водород.

Като обобщение на разгледания материал мога да отбележа високия професионализъм на главен асистент д-р Христо Господинов Колев в подготовката за прилагане, прилагането и задълбочения анализ на получените спектрални резултати от РФС. В цитираните работи използването на този метод и анализът на получените данни е директният път към установяване на структурата на повърхността, количественото разпределение на активната фаза, окислителното състояние на йоните на повърхността, механизъмът на каталитичните реакции, намиране на възможности за повишаване на ефективността на катализаторите и определяне на оптималните

условия за протичане на каталитичния процес.

Вижда се, че РФС има универсално приложение за определяне химическото и структурното състояние на твърдите тела. В работите на главен асистент д-р Христо Господинов Колев това е използвано за да се получат отговори на много въпроси в областите на химията на твърдото тяло и катализа.

Корозия [2, 11, 13, 17, 22 и 23]

Трудовите засягат изследвания на корозионни процеси друго важно направление на научните интереси на главен асистент д-р Христо Господинов Колев. В [2] е изследвано корозионното поведение на армировъчна стомана в условията на корозия и при прилагане на два режима на катодна защита (конвенционален и импулсен). Целта е да се определят свойствата на слоевете корозионните продукти образувани върху повърхността на стоманата. На повърхността е определено наличие на Fe и O (като метални оксиди/хидроксици и Ca и Si, включени от циментова замазка. Регистрирани са също и Na и Cl, присъстващи като „следи“ от циментовата среда. Наличието на Cl за образците, показващи корозия на повърхността е от особена важност. След сравнителният анализ на фотоелектронните спектри е доказано, че повърхностите на филмите, образувани в условията на импулсен режим на катодна защита са по-хомогенни и устойчиви в сравнение с приготвените чрез конвенционалния режим на катодна защита.

За защита на армирана стомана се използват полимерни наноагрегати (мицели). Поведението на корозията на въглеродна стомана в алкална среда, в присъствието на много ниска концентрация на полимерни наноагрегати [0.0024 wt% полиетиленов оксид (PEO)113-b-PS70 мицели е показано в [13]. Наличието на мицели променя състава на повърхностните слоеве. Слоевете съдържащи мицели имат повърхност изградена от Fe₂O₃ и/или Fe₃O₄, докато при останалите е регистрирано наличието, главно, на FeOOH, FeO и FeCO₃, които са податливи на атака на хлориди. Присъствието на мицели увеличава "барьерния ефект", променя състава на слоя, както и морфологията на повърхността, което увеличава устойчивостта на корозия на стомана в хлор съдържаща алкална среда.

В [22, 23] се прилагат полимерни наночастици за контрол на корозията и/или „самолекуване“ от корозия на стомана в симулирана алкална среда и подсилени хоросани. Проведено е изследване на повърхността на образци от стомана, защитена от корозия чрез „празни“ и Ca съдържащи везикули PEO113-b-PS780, поставена в циментов екстракт и стоманобетонен хоросан. Чрез механично отнемане на част от материала на повърхността е възможно и изследването на разкритата „нова“ повърхност, т.е. обема на получените слоеве. За образците без везикули са регистрирани FeOOH и Fe³⁺+OOHCl корозионни продукти, които са преобладаващи в слоеве с ръжда (особено за хлориди съдържаща среда). В пробите, съдържащи „празни“ везикули, са отчетени незначителни натрупвания на корозионни продукти, а за тези съдържащи Ca, не са регистрирани никакви корозионни продукти. Слоевете на повърхността на стоманата с везикули, съдържащи Ca, се състоят от стабилните Fe₃O₄ и Fe₂O₃. Получените резултати показват, че присъствието на Ca-съдържащи везикули подобрява защитните свойства на слоя от стоманената повърхност и преустановява първоначално започнат процеса на корозия.

РФС се използва за следене на чистотата на получени материали, където се изследват наноразмерни прахове от Al₂O₃, SiO₂ и итриево стабилизирани цирконий [11]. Изследването на повърхността на получените чрез директен синтез по новосъздадения метод на електродъгова, ниско-температурна плазма образци е чиста и съдържа наноразмерни прахове от Al₂O₃, SiO₂ и ZrO₂-Y₂O₃ с високо качество.

В [17] е разгледано влиянието на диамантени наночастици върху структурообразуването на електрохимично хромиран слой. Използвани бяха нанодиаманти, получени чрез детонационен синтез, със размери в диапазона от 1-100 нанометъра. Целта на използваните нанодиаманти в хромния слой е получаването на хромирана стомана с красив и бляскав външен вид, с повишена твърдост и износо- и корозионноустойчивост. Чрез РФС е доказано за първи път участието на нанодиаманти в дълбочина на хромирания слой. Също така, е установено и наличието на карбидна фаза, отговаряща на хромен карбид от вида- Cr₇C₃, локализирана близо до границата на основния слой със стоманената подложка. За да бъдат изследвани слоевете в дълбочина, е приложено механично отнемане на материал от повърхността във вакуум (in situ), като всяка новополучена

повърхност е изследвана отново с РФС. Сравнението на получените резултати за всички повърхности дава възможност да се докаже наличието на нанодиаменти в слоя по три признака. С отнемане на материал от повърхността в дълбочина се увеличаваше концентрацията на въглерод за сметка на хрома и кислорода. Източникът на този въглерод може да бъдат само нанодиаментите в слоя. Вторият признак, по който доказахме наличието им в слоя беше наличието на пик с енергия 10-12 eV, характерен за sp^3 хибридизация на въглерода. Третото доказателство е постигнато с разлагане на пика C-1s на съставните му части, използвайки предварително измерени стандартни спектри на нанодиаменти. По този начин също е доказана sp^3 хибридизация на въглерода с наличието на съставен пик с енергия 284.6 - 284.7 eV. Нещо повече, показано е, че нанодиаментите са покрити с въглерод в sp^2 хибридизация, което осигурява повече свободни връзки и така по-активни наночастици.

Смятам, че тази серия от работи на главен асистент д-р Христо Господинов Колев е важен етап от неговото развитие като учен в областта на корозионните процеси като са намерени и начини и средства за защита на най-важния за строителството на съвременния етап материал като стоманата.

Морска сол [19, 20]

Изследван е термодинамичния модели за начина, по който кристализира морската сол в зависимост от термодинамичните условия. Използвайки РФС е изучено утаяването на елементи на повърхност по време на кристализацията на морска сол при изпарение на морска вода при относителна влажност на въздуха $RH < 34\%$ [19]. На база на получените спектри се установи, че при стайна температура повърхността на кристализиралата сол, получена чрез изпарение на морска вода от Средиземно море в суха атмосфера с $RH \leq 5\%$, е обогатена на Ca^{2+} йони. Съотношението Br/Cl получено при измерване на повърхността на твърдата фаза (кристална сол) при относителна влажност $RH \approx 5\%$ и $RH \approx 34\%$ е около 10 пъти по-високо от съответното отношение, измерено в морската вода. От РФ спектрите, които са измерени от повърхности на морската сол, получена при изпарение на морска вода при ниска ($RH \leq 5\%$) и висока ($RH > 34\%$) относителна влажност, е пресметнато съотношението между Mg^{2+} и Na^{+} и е получено, че то е съответно 4 и 21. Същото съотношение, но измерено за морска вода е 0.11.

В [20] е изследван химическия състав на повърхността на кристализирала морска сол при изпарение на морска вода от Черно, Средиземно и Мъртво морета, при естествени условия: влажност на въздуха около 45-55% и температура около 25-30°C. Получените резултати са в пълно съгласие с предвидените от теоретичния модел. Резултатите от анализа на спектрите от РФС показват, че повърхността на кристализиралата солта е обогатени с Mg^{2+} йони, като количеството на Na^{+} йони е, съответно около 6 и около 20 пъти по-ниско от това на Mg^{2+} йони в пробите от Черно море и Средиземно море. Съгласно теоретичния модел експерименталните резултати показват, че кристализацията започва с кристалити от NaCl, последвана от създаването на слой, съдържащ предимно $MgCl_2$ и $MgSO_4$. Този слой съдържа също малки количества от K^{+} , $(HCO_3)^{-}$ и $(CO_3)^{2-}$ групи, като само в случай на сол, получена от мъртво море бяха регистрирани, също така и Ca^{2+} йони. Друга отличителна характеристика на кристализацията на морска сол, открита за всички изследвани проби с РФС, е богато съдържание на Br- йони, в сравнение с концентрация на хлорните йони на повърхността на солта, което предполага локализацията им главно в горния повърхностен слой. Изследванията потвърждават теоретичното предвиждане, че при ниска влажност на въздуха, повърхността на кристализиралата сол е обогатена на Ca^{2+} йони, докато при висока влажност на въздуха, на повърхността на морската сол преобладават магнезиевите соли.

Макар, че точно тези работи са под печат и още не са рецензирани ще си позволя да кажа своето мнение за техния научен принос. Те са посветени на един естествен процес на кристализиране на морски соли при изпарение на морската вода. Като основен компонент натриевият хлорид кристализира първи и върху неговата повърхност се отлагат солите и на другите елементи. Намереното влияние на условията на околната среда върху скоростта и вида на кристализиращите соли позволява да се прави прогноза за състава на получаваните фази.

Методология на РФС [9]

Методологично приложение на РФС за количествено изучаване на наноматериали е развито в

[9]. Даден е числен метод за определяне на средния ефективен размер на наночастиците, в който катализаторът представлява слоеве от носител с равномерно нанесена активна фаза. При използване на модела на Kerkhof - Moulijn са показани предимствата и недостатъците му в сравнение с определяне на размера на частиците с рентгенова дифракция. Установява се, че в случая на равномерно разпределено наноразмерно злато, с размери на частиците по-малки от 5 нм РФС дава по-добри резултати от рентгеновата дифракция, тъй като спектрите от рентгеновата дифракция нямат ясно изразени пикове, по които да се определи размера на частиците.

Използване на РФС за определяне на размера на частиците на повърхността е важен методологичен успех на главен асистент д-р Христо Господинов Колев, тъй като от едно спектрално неоптично и неразумно изследване могат да се определят размерите на частиците и те да се свържат с качествата на изследвания материал като катализатор, корозионно защитен материал, адсорбент и носител.

ПРЕПОРЪКИ ЗАБЕЛЕЖКИ

1. Имам забележки към оформянето на материала особено към неговото класиране и подреждане. Така например, поредните номера на отпечатъците от неговите трудове са направени ръкописно „на крак“ с червена химикалка в левия и десен горен ъгъл на първата страница като на някои места е зачертавано написаното. В левия ъгъл стои номерацията на всичките му трудове, а в дясната номерацията на трудовете му, с които участва в конкурса. Казвам това защото очаквах от главен асистент д-р Христо Господинов Колев, който е един от водещите специалисти в института по използване на компютърна техника да направи нещо оригинално и еталонно.
2. Не са представени имената и темите на дипломантите, които той е ръководел и защитил. Вярно е, че в този конкурс той кандидатства за академичната длъжност „доцент“ – изследовател, но във всички случаи озвучаването на горното няма да навреди.
3. Оставам с убеждението, че тематично главен асистент д-р Христо Господинов Колев не е установил приоритети в изследванията си като изключим приложението на РФС. В работите си той се проявява като високо ерудиран специалист, решаващ сериозни научни проблеми, възникнали в резултат само на съвместни изследвания.
4. Препоръчвам му да промени горното за да остави собствена значима диря в науката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приносите на главен асистент д-р Христо Господинов Колев, в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент“, по професионално направление 4.2 „Химически науки“ и научна специалност „Химия на твърдото тяло“ – 01.05.18, за нуждите на лаборатория "Каталитични процеси за енергетиката и опазване на околната среда" по тематично направление „Анализ на повърхности", обявен в ДВ бр. 68 от 02.08.2013 г. по своя обем и качество съответства на изискванията на Правилника на ИК БАН за прилагане на ЗРАСРБ и главен асистент д-р Христо Господинов Колев заслужава да заеме академичната длъжност „доцент“ в ИК БАН. Призовавам уважаемите членове на НЖ да гласуват положително и НС на ИК БАН да го избере за „доцент“.

София, 03.12.2013

ПОДПИС:

/Проф. дн С. Раковски/