

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурс за заемане на академична длъжност „професор” в професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Химична кинетика и катализ” за нуждите на Лаборатория „Съвременни окислителни процеси” по тематично направление „**Фотокаталитични процеси за опазване на околната среда**”, обнародван в „Държавен вестник” брой 97 от 06.12.2016 с единствен кандидат **доцент д-р Александър Елияс Елияс**, от Института по катализ БАН

Рецензент: професор дхн Стефан Атанасов Армянов

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата.

Фотокаталитичното и електро-фотокаталитичното разграждане на ниски концентрации от органични замърсители с помощта на полупроводникови материали е от особен интерес. В този аспект изследванията на фотокаталитични процеси за опазване на околната среда заемат в литературата значимо място. Това свидетелства за особената актуалност на тематичното направление на конкурса.

Александър Елияс е възпитаник на Химически факултет на Софийски университет „Св. Климент Охридски“. Дипломира се е през 1979 г. Постъпил е на работа в Института по органична химия и по-късно в отделилия се от него Институт по катализ, където през 1990 г. е защитил дисертация. Специализирал е в Германия, Белгия и Великобритания. Доцент е от 2000 г.

2. Описание на представените материали (брой и характеристики на представените трудове–научни публикации.

За участие в конкурса доц. А. Елияс е представил списък от 90 публикации. Разглеждането им обаче показва, че към тясно формулираното тематично направление на конкурса могат да бъдат отнесени само 71. Всички те са в специализирани издания и са на английски език. За 35 от тях намерих значенията на присъщия им импакт фактор. Има още три, излезли в *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. В сайта на ХТМУ София (чието издание е списанието) е отбелязано предстоящо получаване на импакт фактор. Независимо от това изискването за най-малко 15 такива работи е надминато повече от два пъти. Най-много от този вид публикации има в *Bulgarian Chemical Communications* - 11. С най-висок импакт фактор (3.42) е *Materials Science and Engineering: C*, където е публикуван трудът **Tr75**. Голяма част от публикациите са в материали на конференции, повечето без импакт фактор. Така например в периодичното издание “Nanoscience & Nanotechnology” на Издателството на БАН „Професор Марин Дринов“ са поместени през различни години 16 труда. Изпълнено е и изискването през последните 5 години да има не по-малко от по три научни публикации годишно, като те са: 6 за 2012 г., 12 за 2013 г., 13 за 2014 г., 26 за 2015г. и 5 за 2016 г. Доц. А. Елияс е първи автор в 16 труда.

Доц. А. Елиас е активен участник в двата проекта с НАТО „Наука за мир“: 977986 (2002-2006) и 982835 (2007-2010), изпълнението на които силно стимулира изследването на фотокаталитичните процеси за опазване на околната среда. Текущ е друг договор по тази тематика с ДФНИ Т02/16 „Нови наноразмерни полупроводникови материали, активиращи се със слънчева светлина с ефективност във фотокаталитични и усъвършенствани окислителни процеси“, където е включен доц. А. Елиас. Той е и ръководител на договор по линия на двустранно научно-техническо сътрудничество със Словакия на тема: “Фотокаталитично почистване на замърсени вода и въздух с помощта на наноструктурирани материали“ от 30.09.2016. Участвал е и в договор по линия на „Насърчаване на научните изследвания в приоритетни области“, с тематика „Наноразмерни фотокатализатори за утилизация на слънчевата светлина“ от 2008 г. Има още участия в договори по тематиката на конкурса. Бил е научен секретар на ИК-БАН 2007-2011 г. Участвал е в организационни комитети на симпозиуми и конгреси.

3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата.

Може определено да се твърди, че в трудовете на доц. А. Елиас са описани синтези на разнообразни фотокатализатори, някои от които са оригинални. Получените субстанции са охарактеризирани със съвременни методи, а тяхната фотокаталитична активност като правило е сравнена с тази на класически образци, което е изключително интересно и полезно.

4. Основни научни и научно-приложни приноси.

Поради тясно формулираното тематично направление на конкурса ще разгледам само онези от приносите, които се отнасят строго до него.

1. Значителна работа е свързана с конструирането и изпитването на реактори. Най-напред това са два газо-фазни реактора с плоско разположени фотокатализатори, както и реактор за течна фаза за използване на суспендиран катализатор (**Тр10**). Конструиран е и нов реактор с възможност за изпитания при температури до 260°C и прилагане на видима светлина. Той е изпитан за фотокаталитично почистване на въздух в две модификации- проточна и проточно-циркуляционна. Установени са оптималните параметри за неговото функциониране, както и подходящите дебелини на фотокатализаторите (**Тр23, Тр28, Тр88**).

2. Като правило синтезираните фотокатализатори са характеризирани със съвременни методи: XRD, SEM/EDS, TEM, XPS и BET и Мьосбауерова спектроскопия при наличие на желязо. Значителният брой на трудовете и разнообразието на изследваните фотокатализатори е причината да ги групирам по вид.

3. Пригответни са различни модификации на дотиран TiO_2 . Най-напред при TiO_2 това е осъществено със SiO_2 , като е третиран при висока температура до 800°C. Качествата на получените фотокатализатори са оценени по почистването на води с моделен замърсител азобагрилото кисело метало-комплексно хромово черно (Acid Black 194). Показано е, че катализаторът под формата на суспензия и съдържащ 80% анатаз и 20 % рутил е най-ефективен (**Тр8**). $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ са приложени в два конструирани фотореактора (**Тр10**). Резултатите от $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ са обобщени в **Тр36**. Влиянието на

титановия прекурсор и последващото термично третиране върху фотокаталитичните свойства на TiO_2 , получени по метода на струйната пиролиза е изучено в **Тр37**.

Синтезирани са **дотирани със злато** два вида комерсиални частици от TiO_2 . Изследвана е фотокаталитичната им активност във фотокаталитични реакции на окисление на замърсители 4-хлорфенол (анализатор ТОС Shimadzu) и азобагрилото Acid Black 194 (спектрофотометрично) (**Тр18, Тр19**). Най-висока фотокаталитична активност е измерена с образеца $1.6\% \text{Au}/\text{TiO}_2$ от суровина MirKat 400 (EuroSupport), след калциниране при 300°C . Същите образци са изпитвани и за почистване на въздух от етилен в газофазния фотокаталитичен реактор (**Тр90**) в проточен и проточно-циркуляционен режим, съответно в дифузионната и кинетичната област. В тези изпитания най-висока фотокаталитична активност е измерена за образеца TiO_2 , съдържащ $1.3\% \text{Au}$. Предполага се, че основна роля има най-високата специфична повърхност по BET на изходната субстанция TiO_2 MirKat 400. Фотокаталитичните свойства на образци от фотокатализатори $\text{Au}(0.5 \text{ т.}\%)/\text{TiO}_2$, предоставени от Испания, са изпитани за почистване както на води, така и на въздух (**Тр72**), като е направено подобрене на реактора с добавяне на газо-циркуляционна помпа и въздушен сплитер.

Показано е, че **дотираният с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ TiO_2** притежава повишена фотокаталитична активност в сравнение с тази на анатаза, както следва: с 5% в случая на почистване на въздух от етилен и с 8% за почистване на вода с 4-хлорфенол (**Тр22**). Известно подобрене на действието върху замърсителя във въздуха се забелязва при налагане на ултразвуково поле. Въздействието на последното е по-съществено при дотирането на TiO_2 с WO_3 (**Тр26**). Установен е благоприятният ефект на механичната активация върху илменита (FeTiO_3 – руден концентрат). По-продължителното смилане намалява размера на кристалитите, предизвиква постепенно червено отместване в спектъра и повишаване на каталитичната активност (**Тр42**). Получена е по-дребнозърнеста фаза от анатаз, отличаваща се с висока активност, прилагайки механично активирания илменит и обработка със сярна киселина в автоклав (**Тр66**).

Синтезиран е композитен фотокаталитичен **материал $\text{V}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$** с процентно съдържание на V_2O_3 1% и 2% . Използването на титанатни нано-тръбички е мотивирано с повишаване на дисперсността след накаляване. При използване на видима светлина фотокатализаторът $\text{V}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ е по-ефективен в сравнение с предишните изследвани системи $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ и чист TiO_2 за почистване на въздух от етилен (1000 ppm), а за почистване на вода от азобагрила системата $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ е по-високо ефективна (**Тр29**).

По оригинален метод, комбинирайки импрегниране и пиролиза, е синтезиран композитен наноразмерен **TiO_2 -активен въглен**. Установено е наличието на мезо- и микропори. Фотокаталитичното окисление на азо багрилото Acid Black 194 във водни разтвори е по-успешно със синтезирания при 680°C катализатор (**Тр44**). Тази работа е публикувана в списание с импакт фактор: *Central European Journal of Chemistry*. Интересно е да се отбележи, че това е най-цитираният труд с 13 цитата, но неизвестно защо той не е намерил място в Авторската справка. Активиране на TiO_2 с активен въглен чрез смилане в топкова мелница е осъществен в **Тр89**.

По зол-гел метод са приготвени трислойни покрития винаги с **един или два слоя TiO_2** и съответно **два или един слой ZnO** . Микро-вънновото облъчване обуславя по-ниска степен на кристалност и по-малки кристалити, формиращи грапава повърхност, водеща до

по-висока фотокаталитична активност (обезцветяване на воден разтвор на Малахитово Зелено) в сравнение с конвенционалния метод на третиране (**Tr45**). Тази работа също е публикувана в списание с импакт фактор и е цитирана 5 пъти.

Механохимичен синтез е приложен за дотиране на TiO_2 с CeO_2 в различни съотношения. Най-висока активност е показал образецът $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ (1:1) (**Tr55**).

Демонстрирана е висока фотокаталитична активност на $\text{Au/CeO}_2/\text{TiO}_2$, която е 1.6 пъти по-голяма от тази на Au/TiO_2 и 3.1 пъти по-добра от тази на чист TiO_2 . Твърди се, че при облъчване с УВ се осъществява особено ефикасно разделяне на носителите (**Tr74**). Оценявам тази работа като една от най-добрите. Тя е публикувана в списанието с относително висок импакт фактор (3.299) *Separation and Purification Technology* и за нея намерих 3 цитирания.

Показано е, че активирането на TiO_2 със солна киселина повишава фотокаталитичната ефективност (**Tr64**).

Приложен е механохимичен синтез на CdS/TiO_2 композит за фотокаталитично почистване на отпадни води при облъчване с видима светлина. Специфичната му повърхност е с 50% по-висока от тази на TiO_2 Degussa P25. Наблюдаваният синергизъм между двете фази се обяснява със съчетаването на електронната структура на двата компонента (**Tr80**). Синергизъм между двете фази действа и в случая на почистване на въздух, замърсен с етилен. При облъчване с видима светлина образецът CdS/TiO_2 , съдържащ рутил, има по-висока активност в сравнение с другия образец, съдържащ анатаз. Това се дължи на по-тясната забранена зона на рутила (**Tr81**).

4. Модифициране на ZnO. Използвайки като изходни вещества Fe_2O_3 (хематит) и ZnO и прилагайки механохимичен синтез е постигнато дотиране с 1 т.% желязо. Изпробван е за разграждане на пропанол, ацетон и етилен. Катализаторът е ефективен под въздействие на видима светлина (**Tr33**). Допълнително е използвано калциниране при 700°C и чрез XRD и Мьосбауерови изследвания е показано преобразуване в цинков ферит ZnFe_2O_4 . Установена е умерена активност при разлагане на хромено черно под въздействие на видима светлина (**Tr35**). Изследвани са и желязо-никелови ферити (**Tr39**). Фотокаталитичната активност на ZnAl_2O_4 в газофазния реактор отстъпва на тази на TiO_2 Degussa P25 по своята фотонна ефективност при облъчване с монохроматична UV-C светлина (254 nm) (**Tr40**). При използване на механохимична активация е варирано съотношението на изходните материали Fe_2O_3 и ZnO (**Tr49**). Добавянето на Fe_2O_3 към ZnO полупроводник намалява ширината на забранената зона в сравнение с чистия ZnO (**Tr41**). Комерсиални ZnO , TiO_2 и CeO_2 , са механохимично активирани и е изследвана тяхната фотокаталитична активност поотделно и в комбинации (**Tr97**).

Модифицирането на ZnO с 1.5 т.% **Mn, Co, Ni, Cu, Ag** е осъществено чрез импрегниране. Фотокаталитичните отнасяния на модифицираните системи превъзхождат тези на недотирания ZnO . Най-добри резултати са постигнати при дотирането с **Cu**. Резултатите са публикувани в международно списание с висок импакт фактор (2.828) *Environmental Science and Pollution Research* и са цитирани 4 пъти (**Tr53**). Влиянието на добавянето на **CuO** към ZnO е изследвано и в **Tr70**. Допълнителното механохимично активиране на Ag/ZnO образци повишава тяхната активност (**Tr77, Tr84**). Влиянието на дотирането на ZnO с 1.5 % **La** се оказва също благоприятно (**Tr57, Tr71**).

Показано е, че при активирането на ZnO с азотна киселина и последващо активиране с 1.5 т.% **La** XPS спектрите сочат включване на малки количества азот. Всичко това повишава

фотокаталитичната ефективност (Тр73). Изследвано е влиянието на третирането на ZnO с H_3PO_4 , HCl, H_2SO_4 и HNO_3 и последващо механотермично третиране. Най-добрите резултати са постигнати със HCl (Тр79). Ефектът на термичната и механохимична активация на ZnO е изследван върху способността за разрушаване на лекарствени средства (Тр98).

Приложени са различни методи за синтез на ZnO и са изследвани фотокаталитичните отнасяния на получените субстанции (Тр67). Успешно е приложен хидротермален метод (Тр69, Тр82, Тр87, Тр96).

5. Използван е механохимичен синтез за приготвянето на фотокатализатори CdSe. (Тр32, Тр 34). Изследвано е очистване на водни разтвори от азобагила и 4 хлорфенол (Тр32), както и очистване на въздух от етилен (Тр34). Отново чрез механохимичен синтез са получени и нанокристални прахове от ZnAl_2O_4 и CdSe. Те са нанесени като тънкослойни покрития върху търговски хроматографски плаки, имащи покритие от силикагел SiO_2 , прилагайки разработеният капиларния метод с насочваща въздушна струя. Моделният замърсител за тяхното окачествяване е толуол (Тр93).

Чрез двустепенен твърдотелен механохимичен синтез са получени нано-композитни материали CdS/ZnS. Разгледана е възможността за медицинско приложение. Статията е публикувана в списанието с най-висок импакт фактор (3.42): *Materials Science and Engineering: C* и за нея намерих още 5 цитирания (Тр75).

На основата на $\text{Al}(\text{OH})_3$ в комбинация с 10% CaCO_3 чрез метода на преципитацията са синтезирани фотокатализатори, калцинирани при две температури. Чрез допълнителна механотермичната активация са постигнати най-добрите резултати (Тр76).

Изследвани са фотокаталитичните свойства на феритни материали (Тр85, Тр86).

5. Отражение на научните публикации на кандидата в литературата.

Анализът на общия списък на цитатите, представен от доц. А. Елияс, показва, че за 71 публикации, имащи отношение към конкурса, се отнасят само 41. Съвсем лесно в Google Science, намерих допълнително още 25 цитирания за някои от тези работи. Така общият брой на намерените отзиви за указаните публикации надвишава изискуемия минимум. Тук искам да отбележа, че са представени други 279 цитата за 4 от изключените от конкурса 8 работи по споразумение с проф. В. Илиев и имащи отношение към изследвания в областта на фотокатализа, на които доц. Елияс е съавтор. Докато приносите на съавторите може да се разграничат до известна степен, то причината, поради която дадена работа е цитирана, се установява трудно. С други думи, не би било коректно цитатите на тези работи да бъдат напълно игнорирани, когато оценяваме приносите на доц. А. Елияс.

6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

Моите критични бележки се отнасят най-напред към оформянето на материалите за конкурса, като ще се спра само на някои от тях. Например публикациите за периода от 2000 г. досега могат да се намерят на поне три места, но, както стана ясно вече, не са селектирани прецизно онези публикации, които съвпадат точно с тематичното

направление на конкурса. Има само общ списък на цитатите на всички работи, като не са отделени онези, които са само за публикации по тематиката на конкурса. Този списък също не е съставен прецизно – необяснимо защо има названия на публикации, за които не са приведени цитати.

Списъкът на всички проекти, в които е участвал доц. А. Елияс е представен на английски включително и за българските проекти (!?!), но без селекция относно тематичното направление на конкурса. Проект с Русия е представен само с документ за кандидатстване.

Не бих казал, че авторската справка за приносите на доц. А. Елияс е съставена по най-добрия начин. Тя има по-скоро историко-емоционален, отколкото систематично-оценъчен характер. Освен това имам забележки към публикационната активност на доц. А. Елияс. Направеният анализ показва, че от многобройните негови работи се цитират предимно онези, които са в списания с импакт фактор. Изключение правят само 5 работи. Мисля, че не са положени достатъчно усилия, резултатите от изследванията да бъдат поместени в авторитетни международни списания. Сигурен съм, че тогава откликът в международната литература щеше да бъде подобаващ.

7. Лични впечатления на рецензента за кандидата.

Познавам доц. А. Елияс като активен участник в споменатите два договора по инициативата на НАТО „Наука за мир“. Някои от експериментите той провеждаше лично. Той изготвяше част от отчетите и редактираше всички отчети на ИК БАН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изхождайки от приносите, наукометричните данни, общата активност в областта на фотокатализа, мога да препоръчам на почитаемото жури да гласува за заемане на академичната длъжност „професор“ от доцент д-р **Александър Елияс Елияс в професионално направление 4.2 „Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“ за нуждите на Лаборатория „Съвременни окислителни процеси“ на Института по катализ, БАН по тематично направление „Фотокаталитични процеси за опазване на околната среда“.**

27.03.2017

Рецензент:

професор дхн Стефан Армянов