

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Соня Дамянова Иванова

Институт по катализ, Българска академия на науките

по конкурса за професор по професионално направление 4.2 “Химически науки” и  
научна специалност 01.05.16 “Химическа кинетика и катализ”, направление  
“Фотокатализ и УОП”, обявен в ДВ бр.6/20.01.2012  
с кандидат доц. д-р Веселин Иванов Илиев, ИК-БАН

В конкурса за професор участва само един кандидат - доц. д-р Веселин Иванов Илиев, който работи в лаборатория “Молекулен катализ с Център по ЕПР спектраскопия” на Институт по катализ (ИК), БАН.

### **Кратки биографични данни за кандидата**

Веселин Илиев е завършил Химически факултет на Софийския университет “Св. Св. Климент Охридски” през 1968 г., специалност “Органична химия”, с много добър успех от семестриалните изпити и държавния изпит. През същата година постъпва на работа в Институт по органична химия (ИОХ), БАН, като химик-специалист. Кандидатът защитава дисертационен труд през 1979 г. на тема “Влияние на някои физико-химични свойства и взаимодействия на комплекси с пренасяне на заряд” за получаване на научната степен “доктор”. През периода 1972 – 1988 г. последователно заема длъжностите научен сътрудник III-I степен в ИОХ, в последствие в ИК, а от 1988 г. е научен сътрудник II ст., понастоящем “доцент”. Специализирал е във Вроцлавския университет (Полша) – 1979 г., Бременския университет (Германия) – 1986 – 1987 г. и Нотингамския университет (Великобритания) – 2004 г. През периода 2000-2008 г. кандидатът е бил ръководител на лаборатория „Хомогенен катализ”, а понастоящем той е ръководител на тематична група „Фотокатализ и СОП” в ИК-БАН.

Научната работа на доцент Илиев, която ще бъде анализирана подробно по-долу, е разнообразна по тематика, но е изцяло в областта на катализа. Той активно участва в разработването на научни проекти по линията на НАТО, договори с МОН и с чуждестранни научни институции.

## Описание на материалите, които кандидатът е представил

Научните приноси на доцент Веселин Илиев за целият му научен период са публикувани в общо 63 научни статии, от които 43 са в списания с импакт фактор, а за конкурсния период те са 41. За конкурса кандидатът е представил следните материали:

- Научни статии – **38** броя, от които **23** са публикувани в международни научни списания с ИФ като *Appl. Catal A: Gen.* (ИФ=3.64); *J. Mol. Catal. A: Chem.* (ИФ=3.16); *Magn. Reson. Chem.* (ИФ=1.33); *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.* (ИФ=2.52) и др. Важно е да се отбележи, че той има 4 самостоятелни труда, а в 26 публикации е на първо място

- Доклади на международни и национални научни форуми, отпечатани в пълен текст в съответните сборници, с издателство и редактор или научен комитет **8** бр., в т.ч. **6** доклада на национална конференция

- Разделителен протокол за **7** научни труда, в които кандидатът има водещо участие и главен принос

- Един патент и три научно-приложни разработки

- Участие в научни форуми: за конкурсния период в международни – **54**, а в национални – **31**; общо за целия научен период е съответно **72** и **68**.

- Участие в научно-изследователски проекти и договори – общо **23**, от които за конкурсния период **8** са международни, в т.ч. **3** научни проекта финансирани от НАТО и **5** проекта - по линията на двустранно сътрудничество на ИК-БАН с международни научни институции (ЕБР); **3** проекта с НФ “Научни изследвания” към МОМН; **1** проект с Изпълнителна агенция за насърчаване на малки и средни предприятия, МИЕ.

- Ръководител на **2** докторанти

Трябва да се подчертае, че в трудовете 3 и 6 са изследвани с помощта на физични методи електронната структура и междумолекулните взаимодействия в метални хелатни комплекси. Този подход е прилаган многократно при охарактеризиране на катализаторите и фотокатализаторите на изследваните подолу редокс процеси. Всички останали трудове попадат в направлението „Фотокатализ и усъвършенствани окислителни процеси” по което е обявен конкурса за професор.

## Основни научни и научно-приложни приноси на кандидата

Научната дейност на доцент В. Илиев тематично може да се обедини в 3 основни направления, както той е представил в авторската си справка, а именно:

- Електронна структура и междумолекулни взаимодействия в поликристални хелатни комплекси на Cu (II) (трудовете № 3 и 6 от списъка на публикациите)

- Катализатори за отстраняване на меркаптани от нефтени фракции (Мерокс процес) и алкални сулфиди от отпадни води. (трудове № 1,2,4,5,7,9-12,14-16)
- Фотокаталитични редокс процеси. (трудове № 8,13,17-20,21-24 и 26)

*Основните научни и научно-приложни приноси* на кандидата се отнасят главно до получаване и физикохимично характеризиране на нови каталитични материали с помощта на съвременни методи и техники (ИЧ, ЕПР, ЕНДОР, Фотоелектронна спектроскопия и други), обогатяване на съществуващи знания, доказване на нови факти и закономерности в теорията и практиката на катализа, по-специално в областта на екологичния катализ. Посъществените от тях биха могли да се резюмират накратко по следния начин:

1. Изследвана е електронната структура и структурните промени на бис-хелатни комплекси на мед (II) с помощта на ЕПР, ЕНДОР, ИЧ-спектроскопия и рентгеноструктурен анализ (тр.3,6).

2. Създадени са нови каталитични системи за отстраняване на меркаптани от нефтени фракции на основата на кобалтови фталоцианинови комплекси и метални халкогениди, *закрепени върху различни носители*:

(а) Установено е, че скоростта на окисление на тиоли или алкални сулфиди, катализирана от кобалтови фталоцианинови комплекси с периферни заместители от вида на фенокси или трет. бутилови групи, закрепени върху активен въглен, е 3- 8 пъти по-висока от тази на несубституирани кобалтови фталоцианинови комплекси – (тр.4,5,7-12,14-16) На базата на тези резултати, Co(II) фенокси фталоцианинови комплекси, закрепени върху активен въглен, са патентовани през 1989 г. като катализатори за окисление на меркаптани в нефтени фракции (тр. 5), показващи по-висока каталитична активност от тези, патентовани до този момент;

(b) С цел повишаване дисперсността на кобалтови фталоцианинови комплекси (CoPc, CoPc(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub> и CoPc(COONH<sub>4</sub>), съответно тяхната ефективност като катализатори за окисление на сяросъдържащи и други съединения, те са инкорпорирани в суперклетката на NaX зеолит (тр.1,10,11). Установено е, че активността на тези катализатори при окисление на 2-меркаптоетанол е с 40% по-висока от тази на фталоцианинови комплекси, закрепени на повърхността на SiO<sub>2</sub> (тр. 1);

(c) Установено е, че активността в редокс процесите на кобалтови фталоцианинови комплекси, итеркалирани чрез анионен обмен в междуслойните пространства на хидроталкитоподобни слоеви двойни хидроксида, зависи от тяхната изходна концентрация (тр. 8,11). При хидрофобно модифициране на хидроксидите скоростта на окисление на S-съдържащи съединения се повишава, което е обусловено от по-лесния

дифузионен достъп на тези съединения и кислорода до итеркалираните фталоцианинови молекули;

(d) Получени са катализатори на базата на халкогениди на преходни метали:  $\text{MoS}_2$ , композити  $\text{CoS/MoS}_2$  и  $\text{NiS/MoS}_2$ , литий- и калий-интеркалиран  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NiPS}_3$ , закрепени върху активен въглен, хидроталкит,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{SiO}_2$  (тр. **12, 14-16**). Подобно на кобалтовите фталоцианинови комплекси те показват висока активност при окисление на 2-меркаптоетанол и сулфиден йон.

3. Изследвани са *фотокаталитични редокс процеси* в хомогенна и хетерогенна среда:

(a) Използвани са фталоцианинови комплекси за *хомогенно-каталитично фотоокисление* на органични и неорганични съединения *при облъчване с видима светлина* (тр. **8,13,17-20**). Установено е, че ефективността на изследваните фотокатализатори силно зависи от агрегацията на фталоцианиновите молекули. При повишаване на мономерната форма на фталоцианиновите комплекси скоростта на фотокаталитично окисление се повишава до 9 пъти, а стабилността им към фотодеструкция 2-7 пъти (тр. **8**). Чрез синтез на стерично запречени от заместители фталоцианинови комплекси са получени катализатори с ниска степен на агрегация и висока фотокаталитична активност (тр. **13**). Скоростите на фотокаталитично окисление на сярасъдържащи съединения в присъствие на тези катализатори са 8 пъти по-високи от регистрираните за стерично незапречените им аналози. Синтезирани са полиядрени фталоцианинови комплекси, които са използвани при фотокаталитично окисление на сярасъдържащи съединения, при които фотокаталитичната активност е 2-8 пъти по-висока тази, регистрирана за съответните моноядрени катализатори (тр. **17,18,20**);

(b) Получени са катализатори за *хетерогенно-фотокаталитично окисление* на органични и неорганични съединения чрез закрепяне на фталоцианинови комплекси на молекулно ниво върху носители с диелектрични свойства (зеолити и хидроталкити, тр. **9,10,11**), запазвайки способността си да генерират синглетен кислород. Друг вид катализатори, получени чрез закрепяне на халкогениди на преходни метали в кристално състояние върху оксидни носители-хидроталкити, зеолити и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (тр. **12,14,15**), са фотокатализатори с полупроводникови свойства с тясна забранена зона. Установено е, че в присъствието на закрепени фталоцианинови комплекси протича пълно окисление на сярасъдържащи съединения и фотокаталитичната им активност е по-висока от тази на метални халкогениди;

(c) Проведени са фотокаталитични процеси с участието на сдвоени катализатори с полупроводникови свойства (т.н. *сенсабилизиран фотокатализ*). При облъчване с видима светлина е изследвано фотокаталитичното окисление на сярасъдържащи съединения и

феноли във водна среда (тр. **21-24,26**). Установено е, че фотокаталитичната активност на фталоцианинови комплекси, закрепени върху носители с полупроводникови свойства ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{WO}_3$ ) е по-висока от тази на комплекси, закрепени върху носител с диелектрични свойства ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Изследван е механизма на деструкция.

#### 4. Фотокатализ с неорганични оксиди с полупроводникови свойства:

(а) Получени са фотокатализатори, *възбуждащи се при облъчване с ултравиолетова светлина*, на базата  $\text{TiO}_2$  (поликристални наноразмерни смесени  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  прахове, тр. **27**) и повърхностно модифициран  $\text{TiO}_2$  с наночастици от благороден метал (Ag, Au, Pd, Pt, тр. **25, 28-31,36**). Установено е, че ефективното протичане на деструкция на замърсители на води при използването на втория вид фотокатализатори зависи от размера на частичките благороден метал, баланса между количеството на металните наночастици, закрепени на повърхността на  $\text{TiO}_2$  и неговия адсорбционен капацитет, но не се влияе от химическата природа на благородния метал;

(б) Фотокатализатори за оползотворяване на *слънчева светлина* на базата на неорганични оксиди с полупроводникови свойства. Синтезирани са сдвоени наноразмерни оксидни фотокатализатори  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (композиции, тр. **32,35**), азот-дотиран  $\text{TiO}_2$  (N- $\text{TiO}_2$ , тр. **33,34**), които допълнително са модифицирани повърхностно с Au наночастици ( $\text{Au}/\text{TiO}_2$  и  $\text{Au}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  и  $\text{Au}/\text{N-TiO}_2$ ). Фотокаталитичната активност на катализаторите е изследвана при деструкция на 4-хлорфенол и оксалова киселина при облъчване поотделно с видима и ултравиолетова (УВ) и с комбинирана ултравиолетова-видима светлина. Установено е, че при облъчване с видима или УВ светлина скоростните константи на деструкция на оксалова киселина или 4-хлорфенол са по-високи за сдвоените катализатори в сравнение с тези за индивидуалните оксиди. По отношение на азот-дотирания  $\text{TiO}_2$  настъпва пълно окисление на 2-пропанол и оксалова киселина при облъчване с УВ, видима и комбинирана УВ-видима светлина. Скоростните константи на деструкция при различните видове облъчвания нараства многократно в случая на модифицирани със златни наночастици фотокатализатори;

(с) Фотокаталитични процеси, протичащи *с участие на озон*. По-горе описаните фотокатализатори с полупроводникови свойства ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  или  $\text{Au}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) са използвани при деструкция на органични замърсители на води при облъчване с УВ или видима светлина в присъствие на  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  или смес  $\text{O}_2\text{-O}_3$  (тр. **37,38**). Направен е паралел между ефективността на фотокаталитичните процеси протичащи в присъствие на  $\text{O}_2$  с тези, които се осъществяват с участието на озон. Установено е, че при облъчване с УВ или видима светлина скоростните константи на фотокаталитична деструкция на 2,4,6-тринитротолуол (TNT) или оксалова киселина са много по-високи в

присъствие на озон, което се дължи на допълнително генериране на НО<sup>•</sup> радикали от озона върху зоната на проводимост на TiO<sub>2</sub> и на фотолизата на O<sub>3</sub> при облъчване с УВ.

Важно качество на по-голяма част от рецензираните трудове е тясната им връзка с практиката и по-специално с приложен фотокатализ. Резултатите от изследванията по фотокаталитично окисление на различни съединения, замърсяващи въздуха или водата, са добра основа за разработване на технологии за химична деструкция на тези замърсители. Изследванията по създаване на нови фотокаталични материали са от значителен интерес за фотокатализа. Доказателство за **научно-приложните приноси и иновационна** дейност на кандидата е неговото участие в научно-приложни разработки, предложени за производство и внедряване:

- Разработка на фотокаталитични модули и устройства за очистка на въздух в затворени помещения (SKR-01, SKR-02). Краен потребител-Атаро Клима-Пловдив (Приложения **6.1** и **6.2**)
- Технология и прототип на инсталация за почистване на отпадни води от хранително-вкусова промишленост. Краен потребител-“Преста Инжинеринг”-София (Приложение **6.3**)
- Разработване на технология и устройства за разлагане на озон- Краен потребител “ПЛАСТКОМ” ЕООД, Габрово (Приложение **6.4**)

### **Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранна литература**

Трудовете на доцент Илиев са получили ясно изразена положителна оценка и признание от научната общност у нас и в чужбина, показател за което е положителното и широкото им цитиране в специализираната научна литература, както и установеното сътрудничество и съвместни публикации с чуждестранни специалисти в основните направления на неговата научна дейност.

В представената от кандидата справка за цитатите за целия период е 920 цитата, а за конкурсния са забелязани общо 766 цитата на 25 публикации като почти всичките са от чуждестранни автори в международни списания и материали на научни форуми. H-индекс е 17. Важно е да се отбележи едно съществено постижение на кандидата – 12 публикации (№ 2,7,8,11,13,14,20,21,24,28,29,30 от списъка на публикациите) са цитирани над 40 пъти. Например, публикациите № 2 е цитирана 52 пъти, №7 и 8 – 47 пъти, №11-58 пъти, №13 и 21 - 67 пъти, №24 и 29 – 44 пъти, №28 – 81 пъти и др. Така кандидатът надхвърля

значително препоръчителните изисквания (60 цитати) от правилника за условията и реда за заемане на академичната длъжност “професор”.

### **Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата**

Към научните трудове на доцент В. Илиев не могат да се отправят критични бележки, които да засягат тяхната целесъобразност, методичен подход и интерпретация на експерименталните резултати.

Бих си позволила обаче да направя следните препоръки: (1) да се потърсят възможности за патентиране на някои оригинални решения в трудовете на кандидата, като някои методи за получаване на нови фотокаталитични материали и приложението им при деструкция на замърсители на вода и въздух; (2) част от предоставения материал може да се систематизира в монография, публикувана в реномирано международно списание.

### **Заклучение**

Научните постижения на доцент В. Илиев са безспорни и са получили висока оценка и международно признание. Важно е да се отбележи, че д-р В. Илиев е изграден специалист по актулните проблеми в областта на фотокализ и е един от първите изследователи в това направление не само в България, но и в световната научна общност. Направените изследвания и обобщения са на високо научно ниво и на тяхна основа през последните 10 - 15 г. се формира важно научно направление в Институт по катализ – фотокатализ. От 30 години познавам лично доц. В Илиев и следя неговата работа. Той е високо ерудиран и изключително трудолюбив, показващ умение да работи в колектив със собствен принос и идеи. Той е единствен автор на 4 научни труда.

По своя обем и качество всички наукометрични показатели на доцент В. Илиев не само отговарят, но и надхвърлят значително препоръчителните изисквания за заемане на академичната длъжност „професор” в Правилника на ИК-БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности.

На основание на гореизложеното препоръчвам с убеденост и удоволствие на Научното жури при ИК – БАН да присъди на **доцент д-р Веселин Иванов Илиев** академичната длъжност **“ПРОФЕСОР”** по научната специалност 01.05.16 “Химична кинетика и катализ”, направление “Фотокатализ и УОП” за нуждите на ИК – БАН.

12.05.2012 г.  
г. София

Рецензент:  
(проф. дхн Соня Дамянова)