

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Константин Хаджииванов  
член на научното жури  
по конкурс за заемане на академична длъжност “професор”  
по специалност 4.2. химически науки (01.05.16 химична кинетика и катализ),  
обявен от Института по катализ - БАН  
в Държавен вестник, брой 6 от 20.01.2012 г.  
с кандидат доц. д-р **Веселин Иванов Илиев**

За участие в обявения от Института по катализ към БАН конкурс за научното звание професор по специалността 01.05.16 – химична кинетика и катализ (ДВ бр. 6/20.01.2012 г.) се е явил като единствен кандидат доц. д-р Веселин Иванов Илиев. Предоставените ми за рецензия материали са редовни и изключително добре подредени и оформени.

### I. Общи данни за кандидата

Доц. Илиев е роден в София през 1943 г. Висшето си образование завършва в Химическия факултет на Софийския Университет “св. Кл. Охридски” през 1968 г. с много добър успех и придобива квалификация *специалист химик органик*. Непосредствено след това постъпва на работа в Института по органична химия на БАН, а след обособяването на Института по кинетика и катализ (по-късно Институт по катализ) преминава на работа в него. За научен сътрудник е избран през 1972 г.

През 1979 г. получава диплома от ВАК за *кандидат на химическите науки* въз основа на успешно защитена дисертация на тема “Влияние на някои физико-химични свойства и взаимодействия на комплекси с пренасяне на заряд” и с научен ръководител ст.н.с. Ст. Дянков.

През 1988 г. д-р Илиев е избран за ст.н.с. II ст. по специалността *химична кинетика и катализ* – отново в Института по катализ.

В периода 2000-2009 г. е ръководител на лаборатория „Хомогенен катализ“, а след реструктурирането на института през 2009 г. оглавява групата „Фотокатализ и СОП“.

От 1988 г. е член на Научния съвет на Института по катализ. Бил е Председател на Общото събрание на учените от института.

По време на научната си кариера г-н Илиев е специализирал дългосрочно в два световноизвестни научни центъра: в гр. Вроцлав – Полша, в групата на акад. Ежовска-Чепетовска (1979 г.) и в гр. Бремен – Германия в групата на проф. Вьорле (1986-1987 г.). Осъществил е и една краткосрочна специализация в Нотингам – Великобритания (1984 г.). Владее английски и руски езици. Понастоящем подготвя двама докторанта.

## **II. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата**

Доц. Илиев кандидатства в конкурса с 38 научни публикации от които 24<sup>1</sup> са публикувани в списания с импакт фактор и две - в Bulgarian Chemical Communications, което също вече има импакт фактор. От останалите 12 труда един е немски патент, 7 са публикувани в списания без импакт фактор, а 4 – в протоколите на международния симпозиум по хетерогенен катализ. Два от тези труда са цитирани от чуждестранни автори и съгласно установената традиция могат да се приравнят към трудове в списания с импакт фактор. Всички представени трудове са публикувани след заемане на академичната длъжност доцент (старши научен сътрудник II ст.). Четири от статиите са самостоятелни, а в основната част от останалите статии д-р Илиев е първи автор, което е несъмнено указание за съществената му и/или водеща роля в изследванията. Приложени са и разделителни протоколи, които детайлизират неговите и на съавторите му приноси.

Голяма част от трудовете са публикувани във високо-реномирани международни списания:

1. Девет статии в Journal of Molecular Catalysis, Part A: Chemical – IF = 2.872;
2. Четири статии в Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry – IF = 2.243;
3. Две статии в Applied Catalysis, Part A – General – IF = 3.384;
4. Две статии в Catalysis Communications – IF = 2.827;
5. По една статия в: Applied Catalysis, Part B – Environmental – IF = 4.749; Desalination – IF = 1.851; Spectrochimica Acta – Part A – IF = 1.770 и Magnetic Resonance in Chemistry – IF = 1.247.

Освен това научни резултати на Илиев са отразени като резюмета в протоколите на 54 международни научни форума.

Значително е и участието на д-р Илиев в различни проекти – за конкурсния период той участва в 8 международни и 4 национални проекта. Има едно внедряване и

---

<sup>1</sup> Кандидатът не е включил в справката една статия в поредицата Studies in the Surface Science and Catalysis, която има импакт фактор за периода.

едно изобретение. В два крупни проекта, финансирани от НАТО, е зам. ръководител. Ефективно сътрудничи с учени от България, Полша, Германия, Италия, Гърция, Англия и Русия.

Извън всякакво съмнение е, че материалите, представени от кандидата, надхвърлят националните критерии за заемане на академична длъжност професор, както и специфичните изисквания на Института по катализ. H-индексът на представените научни публикации е 17, което определено надвишава и специфичните изисквания на множество водещи институти в света.

Преглед на представените материали показва, че кандидатът има ясно изразена тематика, която основно е свързана с окислително-редукционни каталитични и фотокаталитични процеси. При изследванията е използван комплексен подход, включващ синтез, детайлно физикохимично охарактеризиране посредством множество методи, теоретични изследвания и каталитични измервания.

### **III. Основни научни приноси**

Научните приноси на кандидата са изключително детайлно описани в приложената справка. По-надолу ще се опитам да обобщя накратко най-съществените по мое мнение приноси:

1. Окислително-редукционни фотокаталитични процеси. В тази тематика са включени повечето от работите, представени за участие в конкурса (№ 8 до № 38). Приносите могат да се обобщят в няколко групи:

1.1. Серия от работи са посветени на класическия фотокатализатор –  $\text{TiO}_2$ , като са използвани редица способности за подобряване на фотокаталитичните му свойства. Така например, установена е четири пъти по-висока фотокаталитична активност (при УВ облъчване) в процеса на минерализация на 4-хлорфенол върху смесен  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  оксид в сравнение с класическия  $\text{TiO}_2$  фотокатализатор, предлаган от Дегуса [27].<sup>2</sup> Това е приписано основно на понижаване на вътрешно-обемните дефекти в титановия оксид. Друг подход е модифицирането на титановия оксид с частици на благородни метали (уловки за електрони, възпрепятстващи рекомбинацията електрон - дупка). Важен резултат е, че повишаването на фотокаталитичната активност не зависи от вида на метала в нанесената наночастица. Необходим е и оптимален размер на металните

---

<sup>2</sup> Използвана е номерацията на трудовете, предоставена от кандидата.

наночастици. От една страна понижаването на този размери води до повишаване на фото-ефективността, но от друга – води до блокиране на активната повърхност на носителя, където протича адсорбцията на реактантите (ксиленолоранж и оксалова киселина) [25, 28-31, 36].

За оползотворяване на слънчевата светлина е използвано модифициране чрез закрепяне на наноразмерни частици от  $WO_3$  и злато [32,35] или чрез добре известното модифициране на повърхността на титановия диоксид посредством нитридиране (N- $TiO_2$  [33,34].

УВ-фотоминерализацията на 4-хлорфенол и оксалова киселина е значително по-ефективна при модифициране на  $TiO_2$  с  $WO_3$ . Повърхностното модифициране със златни наночастици води до неколkokратно нарастване на скоростта както при облъчване с УВ-, така и с видима светлина [32,35]. Модифицирането със злато оказва положително влияние и върху фотоактивността на N- $TiO_2$  при разлагането на оксалова киселина – в този случай активността нараства около два пъти при облъчване с УВ- или видима светлина [33,34].

В две работи [37,38] е изучено влиянието на присъствие на озон в кислорода при фотодеградацията на 2,4,6 тринитротолуол и оксалова киселина върху  $TiO_2$ ,  $WO_3/TiO_2$ ,  $Ag/TiO_2$ ,  $Au/TiO_2$  и  $Au/WO_3/TiO_2$ . Както модифицирането на титановия диоксид, така и присъствието на озон водят до чувствително повишаване на скоростта на деструкция.

1.2. В серия от шест работи [8,13,17-20] е изследвано фотокаталитично (с видима светлина) окисление в хомогенна фаза. За целта са използвани фталоцианинови (включително новосинтезирани) комплекси. Изследвано е предимно окислението на сярясъдържащи съединения ( $Na_2S$ ,  $K_2SO_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ , 2-меркаптоетанол и 2-меркаптобензтиазол), а в една работа [20] и на феноли. Установена е висока фотокаталитична активност на неметални и цинк-съдържащи фталоцианинови комплекси (за разлика от кобалт-съдържащи комплекси), като крайните продукти са сулфати (или сулфонови киселини при окисление на 2-меркаптобензтиазол) [8]. Показано е, че мономерната форма е по-активна и са предложени методи за нейното стабилизиране. Установена е ролята на синглетния кислород за пълното окисление [8,13,19]. В друга серия от работи е показано, че специално синтезирани полиядрени комплекси проявяват до 8 пъти по-висока активност от моноядрените комплекси [17,18,20]. Тази висока активност е свързана с нарастването на квантовият добив на синглетен кислород и с по-високата локална концентрация на реагентите.

1.3. В други шест работи се разглежда фотоокисление в хетерогенна среда [9-12,14,15]. За целта фталоцианинови комплекси и метални сулфиди са имобилизирани върху  $\text{SiO}_2$ , зеолити,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или хидроталкити. Показано е преимущество на носители като  $\text{NaX}$  и хидроталкити пред  $\text{SiO}_2$ , тъй като те стабилизират мономерната форма на фталоцианиновите комплекси. Установено е, че и в този случай цинкови фталоцианинови комплекси запазват способността си да генерират синглетен кислород при облъчване. Предложена е и хидрофобна модификация на носителите, което води до намаляване на преченията от адсорбирана вода [9-11].

Изучена е фотокаталитичната активност на серия от нанесени сулфиди [12,14,15]. Активността на този тип съединения се дължи на факта, че те са полупроводници с тясна забранена зона и при облъчване с видима светлина може да се осъществява пренос на електрон от валентната зона към зоната на проводимост. Макар и повишаване на активността да е постигнато чрез диспергиране върху носители, тя е по-ниска от установената за фталоцианинови комплекси.

Към тази група бих причинил и изследванията върху т. нар. сдвоени катализатори, които представляват нанесени микрокристали от фталоцианинови комплекси на  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Co}$  и комплекси без метален атом [21-24,26]. Изучено е окислението на  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и феноли, а за носителите са използвани оксиди с диелектрични ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) или полупроводникови свойства ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ). Всички материали проявяват фотокаталитична активност, но тя е значително по-висока при тези с полупроводникови носители. Получени са надеждни данни за механизма на процесите и е установен допълнителен електронен пренос от зоната на проводимост на фотовъзбудените фталоцианинови полупроводници към зоната на проводимост на полупроводниковите носители.

**2. Катализатори за отстраняване на меркаптани от нефтени фракции и алкални сулфиди от отпадни води.**

В по-ранни работи детайлно са изучени катализатори за почистване от серни съединения - нефтени фракции от меркаптани и отпадни води от сулфиди [1,2,4,5,7]. Част от изследванията в тази насока са включени и в описаните по-горе работи [9-12, 14-16], свързани с фотокатализа, като активността “на тъмно” служи като реперна величина.

С цел повишаване на дисперсността на фталоцианинови комплекси те са нанесени върху различни носители, което в определени случаи води до значително

повишаване на активността (до 2-3 порядъка) при окисление на етантиол и етилбензен. Установена е по-висока активност на комплекса при нанасяне върху NaX в сравнение с SiO<sub>2</sub> [1], което се дължи на стабилизиране на мономерната форма в кухините на първия носител.

Синтезирани са нови класове кобалтови фталоцианинови комплекси с периферни заместители, затрудняващи полимеризацията им [2,4]. Тези комплекси са нанесени върху активен въглен и е установена до 8 пъти по-висока активност в сравнение със съответните незаместени катализатори. Допълнително повишаване на активността е наблюдавано в присъствие на люисови бази. Резултатите са патентно защитени [5].

### 3. Медни хелатни комплекси.

Две ранни работи на кандидата [3,6] са посветени на детайлното изучаване на електронната структура и междумолекулните взаимодействия в поликристални хелатни комплекси на Cu<sup>2+</sup> посредством комбинация на серия от физикохимични методи за охарактеризиране. Макар и тези две работи да са встрани от основната тематика на кандидата, те се включват в тематиката на конкурса.

## IV. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература

По данни на доц. Илиев върху представените за участие в конкурса работи към момента на подаване на документите са забелязани 786 цитирания. Основната част от тези цитирания са отразени в световните бази данни Web of Knowledge и/или SCOPUS. Искам да подчертая, че единадесет от трудовете са цитирани по над 40 пъти. От направена справка личи, че множество от позоваванията са обстойни и признаващи водещата роля на кандидата в съответните изследвания. Общият брой на забелязани цитати е над 900.

## V. Други

Макар и да не влиза в задълженията на рецензента, бих искал да отбележа, че доц. Илиев е навършил пенсионна възраст, което намалява перспективите му за бъдеща научна кариера. Предлагам на НС и на ръководството на Института за катализ да обмисли подходящи форми за използване на квалификацията на д-р Илиев.

Познавам слабо кандидата, с който сме в колегиални отношения. Следва да отбележа членството му в Европейската федерация на каталитичните дружества (EFCATS), Международна асоциация на каталитичните дружества (IACS) Американското нано-дружество и ЕПР дружеството в България, както и участието му в организационните комитети на „EuroCat - VII“ (2005 г.), и 10<sup>th</sup> Международен симпозиум по хетерогенен катализ (2008 г.).

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**Като имам предвид научните приноси на кандидата, както и правилника на Института по катализ, убедено предлагам на Научното жури да гласува ЗА заемане на академична длъжност „професор” по химия (специалност 01.05.16 химична кинетика и катализ) от доц. д-р Веселин Иванов Илиев.**

проф. дхн К. Хаджииванов  
София, 16.05.2012