

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-н Красимир Иванов Иванов - катедра „Обща химия” на Аграрен университет – Пловдив, на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” в Института по катализ, БАН

Със заповед № РД-09.07 от 15.01.2013 г. на Директора на Института по катализ на БАН (ИК) съм определен за член на научното жури в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” в ИК по професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ”, обявен за нуждите на лаборатория „Нови каталитични материали и наноразмерни катализатори” на ИК.

1. Общо представяне на получените материали

Единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „професор”, обявен в Държавен вестник, бр. 91 от 20.11.2012 г. и в интернет-страницата на Института по катализ на БАН, е доц. д-р Васко Данаилов Идакиев.

Представеният от д-р Идакиев комплект материали на хартиен и електронен носител е в съответствие с член 19 от ЗРАСРБ, член 12 (3) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в БАН и член 67 (1) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Института по катализ на БАН.

За участие в конкурса кандидатът е приложил общо 46 научни публикации, 2 патента и всички необходими документи за участие в конкурс за АД „професор” в ИК при БАН. Четиридесет и четири от публикациите са излезли от печат, една е под печат и една е в процедура на рецензиране.

2. Кратки биографични данни на кандидата

Доц. Идакиев е завършил Висшия химико-технологичен институт – София със специалност „Технология на неорганичните вещества”, през 1980 година. Започва работа като химик в Института по органична химия, а след 1984 г. е асистент, гл. асистент и доцент в ИК. През 1991 г. защитава докторска дисертация на тема “Структура и каталитична активност на желязохромен катализатор за конверсия на въглероден оксид с водна пара, промотиран с кобалтов оксид”. Специализирал е в Институт по катализ - Новосибирск и Университета в Намюр, Белгия.

Оценка на научната и научно-приложна дейност на кандидата

- *Научни статии:*

В обявения конкурс доц. Идакиев участва с 46 публикации, 29 от които в международни списания (общ импакт фактор 80.65, като 6 от тях са в Applied Catalysis A: General, 6 в Applied Catalysis B: Environmental, 4 в Catalysis Today, 3 в Studies in Surface Science and Catalysis, 2 в Journal of Materials Science и по 1 в други списания, между които и Journal of Catalysis. 15 от публикациите са в материали от конференции и само 2 в списания без импакт фактор. Представената научна продукция значително надхвърля изискванията на ИК за заемане на АД „професор” (20 публикации, от които не по-малко от 15 в списания с импакт фактор).

- *Участие в национални и международни научни форуми:*

За периода на конкурса работи с участието на доц. Идакиев са представени на 30 международни и 20 национални научни форуми, между които XIV Световен конгрес по катализ - Сеул, Корея (2008); VI Световен конгрес по окислителен катализ - Лил,

Франция (2009); IX и X Международен симпозиум по научни основи за получаване на хетерогенни катализатори - Льовен, Белгия (2006 и 2010); VII, VIII и IX Европейски конгрес по катализ (2005, 2007 и 2009); III Международна конференция "Gold 2006", Лимерик - Ирландия и др. Общият брой на представените доклади е 69, от които 4 устни и 65 под формата на постер.

- *Авторски свидетелства и патенти:*

Доц. Идакиев е съавтор на 6 патента и 2 авторски свидетелства. В конкурса участва с 2 патента, единият от които заявен в Испания.

Научни и научно-приложни приноси

Научните приноси на кандидата са детайлно описани в приложената справка, съгласно която те са в 2 основни направления:

1. Научен подбор на нови наноструктурирани оксидни системи с дефинирана морфология и структура за синтез на нови активни катализатори при получаване на чист водород чрез реакциите на конверсия на въглероден оксид с водна пара (КВОВП) и селективно окисление на СО в присъствие на водород (СелОкс);
2. Получаване на нови йерархични наноструктурирани и мезопорести материали като носители на катализатори за пълно окисление на ЛОС.

Ще се опитам да обобщя накратко най-съществените по мое мнение резултати и приноси, като акцентът ще бъде върху тези, в които доц. Идакиев има водеща роля:

Изучаването на наноструктурирани мезопорести материали е намерило отражение в публикации № 10, 11, 12, 15, 16, 22, 23, 26, 29, 36, 37 и 39, като в почти всички (с изключение на № 23 и 37) доц. Идакиев е водещ автор. За пръв път са изследвани мезопорести титанов оксид (№ 10, 68 цитати, включена в Топ 25 на Appl. Catal. A), цериев оксид (№ 23, 61 цитати, включена в Топ 25 на Catal. Today A) и циркониев оксид (№ 15, 31 цитати, включена в Топ 25 на Appl. Catal. B) като носители за злато съдържащи катализатори за реакцията КВОВП. И трите изследвания са в съавторство с колеги от Белгия, Китай и Швеция, което е позволило използването на богат арсенал от физични и физикохимични методи за охарактеризиране на материалите – XRD, SEM, HRTEM, FT-IR, TPR, AAS и др. При получаването на мезопорестите оксиди на Ti и Zr като сърфактант е използван полиоксиетилен (6) тридецил етер. След хидротермалната обработка и отстраняването на сърфактанта полученият материал се суши при 80° С и по DP метода се нанася от 1 до 5 (6) % злато, като крайната температура на наляване във въздушна среда е 400° С. При получаването на цериевия оксид като сърфактант е използван цетилтриметиламониев бромид, а температурата на наляване е 550° С. И в трите случая при каталитичните измервания е използвана поточна апаратура при обемна скорост 4000 h⁻¹, концентрация на СО 4.494 об. % и налягане на водните пари 31.1 кПа. Резултатите от измерването на каталитичната активност на Au/TiO₂ и Au/ZrO₂ катализатори показват, че критичен за активността е размерът на златните частици, а не общото съдържание на злато. Според направеното сравнително изследване Au/ZrO₂ със съдържание на злато 2.5 % превишава по каталитична активност еталонния катализатор на World Gold Council, представляващ Au/TiO₂ тип А. Изследването на каталитичната стабилност по отношение на КВОВП е довело до извода, че наличието на СО₂ води до обратимо деактивиране на катализаторите в резултата на образуване на карбонати.

Изследването на каталитичната активност на златни катализатори на основата на мезопорест СеО₂ води до заключението, че в реакцията на КВОВП тези катализатори са по-активни от катализаторите, получени на основата на цериевооксидни нанопръчици. Наблюдаваната висока каталитична активност е обяснена с високата

стабилност на фино-дисперсното злато и по-големия брой активни места, разположени на граничната повърхност Au/мезопорест CeO₂.

Напълно споделям написаното в препоръката на проф. СУ и потвърдено от многобройните отзиви в научната литература, че доц. Идакиев е пионер в използването на мезопорести материали като носители за златни катализатори. Развитието на идеята намира израз в по-нататъшните изследвания (публ. № 16, 22 и 39) с цел оптимизиране състава на носителя и подобряване стабилността на златните катализатори (и в трите публикации доц. Идакиев е водещ автор). Синтезирани са модифицирани с CeO₂ титанови и цирконинови носители. Основната идея е да се намали степента на кристалност и размера на частиците, както и да се повлияе редуцируемостта на носителя. Получените резултати напълно оправдават очакванията. Синтезираните златни катализатори върху тези носители (Au/CeMTi и Au/CeMZr) показват значително по-висока каталитична активност в реакцията на КВОВП от тази на златни катализатори, получени на основата на чисти мезопорести оксиди (Au/MTiO₂ и Au/MZrO₂) и Au/CeO₂. Сравнението на активностите на тези катализатори със световния еталонен образец Au/TiO₂ тип А доказва значително по-добрите им каталитични свойства.

В публикация № 29 е развита идеята за комбиниране на предимствата на мезопорестите и макропорестите структури. Катализаторите на основата на модифициран с цериев оксид мезо-макропорест смесен TiO₂ - ZrO₂ носител превишава по каталитична активност златните катализатори, нанесени на прости и смесени мезопорести оксиди (TiO₂, ZrO₂, и TiO₂-ZrO₂) и церий-модифициран титанов носител (CeO₂MTiO₂).

Специално внимание заслужава публикация № 12 V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, "Titanium oxide nanotubes as supports of nanosized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction", Appl. Catal. A, 281 (2005) 149-155, в която за пръв път е реализирана идеята за използването на титанови нанотръби (ТНТ) като носители за златни катализатори за реакцията на КВОВП. Статията е включена в Топ 25 на Appl. Cat. A: General почти през цялата 2007 г. и е най-цитираната българска статия за периода 2004-2008 г. (ISI). Доц. Идакиев е водещ автор и аз напълно приемам твърдението на проф. Су, потвърдено и от разделителния протокол с проф. Табакова, че идеята е именно на доц. Идакиев. При синтеза на ТНТ са използвани два вида прекурсори на титанови оксиди (лабораторно получен TiO₂ и търговски продукт TiO₂ P25) и хидротермално третиране. Получените ТНТ са с диаметър 8 - 10 нм и дължини от няколко десетки до няколко стотици нанометра, а златните наночастици - с размер 3- 5 нм. Сравнително ниската каталитична активност е предизвикателство за подобряването и чрез модифициране на кристалната структура или повишаване диаметъра на ТНТ.

В публикации 36 и 37 е разширен обхватаът на изследванията, като са включени нови златни нанокатализатори на основата на Ce и Ti оксиди, дотирани с метални оксиди (Me = Ce, Fe, Ni и V). При Ce-Fe носители е получен следния ред на активност в зависимост от състава: Au/CeO₂ >> AuCe₈Fe₂ = AuCe₆Fe₄ = AuCe₄Fe₆ >> AuCe₂Fe₈ = Au/Fe₂O₃. Направен е изводът, че природата на носителя е от решаващо значение за получаването на високодисперсни златни наночастици.

Акцент във втората голяма група публикации с участието на доц. Идакиев (1, 2, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 18, 19, 20, 21, 24, 28, 32, 35, 40, 41, 42, 44, 45 и патент 2) е реакцията на КВОВП. Считаю за необходимо да отбележа, че по идея и под ръководството на проф. Андреева в ИК са реализирани първите изследвания на златни катализатори за реакцията КВОВП и доц. Идакиев е част от този колектив. Публикацията D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Plieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, "Lowtemperature

water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts”, Catal. Today, 72 (2002) 51-57, е най-цитираната статия на списанието за периода 2001-2005. Установената висока активност и стабилност на златно-цериеви катализатори в широк диапазон от обемни скорости поставя началото на мащабни изследвания върху връзката между методите на получаване, структурата и свойствата им (публ. 14, 18, 20, 24, 35, 40). Изследвана е ролята на различни модификатори на цериевия оксид (Sm, Zn, Zr и La йони), а като активен компонент са използвани и сребро и мед. Интерес представлява и публ. 13, описваща получаването на златен катализатор с висока активност на основата на ториев оксид. С най-голям потенциал за практическо приложение са резултатите, описани в публ. 41 и патент 2, получени в сътрудничество с учени от Института за изследване на материали в гр. Севиля, Испания. Създаден е златен катализатор на основата на Al₂O₃ с висока специфична повърхност, модифициран с Се и йони на преходни метали (Fe, Zn, Co и Ni). Смесените Се-Fe-γAl₂O₃ носители (публ. 41) са получени чрез импрегниране, като количеството на добавения към СеO₂ железен оксид е до 3.0 %, а общото количество на активния компонент е 15 %. Каталитичната активност по отношение на КВОВП е определена при описаните вече условия и е постигната степен на конверсия, близка да равновесната. Според авторите високата активност вероятно се дължи на синергичния ефект между желязото и церия в образувания твърд разтвор. Високото съдържание на Al₂O₃ в носителя, съчетано с изключително високата активност на златния катализатор, значително повишава шансовете за практическо приложение.

На СелОкс процеса са посветени 6 публикации (17, 19, 25, 27, 32, 46). Освен златни, обект на изследване са и нанесени медни катализатори, които притежават висока селективност, но значително по-ниска активност. По отношение на активността златните катализатори се подреждат в следния ред: Au/Zn-CeO₂ > Au/Sm-CeO₂ > Au/CeO₂ > Au/La-CeO₂.

Интересът на доц. Идакиев към окислението на ЛОС върху катализатори на основата на йерархични наноструктурирани и мезопорести носители датира от 2003 г. (публ. № 8) и след 6 годишно прекъсване е възобновен през 2009 г. (публ. 30, 31, 33, 34, 38 и 43). Обект на изследване основно са нанесени на мезопорести индивидуални или смесени Се-Ti-Zr оксиди златни катализатори, а като моделни реакции са използвани окислението на пропен, толуен, метилетил кетон и n-хексан. Направен е изводът, че получаването на златни катализатори за окисление на ЛОС върху мезопорести смесени оксиди е по-перспективен метод от зол-гел метода.

В публикации 34 и 43 е разширен съставът на активния компонент с използването на паладий, като за носители са използвани модифициран макро-мезопорест титанов оксид и титанови нанотръбички. И в двата случая паладиевите катализатори показват значително по-висока активност от златните при пълното окисление на ЛОС.

Ако трябва да обобща научните и научно-приложните приноси на доц. Идакиев в няколко изречения, бих ги определил така:

1. Колективът на ИК, част от който е доц. Идакиев, успя да се наложи като един от най-авторитетните сред световната научната общност, занимаваща се с проблемите на нанокатализа и в частност с нанесени златни нанокатализатори. През последните 10 години практически няма сериозно изследване в това направление, което да не се позовава на конкретни резултати или идеи, свързани с ИК.
2. Редица разработки имат пионерен характер и създават възможности за нови изследвания с определен потенциал за практическо приложение.
3. Наложена е нова група мезопорести носители за златни катализатори. Детайлното им изследване е безспорен принос в теорията на нанокатализа.

Внедрителска дейност

- *Участие в приложни договори и проекти:*

Ликвидирането на катализаторните цехове към големите химически комбинати е основен проблем пред българските учени, занимаващи се с приложна дейност в областта на катализа през последните 15 години. Затова считам, че коректната оценка на работата на специаистите в това направление изисква връщане преди периода, обект на настоящия конкурс, когато имаше реални условия за внедрителска дейност. Ще си позволя да припомня накратко основните резултати от работата на колектива, в който участва доц. Идакиев в периода 1984 - 1996 г:

1. ЕАД - "Химко", гр. Враца: Високотемпературен катализатор за конверсия на въглероден окис с водна пара, акт за внедряване К-1/13.11.1984 г.; Среднотемпературен катализатор за конверсия на въглероден окисид с водна пара, акт за внедряване К-2/07.03.1985 г.; Катализатор за фино очистване на азотоводородна смес чрез метаниране; Катализатор за разлагане на амоняк до азотоводородна смес; Усъвършенствуван никелов катализатор за фино очистване на азотоводородна смес чрез метаниране; Железен окис за пигменти; Никелов катализатор за парова конверсия на метан; Нов среднотемпературен железен катализатор за конверсия на въглероден окисид с водна пара; Никелов катализатор за хидрогениране на растителни масла; Никелов катализатор за предреформинг на метан.

2. "Нефтохим" – Бургас: Активиран кизелгур-носител за катализатори, заповед N I-1252 от 25.12.1984 г.; Катализатор за хидриране на нитробензол до анилин, зап. N I-1253 от 5.12.1984г.

Приложено е писмо от „Химко“- Враца, което потвърждава внедряването на 8 технологии и спирането на внос на катализатори на стойност 1 300 000 лева/година.

Освен пряко участие в описаните по-горе внедрявания, доц. Идакиев е участвувал и в 18 договорни теми с промишлеността

- *Участие в научни проекти:*

Общият брой на проектите с участие на доц. Идакиев е 20, от които 15 международни и 4 с ФНИ. В 4 от международните и в 1 от националните проекти той е ръководител, а в останалите – участник.

Награди:

Богатата научна, науно-приложна и внедрителска дейност на доц. Идакиев е оценена в ИК и на различни национални и международни форуми както следва:

- Значка за отличие на БАН - 1985 г.
- Златна значка за личен принос в изобретателската и рационализаторска дейност в столицата” – 1985 г.
- Златни медали за технологии за нови катализатори на Международния Пловдивски панаир - 1985, 1989, 1990 и 1991 г.
- Грамота от ИНРА за Шта Награда на Световната организация за интелектуална собственост (ВОИС) - 1986 г.
- 2 златни медала и Специалната награда на Българската стопанска камара на 6^{то} Международно изложение „East-West Euro Intellect Exhibition”, 1998 г.
- Грамота и плакет на Института по катализ за приноси в изграждането и развитието на Института - 2009 г.

Оценка на учебно-педагогическа дейност

В тази част приносите на доц. Идакиев са значително по-скромни и са свързани с ръководството на 1 дипломна работа и с рецензирането на 3 докторски дисертации, 2 от

които защитени в чужбина. Това е обяснимо предвид факта, че цялата му научна дейност е свързана с БАН, където до скоро учебно-педагогическата дейност не беше пряко задължение на академичния състав.

Експертна дейност

Авторитетът на доц. Идакиев в българската и международната научната общност е потвърден чрез избирането му за:

- рецензент на публикации в реномирани международни списания: *Appl. Catal. A*, *Appl. Catal. B*, *Catal. Today*, *Catal. Commun.*, *Catal. Lett.*, *Chem Phys.Lett.*, *J. Mol. Catal. A*, *J. Mat. Sci.*, *Mat. Lett.*, *J. Porous Mat.*, *Dalton Transactions*, *Reac. Kin. Mech. Catal.*, *New Journal of Chemistry* и др.;
- Председател на Общото събрание на учените в ИК;
- Член на научния съвет на ИК и негов секретар от 2003 до 2007 г.;
- Член на организационните комитети на VIII и IX Международен симпозиум по хетерогенен катализ, Варна, 1996 и 2000 г.
- Член на организационните комитети на Национална младежка школа "Химична кинетика" – Бургас, 1885 г. и 7^{ма} Национална младежка школа по органична химия, Бургас, 1988 г.

Отзвук в научната литература

Общият брой забелязани цитати на публикации с участието на доц. Идакиев е 1407, от тях 1040 по материалите, представени за участие в конкурса за професор. По данни на „Scopus” индексът му по Хирш (h-индекс) е 18, с което надхвърля многократно специфичните изисквания на ИК за избор на професор (не по-малко от 60 цитата върху трудовете за участие в конкурса). Впечатляващи с категоричната си позитивна оценка, изразена в направените препоръки, са и проф. Су от университета в Намур - Белгия, проф. Сифферт от University of the Littoral Opal Coast (ULCO) - Франция и проф. Юан от Института по „New Catalytic Materials Science” на Nankai University в Тянджин, Китай. Свидетелство за разпознаването на доц. Идакиев като водещ специалист в областта на каталитичните изследвания е и поканата за участието му в журита за защита на 2 докторски дисертации във Франция и Испания.

4. Оценка на личния принос на кандидата

Публикационната дейност на доц. Идакиев започва през 1983 г. под ръководството на проф. Ат. Андреев и само 4 години по-късно той е водещ автор в публикацията “Effect of copper oxide on the catalytic activity of iron chromia catalyst for water gas shift reaction”, *React. Kin. Catal. Lett.*, 33, 119-124, цитирана 16 пъти. Три от представените за участие в конкурса публикации, в които доц. Идакиев е водещ автор, са включени в „TOP25 Hottest Articles”, а статията V. Idakiev, Z.-Y. Yuan, T. Tabakova, B.-L. Su, “Titanium oxide nanotubes as supports of nano-sized gold catalysts for low temperature water-gas shift reaction”, *Appl. Catal. A*, 281 (2005) 149–155, е цитирана 119 пъти (най-цитираната българска статия за периода 2004-2008 г. (ISI). В 11 от публикациите доц. Идакиев е първи автор и в 11 – втори, което е и висока оценка от съавторите за личния му принос. Към документите е приложен и разделителен протокол за общите научни трудове с проф. Т. Табакова, в който ясно е определен приносът на всеки от съавторите. Оценка за личните му качества е и поканата за участие в съвместни научни изследвания с учени от Германия, Белгия, Гърция, Италия, Полша, Франция, Испания и Китай. В резултат на това сътрудничество са публикувани 38 публикации в реномирани списания с импакт фактор. Всичко това ми дава основание да приема, че личният принос на доц. Идакиев в представените за участие в конкурса публикации е безспорен.

5. Лични впечатления

Познавам доц. Идакиев от многогодишните ми научни контакти с ИК, както и от множеството му научни прояви на различни форуми в България и чужбина. Впечатленията ми са за толерантен и отзивчив колега със силно развито чувство за отговорност и честно отношение към експеримента и интерпретацията на резултатите.

6. Критични забележки и препоръки

Безспорно доц. Идакиев се е утвърдил като авторитетен и уважаван изследовател със сериозни научни и приложни приноси и в това направление нямам никакви забележки или препоръки. Бих си позволил да му препоръчам по-голяма настойчивост при търсене на възможности за мултиплициране на резултатите от придобития опит и знания чрез по-активно участие в работата със студенти и докторанти. Познавам добре трудностите, свързани както с финансирането на такива разработки, така и с липсата на собствени студенти в същото научно направление. Възможен изход е по-тясното сътрудничество с университети, особено с такива, които имат добри условия за обучение и експериментална работа, но им липсва експертния капацитет и апаратурните възможности на БАН. Отчитайки тези възможности, през 2013 г. започна работа на катедра „Обща химия” на Аграрния университет и ИК на БАН по реализирането на първата съвместна докторска работа. Убеден съм, че това сътрудничество може да се разшири и да се превърне в традиционно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Документите и материалите, представени от доц. д-р Васко Идакиев, отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на БАН, както и на специфичните изисквания на Института по катализ към БАН. Кандидатът в конкурса е представил достатъчен брой научни трудове, публикувани след материалите, използвани при защитата на ОНС „доктор” и академичната длъжност „доцент”. В представените работи има оригинални научни и приложни приноси, като основната част от тях са публикувани в списания с импакт фактор, издадени от международни академични издателства. Всичко това ми дава основание да дам своята положителна оценка и убедено да препоръчам на Научното жури да изготви доклад-предложение до НС на ИК за избор на доц. д-р инж. Васко Идакиев на академичната длъжност „професор” в ИК по професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ”.

20.03.2013 г.

Изготвил рецензията:
(Проф. д-р Красимир Иванов)