

**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ****СТАНОВИЩЕ**

от проф. дн Славчо Кирилов Раковски
Директор на Института по катализ - БАН

ОТНОСНО: приносите в трудовете на доц. д-р Васко Данаилов Идакиев, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор”, по професионално направление 4.2 - Химически науки по научната специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ”, обявен в ДВ бр. 91 от 20.11.2012 г.

В конкурса има единствен кандидат - колегата доц. д-р Васко Данаилов Идакиев от Института по катализ.

Познавам доц. д-р Васко Данаилов Идакиев (р.1954) от 1976. Той израсна пред очите ми отначало в ИОХ, а след това в ИК-БАН и до сега работим заедно. За този период той се превърна в зрял специалист и професионалист с широки международни контакти и признания. Той завършва висшето си образование през 1980 - ВХТИ - София по специалността „Технология на неорганичните вещества“, защитава докторска дисертация в ИК-БАН през 1991 на тема “Структура и каталитична активност на железохромен катализатор за конверсия на въглероден оксид с водна пара промотиран с кобалтов оксид” и е доцент по научната специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ” в ИК-БАН от 2000 г.

Участва в конкурса със следните наукометрични показатели: публикации - 68, за участие в конкурса – 46; материали на конференции-21, за участие в конкурса – 15; цитирания - общ брой – 1437, за периода на конкурса – 1407; общ импакт фактор - 80.65; H-индекс - 18. Всички детайли от неговия професионален и творчески живот са отразени системно и последователно в приложеното CV и аз ги приемам изцяло. По наукометрични данни доц. д-р Идакиев напълно и безапелационно покрива всички изисквания на Правилника на ИК за прилагане на ЗРАС и на самия ЗРАС. Това ми дава основание да разгледам представените материали, научни резултати и постижения. Като се основавам на постигнатото ще дам своето професионално заключение за достойнствата на кандидата за заемане на академичната длъжност „професор“ в ИК-БАН.

АКТУАЛНОСТ

Екологичните проблеми стоящи пред човечеството са сериозно предизвикателство пред учените от целия свят. Водородът ще осигури екологично чист и сигурен начин за преодоляване не само на първия но и на втория проблем на днешния ден - чистата енергия.

Основната нишка в работите на доц. д-р Идакиев е свързана със създаване на високоефективни, от ново поколение катализатори, базиращи се на нови носители и те са изследвани в няколко основополагащи химически процеса като конверсия на въглероден оксид с водна пара (КВОВП), селективно окисление на въглероден оксид в излишък на водород (СелОкс) и пълно каталитично окисление на ЛОС. Интензивно изследва възможностите за създаване на наноразмерни оксиди, които са едни от най-новите материали носители и катализатори, приложими в катализа. Той е един от пионерите в страната и света при разработването и изследването на най-новото направление в хетерогенния катализ - така наречения „златен катализ“.

ПРИНОСИ

В неговите работи [10, 11, 15 и 23] за първи път са синтезирани и изследвани мезопорести - титанов оксид, циркониев оксид и цериев оксид като носители за злато-съдържащи катализатори в реакцията на КВОВП.

Златните катализатори върху мезопорест титанов оксид притежават висока и стабилна активност в широк температурен интервал при високи обемни скорости и съотношения пара/газ [10]*. Количеството на нанесеното злато, средния размер и дисперсност на златните наночастици са факторите определящи каталитичната активност при равни други условия. Дезактивацията на тези катализатори се дължи на адсорбирането на СО и акумулирането му като карбонатни структури, но при определени условия те могат да се реактивират до началните си стойности [11].

Златните катализатори на основата на мезопорест циркониев оксид са с висока активност [15], като тя расте с увеличаване на съдържание на злато. При повишаване количеството на нанесеното злато се установява, че размерът на златните частици на повърхността намалява. Това е един интересен наблюдаван феномен, който формално може да се свърже с енергетическа нееднородност на повърхността и в резултат се проявява допълнителна диспергиращи функции на носителя, което води до обогатяване на повърхността му с нови активни центрове и в резултат размерът на частиците намалява. Изместването на ТПР пиковите към по-ниските температури, се свързва с възможността за редукция на кислородните места (Ti^{4+} до Ti^{3+} , респ. Zr^{4+} до Zr^{3+}) на границата със златните частици. По-висока каталитична активност на златните катализатори на основата на мезопорестите оксиди в сравнение с еталонен катализатор - Au/TiO₂ тип А, показва че мезопорестите TiO₂ и ZrO₂, са по-перспективни носители за катализатори в реакцията на КВОВП.

Два вида нови цериевооксидни структури – мезопорести частици и 1D нанопръчици са получени чрез промяна в хидротермалното третиране на сърфактант-съдържащата система [23]. Изследване на каталитичната активност на златни катализатори на тяхна основа, показва че използването на мезопорест CeO₂ води до получаване на по-активен катализатор за КВОВП в сравнение с катализатора, получен на основата на цериевооксидни нанопръчици. Наблюдаваната висока каталитична активност се свързва с високата стабилност на фино-дисперсното злато и по-големия брой активни места, разположени на граничната повърхност Au/мезопорест CeO₂. Дезактивацията на катализатори е резултат от две причини: агломерация и блокиране на активните места от междинните реакционни продукти.

Изследванията на автора продължават със синтез на модифицирани мезопорести носители с основен компонент цериев оксид [16, 22 и 39]. Катализаторите върху тези носители Au/CeMTi и Au/CeMZr, показват значително по-висока активност в реакцията на КВОВП от тази на основата на чисти мезопорести оксиди (Au/MTiO₂ и Au/MZrO₂) и CeO₂ (Au/CeO₂) и от тази на основата на еталонни образци Au/TiO₂ тип А. Това свидетелства за значителното влияние на носителя. От друга страна по-високото съдържание на злато осигурява по-голямо количество активни места и по-малки размери на наночастиците от злато. Фактически високата и стабилната каталитична активност се свързват със стабилността, размера и броя на частиците на повърхността. Изследванията на златни катализатори, нанесени на модифициран с цериев оксид мезо-макропорест смесен TiO₂ – ZrO₂ за реакцията на КВОВП потвърждават възможността за реално приложение на тези катализатори [29]. Образуването при синтеза на вторични по-големи пори, осигуряват изграждането на йерархични мезо-макропорести структури в носителя. С ТЕМ се показва, че

макропорестата структура се състои от наночастици с достъпни и свързани помежду си мезопори от неподредени канали.

Цериевата добавка и златото симбатно усилват редукионната способност на церий-модифицирания носител (CeTiZr). Каталитичната активност на тази система в реакцията на КВОВП е значително по-висока от останалите, което е следствие от улесненото формиране на кислородни дефекти на повърхността, високата структурна хомогенност, наличие на повече кислородни ваканции и на увеличената специфична повърхност. Авторът прави заключение, че природата на носителя е определяща при получаването на високодисперсни и стабилни златни наночастици и високо активни катализатори.

Особен интерес и популярност в научните среди предизвика използването за първи път на **титанови нанотръбички** (ТНТ) като носители на златни катализатори за реакцията на КВОВП [12]. Установено е, че каталитичното поведение на злато-нанесените ТНТ корелира със структурата и природата им като например посредством повишаване на диаметъра на ТНТ и модифициране на кристалната структура на ТНТ, водещо до формиране на фази от анатас.

Мезопорестият смесен Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ носител [26] е с кубична флуоритна структура, а циркониевият допант е включен в решетката и формира твърд разтвор. С електрона-микроскопия се вижда, че мезопорестата структура е с неподредени канали, формирани от агломерирани на еднакви наночастици. Златните катализатори показват висока каталитична активност в реакцията на КВОВП, като по-висока активност е измерена за образците с по-високо съдържание на злато.

Получени са **мезопорести Ce-Fe смесени оксиди** и чисти мезопорести CeO₂ и Fe₂O₃ и са тествани за носители на златосъдържащи катализатори [37]. Формира се следния ред на активности в зависимост от състава на носителя: Au/CeO₂ >> AuCe₈Fe₂ ≅ AuCe₆Fe₄ ≅ AuCe₄Fe₆ >> AuCe₂Fe₈ ≅ Au/Fe₂O₃. Редът на активности се свързва с различния брой активни места, а именно Ce³⁺ места разположени на границата със златните частици.

Получени са и са изследвани нови златни нанокатализатори нанесени върху **йерархични порьозни титанови оксиди**, дотирани с метални оксиди (Me = Ce, Fe, Ni и V) [36]. Присъствието на златни и цериеви места улеснява формирането на кислородни дефекти, което повлиява положително каталитичното поведение.

Доц. Идакиев е сред авторите на публикуваните за първи път в научната литература резултати, отнасящи се до получаването и изследването на златни катализатори в реакцията на КВОВП при ниска температура [1, 2, 4, 5, 9].

Катализаторите са получавани с използването на различни методи като съутаяване, отлагане на златния хидроксид чрез утаяване върху предварително синтезиран носител и модифициран метод, при който златния хидроксид се отлага върху прясно утаен носител [9]. Най-подходящ се оказва методът на отлагане чрез утаяване на златния хидроксид върху предварително синтезиран и суспендиран във вода металооксиден носител.

Публикацията [5] е предизвикала особен интерес в научната общност. Създаден е нов високо-активен и стабилен злато-цериев катализатор, работещ в нискотемпературната област при високи натоварвания и широк интервал от парциални налягания на водните пари. Основавайки се на получените резултати в [14, 18, 20, 24, 35, 40] са изяснени поведението и взаимовръзките между структура и каталитична активност, различни методи на получаване, модифицирането и промяната на носителя.

Оригинални и перспективни решения за синтез на катализатори за КВОВП, са направени в работи [13, 28, 41 и 42], изпълнени в колаборация с колеги от ИК, Италия, Гърция и Испания. Така например, катализаторът върху **ториев оксид** показва 84%

степен на конверсия на СО в присъствие на *водни пари* и и много висока активност при селективно окисление на СО в присъствие на водород.

Получаване на високодисперсни катализатори чрез метода на изгаряне е перспективен метод, поради неговата простота, екологичност и икономичност, не изискващ специално оборудване. По този метод са синтезирани Cu-Mn шпинелни оксиди за КВОВП, чрез изгаряне на смес от нитратите на Cu и Mn с карбамид и сравнени с получени Cu-Mn катализатори посредством метода на съутаяване [28 и 42].

Специално искам да отбележа създаването на златен катализатор на основата на Al₂O₃ с висока специфична повърхност, модифициран с Ce и йони на преходни метали (Fe, Zn, Co и Ni) [41 и 2 от списъка с патенти]. Най-висока активност се наблюдава при катализатора, модифициран с Ce и Fe. В поредицата от нови носители за катализатори за конверсия на СО, ще отбележа и получаването на съутаяни слоеви двойни хидроксиди [7, 44 и 45]. Модифицираните образци показват по-висока активност от немодифицираните.

Селективното окисление на СО в присъствие на водород е широко изследвана тема в [17, 19, 25, 27, 32, 46]. Каталитичните свойства са в пряка зависимост от използваната за синтез процедура. Методът на нанасяне чрез утаяване води до получаването на по-активни катализатори в сравнение с модифицирания му вариант. Au/цериевите катализатори са значително по-активни в реакцията на селективно окисление, докато Cu/цериевите са забележимо по-селективните катализатори. Присъствието на СО₂ и Н₂O води до значително намаление на каталитичната активност, което обаче е напълно обратимо.

В смесените Au/CeO₂-TiO₂ катализатори [19, 25 и 32] е оценен ефекта на съдържание церий и на дотиращия ефект на Zn. Установен е следният ред на активностите в реакцията на СелОкс: Au/Zn-CeO₂ > Au/Sm-CeO₂ > Au/CeO₂ > Au/La-CeO₂.

Получаването на нови йерархични наноструктурирани и мезопорести материали като носители на катализатори за пълно окисление на ЛОС се разглежда в [8, 30, 31, 33, 34, 38 и 43]. За първи път са синтезирани и използвани мезопорести наноструктурирани титанов и циркониев оксиди като носители на злато-ванадиеви катализатори [8]. Наблюдавани са съществени разлики в реакционната способност на злато-нанесените катализатори в реакцията на пълно окисление на бензен (ПОБ) и при взаимодействието с водород, което е отдадено на различната природа на двата носителя.

Установено е, че каталитичната активност зависи от приложените процедури за получаване, като например, когато златото е нанесено първо върху мезопорестия оксид активността е по-висока от тази, когато ванадиевия оксид е нанесен първи. Наблюдава се синергичен ефект между златото и ванадиевия оксид, тъй като златото благоприятства редуцията на ванадиевооксидното покритие и на металооксидния носител. Каталитично-активна е само тази част от ванадиевооксидното покритие, която е в близък контакт с нанометричното злато и се редуцира при ниски температури. Способността да се създават пероксо групи основната причина за появата на нискотемпературна активност на тези катализатори в окислителни реакции.

Цериево-титанови смесени оксиди и мезопорести модифицирани с цериев оксид съответно титанов оксид и смесени титаново-циркониеви оксиди са синтезирани с цел получаване на активни носители за златни катализатори предназначени за окисление на ЛОС [30].

Цериево-титанови смесени оксиди са получени по зол-гел метода, а мезопорестите TiO₂ и смесените мезопорести TiO₂-ZrO₂ с използването на тимплейти. Au/CeMTi има най-високата каталитична активност в окислението на пропен и толуен и

тази активност е много по-висока от тази на същия катализатор получен на класически носител. Високото дисперсно състояние на златните частици обяснява този резултат.

Нанасянето на злато върху модифициран с CeO_2 мезопорест TiO_2 е перспективен подход при разработване на активни катализатори в сравнение с използването на получен чрез зол-гел метод смесен Ce-Ti оксид.

Титанови нанотръбички са използвани за носители на Au и Pd катализатори, като е изследвана активността им в окисление на пропен, метилетил кетон и толуен [34]. Златните катализатори са ефективни при окислението на метилетил кетон, а паладиевите в другите случаи.

По два различни метода е получен $\text{CuO/Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ катализатор и е изследван в реакцията на окисление на n -хексан с цел изучаване на влиянието на метода на получаване и различното съдържанието на CuO [31]. При използване на сърфактант се получават оксиди с мезопореста структура с разпределение на порите в тесен интервал, висока специфична повърхност и висока дисперсност на медно-оксидната фаза, а при съутаяване се получават катализатори със значително по-ниска специфична повърхност и по-голям среден размер на частиците от CuO .

Друга серия от мезопорести $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ оксидни катализатори с различно съдържание на CuO е синтезирана с използване на сърфактант и изследвана в реакцията на окисление на n -хексан [33]. Железните йони в $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ в оксидните катализатори се намират в ултрадисперсни хематитоподобни частици със суперпарамагнитно поведение. Каталитичното поведение зависи от съдържанието на CuO и дисперсността.

Каталитично окисление на толуен върху Au и Pd катализатори получени върху макро-мезопорест титанов оксид дотиран с различни метални оксиди на Ce , Fe и Ni , е изследвано в [46]. Получени са високоактивни паладиеви катализатори върху Ce дотирани макро-мезопорести титанови оксиди.

Към научно-приложни приноси и иновационна дейност могат да се отнесат двата патента, в които доц. Идакиев е съавтор.

Изследванията на доц. Идакиев отговарят в целият си обем на темата на конкурса и изясняват ролята и значението на синтеза на нови каталитични материали, разкриват взаимовръзката между структурни свойства и каталитично поведение, определят основните насоки при синтеза на активни и стабилни хетерогенни катализатори в изследваните реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смятам, че приносите в трудовете на доц. д-р В. Идакиев, по своя обем и качество отговаря напълно на изисквания на Закона за развитие на академичния състав и Правилника за неговото приложение и доц. д-р Васил Данаилов Идакиев заслужава да му бъде присъдено академичното звание „професор” в професионалното направление 4.2 - Химически науки по научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ”. Моята оценка за приносите в неговите трудове е положителна и е “да”.

05.03.2013, София

ПОДПИС:

/Проф. дн С. Раковски/