

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Васко Идакиев, Институт по катализ - БАН

на материалите, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“ по професионално направление 4.2. „Химически науки“, научна специалност 01.05.16 „Химична кинетика и катализ“ за нуждите на лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда“, обнародван в Държавен вестник, бр. 77 от 01.10.2019 г.

1. Общо представяне на получените материали

Единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „професор“, обявен в Държавен вестник бр. 77 от 01.10.2019 г. и в интернет-страницата на Института по катализ (ИК) е доц. д-р Маргарита Валентинова Габровска. Представеният от доц. Габровска комплект материали покрива изискванията за заемане на академичната длъжност професор, публикувани в Закона за развитието на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и в Правилника за неговото прилагане, Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН, както и в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИК-БАН. Доц. Габровска е приложила общо за целия творчески период - 70 бр. научни труда, за участие в конкурса е приложила 31 научни публикации, глави от книги - 2 бр. и приет патент - 1 бр., всички излезли от печат след 2010 г. (след избора ѝ за доцент), както и списък на 15 научноизследователски разработки (от които като ръководител на национален проект – 9 бр.). Популяризиране на научните резултати на доц. Габровска е осъществено и посредством множество участия в научни форуми. Резултатите от научните изследвания са представени под формата на 12 устни и 38 постерни доклади на международни научни форуми, 1 устен и 3 постерни доклада - на национални форуми с международно участие и 8 устни доклади и 15 постерни съобщения - на национални форуми.

2. Кратки биографични данни на кандидата

Доц. Габровска е завършила Висшия химико-технологичен институт “Проф. д-р Асен Златаров”, гр. Бургас, специалност: “Технология на органичния синтез и горивата” през 1981 г. ОНС „доктор” придобива през 2001 г., след защита на дисертация на тема: “Никел-съдържащи слоеви системи: получаване, структурна модификация и оценка на каталитичната им активност”. Хабилитира се през 2010 г. и става ръководител на тематична група „Синтез и активност на метални и металооксидни катализатори“ към

лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда“.

3. Обща характеристика на дейността на кандидата

• Научни статии:

Общият брой публикации на доц. Габровска е 70, от които 28 са с импакт фактор или импакт ранг. В обявения конкурс участва с 31 публикации, от които 20 са с импакт фактор. Публикациите са разпределени както следва:

- Научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus) – 20 бр.;
- Научни публикации извън базата данни (Web of Science и/или Scopus) – 1 бр.
- Научни публикации в рецензирани тематични сборници от международни научни форуми – 10 бр.

Научните трудове за участие в конкурса включват и 2 глави от книги и 1 приет патент. Четири от публикациите са в списания с най-висок ранг Q1, (Applied Catalysis A: General, Chemical Engineering Research and Design, Applied Surface Science и Catalysis Today). Една публикация е категоризирана в Q2, шест от публикациите са в Q3 и девет в Q4. Приносът на доц. Габровска в тези публикации се подчертава и от факта, че в 19 публикации е първи автор, в 2 – на второ място, в 3 –на трето място.

Кандидатката представя разделителни протоколи с колеги с общи научни трудове. Няма предявени претенции от съавторите на публикации към участието на кандидатката в конкурса. Не е постъпила и друга информация за некоректност или елементи на плагиатство в приложените за участие в конкурса материали.

• Отзвук в научната литература:

Общият брой забелязани цитати на публикациите с участието на доц. Габровска за периода на конкурса е 224, като от тях 150 са цитатите на трудовете за участие в конкурса и те се разпределят както следва: Цитирания в WoS или Scopus 130 бр.; цитирания в дисертации или автореферати в чужбина 6 бр.; цитирания в международни издания 11 бр.; цитирания в материали от научни форуми 3 бр.

Оценка на учебно-педагогическа и експертна дейност

Доц. Габровска има активно участие в образователната и експертна дейност. В рамките на два ЕБР научно-изследователски проекта с Институт по химия, технология и металургия, Център по катализ и инженерна химия, Белградски университет, Сърбия, доц. Габровска участва в съвместна научна работа с докторанти, в изготвяне на съвместни публикации, в дискусии по време на подготовката, разработването и написване на

дисертациите. Кандидатката участва в оценяването и изготвянето на становища в два конкурса за професор, един за доцент и един за ОНС „доктор“.

Оценка на научните и научноприложни приноси

Хабилитационният труд на доц. Габровска „Разработване и изследване на катализатори за очистване на газови смеси от СО и СО₂“, включва 8 научни публикации (публикации № 1, 3, 4, 5, 11, 16, 19, 20), тематично обединяващи разработването на нови ефективни катализаторни композиции за реакции свързани с очистване на газови смеси от СО и СО₂. Основните научни приноси са обобщени в 3 направления, съгласно използваните моделни каталитични реакции за очистване на газови смеси от СО и СО₂:

1. Разработване и изследване на катализатори за пълно окисление на СО до СО₂;
2. Разработване и изследване на катализатори за конверсия на СО с водна пара;
3. Разработване и изследване на катализатори за хидрогениране на СО₂ до метан.

Тематиката е актуална и е в унисон с европейските и национални научни приоритети. Получаването на чист водород като гориво за горивните клетки е актуална област на научни изследвания, обуславяща избора на тематиката на проведените изследвания. Същността на изследването в **първото направление** (публикации № 1 и 4) се състои в научно обосновано търсене на алтернативи на катализаторите, съдържащи благородни метали, сътаени Со-Al и Ni-Al слоести двойни хидроксида (СДХ). Со-Al СДХ, като прекурсори на катализатори за пълно окисление на СО до СО₂, са синтезирани чрез съутаяване със състав, отговарящ на молното съотношение $Co^{2+}/Al^{3+} = 0.5, 1.5$ и 3.0 . Оценено е влиянието на количеството кобалт върху структурата и окислителната активност на Со-Al системи при промяна на термичната обработка и реакционната температура. Со-Al катализатор с най-високо съдържание на кобалт (СоAl3.0) показва висока и стабилна активност. Предложена е вероятна схема за активиране/деактивиране на катализаторите според която при нагриване, под влияние на богатата на кислород реакционна смес, повърхността на катализаторите се насища с кислородни йон-радикали O_2^{x-} , което предизвиква пълното окисление на СО. Предполага се образуване на активен повърхностен комплекс, състоящ се от йон-радикалите O_2^{x-} , адсорбирани и стабилизирани върху Al^{3+} йоните и свързани с редокс двойката Co^{2+}/Co^{3+} чрез анионни ваканции, разположени близо до Al^{3+} йоните. Тази схема илюстрира преноса на електрони, осигуряващ каталитичния цикъл и необходимостта от оптимално съотношение Co^{2+}/Co^{3+} в съседство със стабилизирани йон-радикали O_2^{x-}/Al^{3+} .

Втората катализаторна система изследвана в реакцията на пълно окисление на СО сътаените Ni-Al СДХ с повишено съдържание на никел ($Ni^{2+}/Al^{3+} = 1.5$ и 3.0). Установено е, че под влияние на реакционната температура и окислителна среда, слоестата структура

се разлага до недобре оформен NiO, съдържащ в решетката си разтворени Al³⁺ йони. Предполага се, че присъствието на излишък от кислород в реакционната смес предизвиква частично окисление на повърхността на NiO, водещо до образуване на Ni(OH)₂ и NiOOH-подобни структури, съдържащи съответно Ni²⁺ и Ni³⁺ йони и формиращи редокс двойката Ni²⁺/Ni³⁺. Схемата за активиране/деактивиране на катализаторите е аналогична на тази, предложена при Co-Al катализатори.

Второто научно направление в хабилитационния труд на доц. Габровска е свързано с разработване и изследване на каталитични системи за конверсия на CO с водна пара (КВОВП), (*публикации № 4, 19, 20*), една важна и актуална каталитична реакция, свързана с получаването на чист водород за горивни клетки. Изследвани са съгубаени Ni-Al СДХ като прекурсори на катализатори и като носители на златни катализатори, като акцента е поставен върху влиянието на каталитичното поведение на системите от количеството никел в образците, от различното съдържание на модифицираща добавка от K₂O, от нанасянето на 2–3 тегл. % Au чрез отлагане/утаяване върху суспендиран NiAl. Добавката от 1 тегл. % K₂O значително повишава активността на катализатор NiAl3.0, като при 300 °C достига 97 % степен на превръщане на CO. Установено е, че по време на протичане на реакцията, слоестата Ni-Al структура се разрушава, съпроводено с трансформация до недобре кристализирал смесен Ni-Al оксид (NiO, съдържащ разтворени Al³⁺ йони). Присъствието на голямо количество водна пара в реакционната смес предизвиква частично хидроксилиране на повърхността на NiO, водещо до формиране на повърхностни Ni(OH)₂ и NiOOH структури, съдържащи Ni²⁺ и Ni³⁺ йони. Способността на никел-хидроксидните структури да интеркалират водни молекули предполага протичане на реакцията по асоциативен реакционен механизъм, включващ образуване на междинно повърхностно формиатно съединение и обратим редокс преход между никеловите йони. Високата каталитична активност на NiAl СДХ води до избора им като носители на златни катализатори. Най-добре изразен промотиращ ефект на златото е наблюдаван при катализатор Au-NiAl 2.5, в който средният размер на златните частици е около 15 нм. Много малките Au частици благоприятстват не само активацията на CO, но и дисоциативната адсорбция на водорода, който лесно редуцира оксидните носители на граничната зона Au-носител. По-големият размер на Au частици има предимство, тъй като при разработените никелови катализатори за конверсия на CO активната структура на катализатора е оксидната, затова е особено важно да се избегне редукцията на NiO до метален никел, като по този начин се предотврати протичането на нежеланата странична реакция на метаниране. Установено е съвместно присъствие на Ni²⁺ и Ni³⁺ йони в отработения катализатор, дължащи се на присъствието на повърхностни Ni(OH)₂ и NiOOH

структури, с което се потвърждава реакционния механизъм на протичане на реакцията, включващ редокс прехода $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$, придружен от адсорбция и активиране на СО върху златните частици (*публикация № 19*). В резултат на изследванията е разработен активен и рентабилен златен катализатор с по-ниско съдържание на никел (Au-NiAl_{2.5}). Катализаторът достига 97.6 % равновесна степен на превръщане на СО при 240 °С, позволявайки протичането на процеса само в един етап и по този начин намалявайки експлоатационните разходи. Катализаторът запазва своята висока активност при проведения тест за стабилност при 260 °С в рамките на 32 часа.

Към това направление кандидатката включва и разработване на работещи в присъствие на сярата катализатори за КВОВП. Проведените изследвания са фокусирани върху едно ново приложение на $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ системата, с добавки от К, Ni и Со като „кисели“ катализатори за КВОВП (*публикация № 20*). Намерен е синергизъм между Re и добавките К, Ni и Со, най-силно проявен между Re и Со в трикомпонентната система KCoRe. Показано е, че отношението на сулфидното състояние на Re към оксисулфидното, а именно $\text{Re}^{4+}/(\text{Re}^{7+} + \text{Re}^{6+})$, е също определящ за активността фактор. Дисперсността на компонентите е третият фактор обясняващ каталитичното поведение на изследваните различни комбинации: в сравнение с Ni, добавянето на Со към Re води до по-висока дисперсност на активните структури в двукомпонентните CoRe катализатори, като дисперсността остава по-висока и след въвеждането на калий като трети компонент в KCoRe катализатор, което съответства на по-високата му каталитична активност в сравнение с Ni-съдържащите системи. Получените резултати очертават KCoRe системата като обещаващ катализатор за реакцията на КВОВП със сярно-съдържащ газ в температурния интервал 250–400 °С

Третото научно направление в хабилитационния труд на доц. Габровска е свързано с разработване и изследване на катализатори за хидрогениране на СО₂ до метан (*публикации № 3, 5, 11, 16*). В публикациите от това направление е направена оценка за потенциалното приложение на сътаени Ni-Al СДХ като прекурсори на катализатори за метаниране на СО₂ като алтернатива на конвенционалните никелови катализатори. Изследвано е влиянието на количеството никел, изразено чрез молното съотношение $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}=0.5, 1.5$ и 3.0 , върху структурата, редуцируемостта и метаниращата активност на ненакалени системи (*публикации № 3, 11, 16*). Активирането на прекурсорите чрез редукция с водород без предварително накаливане до съответните оксиди е нов подход, приложен с цел редукцията на Ni^{2+} йоните да се улесни и се извърши при по-ниски температури, което би допринесло съответно и метанирането на СО₂ да се проведе при по-ниски температури. Установено е, че след редукция при ниски температури (400 и 450

°C), катализатор NiAl_{3.0} показва най-висока активност при всички изследвани реакционни температури и обемни скорости. Данните от хемисорбцията на водород показват по-висока специфичната повърхност и по-висока дисперсност на металния никел при катализатори NiAl_{3.0} и NiAl_{1.5} след редукция при 400 и 450 °C, което води до образуване на по-голям брой каталитично активни центрове. Изучено е влиянието на нередуцируемата добавка от Mg²⁺ йони върху метаниращата активност на сътаени Ni-Al СДХ (*публикация № 11*). Присъствието на магнезий минимизира миграцията на металните никелови частици, защото действа като бариера/разредител за тяхното синтероване. Модифицираният с магнезий богат на никел катализатор, NiMgAl_{3.0}, се очертава като подходящ за нискотемпературно (240 и 220 °C) фино очистване от CO₂. В *публикация № 16* е изследван ефекта от вида на двувалентния метал (Ni или Co) върху структурата, фазовия състав, термичната стабилност и редуцируемостта на сътаени Ni-Al и Co-Al СДХ с молно съотношение M²⁺/Al³⁺=3.0, където M²⁺ = Co²⁺ или Ni²⁺. Сравняването на метаниращата активност при остатъчно съдържание на CO₂ от 10 ppm разкрива приоритета на катализатор NiAl_{3.0}, който при реакционни температури в интервала 280–240 °C остава по-активен от кобалтовия аналог при всички изследвани температури на редукция и обемни скорости. Установено е стабилизиране на Co²⁺ йоните в шпинелната CoAl₂O₄ структура при 350 °C, което затруднява редукцията им до метално състояние, което води до недостатъчно количество от активна метална кобалтова фаза на повърхността и е причина за ниската метанираща активност на катализатор CoAl_{3.0}. Взаимодействието между Ni²⁺ и Al³⁺ йоните от катализатор NiAl_{3.0} осигурява формиране на лесно редуцируеми Ni²⁺-O структури, което благоприятства активността на катализатора. Изследването на сътаени Ni-Al СДХ (Ni²⁺/Al³⁺=0.5, 1.5 и 3.0) е разширено чрез изучаване на смесените Ni-Al оксиди, получени при контролирано термично разлагане във въздушна атмосфера на слоестите системи в интервала 200–1000 °C (*публикация № 5*). Демонстрираната активност от катализатор NiAl_{0.5}, след редукция при високи температури, може да се обясни със забавяне процеса на синтероване на металния никел от присъствието на по-голямо количество алуминий в образеца. Понижаването на активността на богатите на никел катализатори се приписва главно на синтероване на металния никел. Анализът на това направление показва, че доминиращата активност на богатия на никел модифициран с магнезий катализатор го определя като надежден за нискотемпературно метаниране. Основната роля на добавката от магнезий е запазване дисперсността на металния никел чрез предотвратяване на синтероването му след високотемпературна редукция.

Публикуваните резултати в хабилитационния труд демонстрират оригиналност в научния подбор за синтез на каталитични материали и доказват с нови средства съществени нови страни на вече съществуващи научни области. Публикациите, включени в хабилитационния труд, са цитирани 109 пъти в световната научна литература, което демонстрира безспорната актуалност и научна значимост на проведените изследвания.

Авторската справка включва 13 научни публикации, реферирани и индексирани в база данни (WoS/Scopus), 10 публикации в рецензирани тематични сборници от международни научни форуми, две глави от книги и един патент. Справката обединява дизайна и подбора на широка гама от наноразмерни метални и оксидни композиции с подходящи структура и свойства за реакции свързани с водородната енергетика, опазване на околната среда, човешкото здраве и повишаване качеството на живот. Основните научни приноси са групирани, съгласно областите на приложение на разработваните катализатори и материали:

1. Разработване и изследване на катализатори за частично хидрогениране на растителни масла (*публикации № 2,8,9,10,17,24,25,26,27,28,29,30,31,32 и труд № 22*). Тези изследвания са фокусирани върху разработването на нови високо активни и селективни Ni-съдържащи катализатори с усъвършенствани експлоатационни свойства, свързани както с повишаване на хидрогениращата активност, така и с намаляване на вредните *транс*-мастни и наситени мастни киселини в продуктите на реакцията, водещо до повишаване качеството на хидрогенираните масла и маслопродукти, което е пряко свързано с политиката за опазване на човешкото здраве и подобряване качеството на живот.

2. Разработване и изследване на катализатори за фотокаталитично отстраняване на нитробензен от вода (*публикация № 18*). Установена е корелация между структурата и фотокаталитичната активност, или директно определена при отстраняване на нитробензен от вода, или косвено чрез измерване на хидрофилните свойства. Разкрито е, че термичната обработка при 400 °C на образеца с най-ниско съдържание на Fe (0.5 тегл. % Fe) увеличава супер-хидрофилните свойства TiO₂ и предизвиква най-висока фотокаталитична активност при отстраняване на нитробензен от вода.

3. Разработване и изследване на катализатори за окислително дехидрогениране на леки алкани (*публикация № 15*). Показано е, че чрез подбор на състава на смесените MO-Nd₂O₃ оксиди, (M=Mg, Ca, Sr), синтезирани по зол-гел метода, се получават активни катализатори за окислително дехидрогениране на пропан. Тази научна публикация, както и *публикациите № 3,4,5,6,7,11,15,16,18 и труд 22* са плод на изследвания, проведени в

рамките на дългогодишно междуакадемично сътрудничество между ИК-БАН и Институт по физикохимия „Илие Мъргулеску“, Румънска академия на науките.

4. Разработване и изследване на катализатори за разлагане на озон в газова фаза (*публикация № 13*). Намерен е синергизъм между компонентите NiO-CuO-Ag₂O-Al₂O₃, което води до по-голям брой адсорбирани озонни молекули и допринася за високата активност на модифицирания със сребро катализатор.

5. Разработване и изследване на катализатори за получаване на биодизел (*публикации № 33 и 34*). Установено е, че структурата, текстурата и морфологията на смесените оксиди, получени при термичната обработка на модифицирани с La и Li сътаени MgAl слоеви двойни хидроксили силно се повлияват от съдържанието на модифициращата добавка. Първоначално проведените тестове показват 100%-но превръщане на триглицеридите в метилови естери на мастните киселини при La-MgAl смесени оксиди.

6. Разработване и изследване на анодни катализатори за горивни клетки (*публикации № 12, 14 и труд № 23*). Научно-приложен принос е разработването на никелов катализатор, промотиран с преходен метал (като напр. Pd, Cr, Co, Fe) и/или алкалоземен метал (Mg, Ca), нанесени върху електропроводим активен въглен. Съставът и получаването на катализаторната композиция са защитени с патент US2017/0263942 A1, “Nickel-based catalyst for fuel cell” (*труд № 23*). Разработеният нов катализатор е внедрен в редовно производство и е включен в генераторната система G5, търговски продукт на фирма GenCell LTD, Петах Тиква, Израел.

7. Разработване и изследване на оксидни композиции с приложение в керамиката (*публикации № 6, 7 и труд 21*). Използването на слоевите двойни хидроксили като прекурсорна структура, температурата и времето на топлинна обработка предлагат един рентабилен подход за получаване на нано-размерни смесени метални оксиди, шпинело-подобни смесени оксиди и добре дефинирани шпинели – обещаващи материали за създаване на керамични пигменти с различен цвят, свойства и приложение.

Представените научни приноси в публикациите от авторската справка на доц. Габровска са новост в науката и имат значим приложен потенциал.

Изпълнението на национални и международни научно-изследователски проекти заема съществена част от дейността на доц. Габровска. Тя е ръководител на 4 проекти по линия на ЕБР с Институт по физикохимия „Илие Мъргулеску“ на Румънска академия на науките, 3 проекти по линия на ЕБР с Института по химия, технология и металургия на Университета в Белград, координатор е за ИК в 2 проекти по линия на ФНИ и МОН. Освен това взема активно участие в 3 проекти по линия на ЕБР: Полша (2010-2011), Белгия (2017-2019), Египет (2019-2021), 2 проекти по линия на ФНИ-МОН и един договор,

финансиран от външен възложител за България с фирма GenCell Ltd, Петах Тиква, Израел (2012-текущ). Значителна е сумата от привлечените средства по договорите: над 175 000 лв.

Доц. Габровска активно участва в организационни, научни и програмни комитети на научни форуми. Кандидатурата на доц. Габровска е подкрепена и от известни авторитетни учени от Румъния, Израел и Сърбия.

4. Лични впечатления

Познавам доц. Габровска от съвместната ни работа в ИК от нейното постъпване. Тя е висококвалифициран и компетентен химик, работоспособен колега с високи познания в синтеза на каталитични материали, тяхното охарактеризиране, каталитично изследване и тълкуване на резултатите. В личен план тя притежава всички качества на високоуважаван и ценен колега, доброта и всеотдайност към колегите си.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Документите и материалите, представени от доц. д-р Маргарита Валентинова Габровска отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на БАН и Правилника на ИК-БАН. Кандидатът в конкурса е представил значителен брой научни трудове, публикувани след материалите, използвани при защитата на ОНС „доктор“ и академичната длъжност „доцент“. В работите на кандидата има оригинални научни и приложни приноси, които са получили международно признание като представителна част от тях са публикувани в списания и научни сборници, издадени от международни академични издателства. Научната квалификация на доц. д-р Габровска е несъмнена.

След запознаване с представените в конкурса материали и научни трудове и анализ на тяхната значимост и съдържащи се в тях научни и научно-приложни приноси, убедено давам своята положителна оценка и препоръчвам на Научното жури да изготви доклад-предложение до Научния съвет на ИК-БАН за избор на доц. д-р Маргарита Валентинова Габровска на академичната длъжност „професор“ в професионално направление 4.2. „Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“ за нуждите на лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда“ на Институт по катализ - БАН.

10.01.2020 г.

Рецензент:

/Проф. д-р Васко Идакиев/