

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Силвия Живова Тодорова, Институт по катализ-БАН

относно материалите, представени от доц. д-р Маргарита Валентинова Габровска за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор” в Института по обща и неорганична химия, БАН по професионално направление 4.2 „Химически науки”, научна специалност „Химична кинетика и катализ”, обнародван в Държавен вестник, бр. 77 от 01.10.2019 за нуждите на лаборатория „Нови хетерогенни катализатори за чиста енергия и опазване на околната среда” на ИК-БАН.

### *1. Общо представяне на материалите на кандидата.*

Доц. д-р Маргарита Валентинова Габровска е единствен кандидат по конкурса за заемане на академичната длъжност „професор”. Представеният от кандидата комплект материали е в съответствие с член 29 от ЗРАСРБ, член 55(1) и 58(1) от Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИК-БАН.

За участие в конкурса доц. Габровска е представила необходимите документи: автобиография, дипломи за завършено висше образование и за образователна и научната степен „доктор”, справка по показател 4 - Хабилитационен труд от „група В”, по показател 7 - Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и/или Scopus), извън хабилитационния труд) от „група Г”, списъци на научни трудове, цитирания, копия от научните трудове, списък на участия в национални и международни конференции и конгреси, списък с участията в международни и национални проекти.

### *2. Биографични данни на кандидата.*

Доц. Габровска е завършила висшето си образование през 1981 г. във Висшият Химико-технологичен институт “Проф. д-р Асен Златаров”, гр. Бургас, специалност: “Технология на органичния синтез и горивата”. През 2001 г. след успешна защита на докторска дисертация на тема “Никел-съдържащи слоести системи: получаване, структурна модификация и оценка на каталитичната им активност”, ѝ е присъдена образователната и научна степен „Доктор”. От 1983 г. досега работи в Институт по катализ, Българска академия на науките, последователно като химик, след което като доцент от 2010 г. до сега. 2008 и 2010 г. доц. Габровска е била член на организационните комитети на следните международни и национални мероприятия: 15-та Национална конференция по катализ и 8-ма Научна сесия по катализ за студенти, докторанти и млади научни работници, 12-ти Международен симпозиум по хетерогенен катализ и на две последователни Международни конференции по фундаментална и приложна физикохимия (International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry). От 2012 е зам. председател на международен организационен комитет на последната международна конференция, която се провежда всеки две години.

Доц. д-р Маргарита Габровска е желан партньор в редица национални и международни научни проекти. Участник е в 3 проекта в рамките на ЕБР, 2 проекта с ФНИ и проект с израелската фирма GenCell Ltd. Последният проект е един от най-значимите международно финансирани проекти от 2012 г. до сега за Института по катализ. В резултат на работата по този проект е регистриран 1 патент и е разработен катализатор, който се произвежда от фирмата. За изключително голямата роля на доц. Габровска в разработването на неплатинови катализатори за аноди за алкални електролитни клетки, свидетелства представеният отзив от израелските партньори.

От избирането ѝ за доцент до сега, Маргарита Габровска е ръководител на три договора по линия на между академичния обмен с Института по Физикохимия на Румънската Академия, три договора с Университета в Белград, Института по химия, технология и металургия, център по катализ и химично инженерство, един договор в рамките на ФНИ и ръководител на задача в рамките на „Национална научна програма Е+: Нисковъглеродна енергия за транспорта и бита“. За изключително значимата роля на доц. М. Габровска при изпълнението на договорите с Румънската Академия и с Университета в Белград, свидетелстват приложените отзиви от нейните чуждестранни колеги.

Представените по-горе изследователски проекти убедително показват, че доц. д-р Габровска има капацитета да привлича средства и да ръководи изследователски проекти.

### **3. Научна продукция**

За целия творчески период доц. д-р Габровска представя 70 публикации, като в конкурса участва с 31, които не повтарят представените за длъжността „доцент“. От тях Web of science и/или Scopus - 20, извън - 1 бр., научни публикации в рецензирани тематични сборници от международни научни форуми - 10 бр. Съавтор е на 2 глави от книги, като на една е първи автор. В 13 от представените публикации тя е първи автор и/или автор за кореспонденция.

Резултатите от научноизследователската ѝ дейност са публикувани в авторитетни международни списания в Q1 област (WoS или Scopus): Applied Catalysis A, Applied Surface Science, Catalysis Today, Chemical Engineering Research and Design.

Публикациите, участващи в конкурса, са разделени в две групи, покриващи показатели В и Г, съгласно Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности. В първата група, показател В - „Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (WoS или Scopus)“ са представени 8 (две от тях попадат в Q1, три в Q3 и три в Q4), като общият брой точки е 131 т., при необходим 100 т. При 7 от представените публикации по този критерий, доц. Габровска е първи автор.

Във втората група са представени 13 публикации (2 - Q1, 1 - Q2, 3 - Q3 и 7 - Q4), покриващи показател Г с общо 242 точки при необходими 220 точки. В групата показатели Д, също са надвишени значително изискванията-от необходими 120 т., кандидатът има 260 т. Всички цитирания са в престижни международни списания, което е в подкрепа на значимостта и актуалността на научните разработки на доц. Габровска.

Представени са общо 77 участия в международни и национални научни форуми, включени в материалите за настоящия конкурс, от които 12 устни доклада изнесени на престижни международни форуми. Те включват 4 „Key-not lecture“ и една поканена лекция. На национално ниво са представени 9 доклада, от които 1 пленарна лекция и 1 „Key-not lecture“. Постерните доклади на международни форуми са 39, на национални с международна участие-3 и на национални форуми-15.

По показател Е, включващ защитили докторанти, изпълнение и ръководство на национални и международни проекти и привлечени средства по тях, доц. Габровска събира 275 точки при необходими 150 точки, съгласно по-горе цитираният правилник.

Наукометричните показатели в представените материали, с които доц. д-р Маргарита Габровска участва в конкурса, убедително показват, че тя значително надвишава заложените изисквания към кандидатите за длъжността професор.

Искам да отбележа, че приложените материали са изключително прецизно оформени.

#### **4. Научно изследователската дейност на кандидата**

##### Хабилитационен труд

Научноизследователската дейност на доц. д-р Маргарита Габровска е в изключително актуални направления на съвременния хетерогенен катализ, свързани с опазване на околната среда и разработване на ефективни технологии за получаване на екологично чисти горива.

Научните приноси от разработките на доц. д-р Маргарита Габровска, представени в „Хабилитационния труд“ мога да бъдат обобщени в три основни направления:

- 1. Разработване и изследване на катализатори за окисление на СО до СО<sub>2</sub>.**
- 2. Разработване и изследване на катализатори за конверсия на СО с водна пара.**
- 3. Разработване и изследване на катализатори за хидрогениране на СО<sub>2</sub> до метан.**

В първото направление са представени изследвания насочени към процеса на окисление на СО с използването на катализатори на основата на оксиди на преходни метали. Както добре е известно, СО е изключително токсичен газ за хората и животните, поради неговия висок афинитет с хемоглобина. Основната част от промишлените катализатори за окисление на СО, са на основата на благородни метали.

Високата цена на благородните метали, тяхната ограничена достъпност и дезактивиране както при високи температури, така и в присъствие на каталитични отрови, е мотив за търсене на нови катализатори. Металните оксиди на преходните елементи са алтернатива на благородните метали. В изследванията си доц. Габровска се е насочила към разработвана на катализатори на базата на едни от най-активните оксиди, а именно кобалтов оксид и никелов оксид. Недостатък на кобалтовият оксид е бързата дезактивация, поради което е потърсен начин за разработване на катализатори с повишена активност и стабилност. В това си търсене доц. Габровска се е насочила към използването на Co-Al и Ni-Al слоеви двойни хидрооксиди (СДХ). Получени са активни и стабилни катализатори и е предложена вероятна схема за активиране/дезактивиране, според която при нагриване в излишък на кислород, повърхността на катализаторите се насища с кислородни йон-радикали O<sup>2x-</sup>, което предизвиква пълното окисление на СО. Предполага се образуване на активен повърхностен комплекс, състоящ се от йон-радикалите O<sub>2</sub><sup>x-</sup>, адсорбирани и стабилизирани върху Al<sup>3+</sup> йоните (O<sup>2x-</sup>/Al<sup>3+</sup>), и свързани с редокс двойката Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> (Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>) чрез анионни ваканции, разположени близо до Al<sup>3+</sup> йоните (□Al<sup>3+</sup>): Co<sup>2+</sup> (Ni<sup>2+</sup>) + □Al<sup>3+</sup> + O<sub>2</sub> ⇌ Co<sup>3+</sup> (Ni<sup>3+</sup>) + O<sup>2x-</sup>/Al<sup>3+</sup>. Установена е необходимостта от оптимално съотношение Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> (Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>) в съседство със стабилизираните йон-радикали O<sup>2x-</sup>/Al<sup>3+</sup>.

Друга съществена част от изследванията на доц. Габровска е насочена към **разработване и изследване на катализатори за конверсия на въглероден оксид с водна пара.**

Водородът се разглежда като енергоносител на бъдещето и в съчетание с горивните клетки може да бъде чист и стабилен начин за задоволяване на световните нужди от енергия. Конверсията на въглероден оксид с водна пара (КВОВП) е първият етап на почистване на синтез газа от СО и увеличаване концентрацията на водород.

Сътаени Ni-Al СДХ са използвани като прекурсори на катализатори в реакцията на КВОВП и като носители на златни катализатори. Установено е, че активността расте с повишаване на реакционната температура и количеството никел. Добавката от 1 тегл. % K<sub>2</sub>O значително повишава активността на катализатор с молно съотношение Ni<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup>=3, който при 300 °С достига равновесна степен на превръщане

на CO. Това се обяснява с увеличаване плътността на активните OH групи, участващи при формирането на повърхностните междинни съединения. Модифицирането с повече от 1 тегл. % K<sub>2</sub>O води до блокиране на катализаторната повърхност, водещо до понижаване на активността. Установено е че, активността в реакцията на КВОВП зависи от молното съотношение Ni<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> и наличието на злато, като това се свързва със съществуването на повърхностен Ni<sup>2+</sup> и Ni<sup>3+</sup> йони, които са отговорни за обратимия редокс Ni<sup>2+</sup> ↔ Ni<sup>3+</sup>.

При злато модифицираните образци най-силно изразен промотиращ ефект на златото е установен при катализатор Au-NiAl<sub>2.5</sub>, в който средният размер на златните частици е около 15 нм, което е в противоречие на установените факти, че високата активност на Au-съдържащите катализатори се дължи на формиране на високо дисперсни частици с размер под 5 нм. Обяснението е, че при златните частици с по-голям размер не протича дисоциативна адсорбция на водород, което съответно предотвратява нежеланата редукция на NiO до метален никел, който от своя страна е активен в реакцията на метаниране на CO. Предложена е вероятна схема за реакционния механизъм, включваща редокс преход Ni<sup>2+</sup> ↔ Ni<sup>3+</sup> върху повърхността на катализатора, както и адсорбция и активиране на CO молекула върху Au частици.

Разработена е системата KCoRe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за реакция на КВОВП със сяро-съдържащ газ. Високата активност се определя от равномерното разположените K-Co-Re структури на повърхността на носителя, баланса между сулфидните и оксидни Re-структури и синергизма между компонентите определят неговата най-високата активност.

#### **Разработване и изследване на катализатори за хидрогениране на CO<sub>2</sub> до метан.**

Известно е, че реакцията на метаниране на CO<sub>2</sub> е с изключително значение, както от гледна точка за оползотворяване на CO<sub>2</sub>, който е парников газ, така и при очистването на богатите на водород смеси от CO<sub>2</sub>.

Изследванията по този проблем са съсредоточени върху Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатори, получени от Ni-Al СДХ със или без модификатор. Детайлно е проследено влиянието на предварителната термична обработка, вида на модификатора върху структурните характеристики на синтезираните образци. От изследваната серия катализатори най-висока активност е показал образецът с най-високо съдържание на никел и модификатор магнезий. Намерено е обяснение на този факт, а именно че, добавката от магнезий води до запазване дисперсността на металния никел чрез предотвратяване на синтероването му след високотемпературна редукция

#### Други публикации

Другите публикации, представени от доц. Габровска за участие в конкурса, оформят няколко тематични направления, свързани с разработването на метални и оксидни композити с подходяща структура и свойства за реакции приложими във водородната енергетика, опазване на околната среда, човешкото здраве и повишаване качеството на живот. Последователно и накратко ще маркирам основните според мен научни приноси.

#### **1. Разработване и изследване на катализатори за частично хидрогениране на растителни масла.**

Резултатите са обобщени в 15 публикации. Тематиката е водеща в едно от основните направления в ИК-БАН „Нови каталитични материали и процеси за подобряване качеството на живот“ и е резултат от дългогодишното между академично сътрудничество между Институт по катализ и Институт по химия, технология и металургия към Университета в Белград, Център по катализ и инженерна химия,

Сърбия. Доц. Габровска е водещ изследовател в това направление и ръководител на всички договори в рамките на това сътрудничество от 2010 г. до днес.

Изследвани са никелови катализатори нанесени на три типа силикагели с различна текстура и модифицирани с магнезий (изоморфно заместване на  $Ni^{2+}$  с  $Mg^{2+}$  йони),  $MgNi$  катализатори, нанесени върху перлит, никелови катализатори, нанесени върху природен силикатен носител - диатомит. Установено е, посредством използването на различни носители и добавки, може да се контролират не само структурните характеристики на редуцираните прекурсори, но и активността на катализаторите и селективността на процеса. Разработени са кинетични модели на хидрогениране на соево и слънчогледово масло върху изследваните каталитични системи, които са полезни за прогнозиране скоростта на реакциите, каталитичната активност и селективност.

## **2. Разработване и изследване на анодни катализатори за горивни клетки.**

Разработени са катализатори за твърдооксидни горивни клетки (ТОГК) (публикации № 12 и 14) и за алкални горивни клетки.

Разработена е иновативна концепция за получаване на Ni-базирани керамични аноди с приложение в п-ТОГК, която има потенциал да замени класическата процедура, елиминирайки нейните недостатъци. Концепцията представлява "in situ" нанасяне на  $Ni^{2+}$  йони от подходяща никелова сол чрез нискотемпературна „мокра“ редукция с хидразин във водна (публикация № 12) и безводна среда (публикация № 14). Прекурсорите са синтезирани с един и същ състав  $NiO/BCY15=44.4/55.6$ , а като анодна керамична матрица е използван протон-проводящия електролит BCY15 (15%  $Y_2O_3$ ). Получен е  $Ni/BCY15$  прекурсор в безводна среда, който съхранява структура на керамичната матрица. Установено е, че повърхността на образеца е изградена от монодисперсни частици, с размер по-малък от този на получени във водна среда, което показва по-висока хомогенност и равномерно разпределение на металните никелови частици в перовскитната фаза.

Следващото постижение, което е резултат от договор между ИК-БАН и израелската фирма GenCell LTD, Петах Тиква, е едно от най-значимите научно-приложни разработки в институт по катализ през последните седем години. Разработеният нов катализатор, с основен компонент никел, като заместители на традиционно използвания и с висока цена платинов аноден катализатор, е внедрен в редовно производство и е включен в генераторната система G5, търговски продукт на фирма GenCell LTD, Петах Тиква, Израел. Разработката е защитена с патент. Постиженията в рамките на работата по този проект са били не еднократно избирани за „най-добро научно приложно постижение“ при годишните отчети на ИК.

Останалите приноси при разработването и приложението на метални и оксидни композиции, могат да се отбележат както следва:

- Синтезирани са чрез зол-гел метод  $Fe-TiO_2$  филми, които са приложени за първи път като катализатори за фотокаталитично отстраняване на нитробензен от вода, като е предложен е механизъм на реакцията.

- Чрез подбор на състава на оксидни композиции на база  $Nd_2O_3$ , синтезирани по зол-гел метод, са получени активни катализатори за окислително дехидрогениране на леки алкани.

- Разработени са сътуаени Ni-Cu-Al катализатори за разлагане на озон до кислород в газова фаза, като заместители на класическите Pt-съдържащи, получени чрез импрегниране. Предложен е вероятен механизъм за процеса на разлагане на озон в газова фаза върху Ni-съдържащите сътуаени катализатори, включващ (i) електронен преход от  $Ni^{2+}$  йоните към озона, водещо до образуване на  $Ni^{3+}$ -съдържащи структури и

пероксидни частици  $O_2^{2-}$  и (ii) редукция на  $Ni^{3+}$ -структурите обратно до  $Ni^{2+}$  йони чрез десорбция на пероксидните частици до образуване на кислород ( $O_2^{2-} \rightarrow O_2 + 2e^-$ ).

Представените научните приноси в публикациите на доц. д-р Маргарита Габровска са новост в науката и имат значим приложен потенциал.

#### **Заклучение**

Научните изследвания на доц. д-р Маргарита Габровска изцяло отговарят на тематиката на обявения конкурс за присъждане на научната длъжност „професор”. Публикационната дейност и цитатите върху публикуваните резултати доказват, че доц. Габровска напълно покрива 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. Поради това, убедено препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури и на почитаемия Научния съвет на ИК-БАН да присъдят на доц. д-р Маргарита Габровска академичната длъжност „професор” в професионално направление 4.2 „Химически науки” и научна специалност „Химична кинетика и катализ”.

София, 05.02.2020 г.

Подпис:

/проф. д-р Силвия Тодорова/