

Югозападен университет „Неофит Рилски“

РЕЦЕНЗИЯ

на представените трудове за участие в конкурс за академичната длъжност ДОЦЕНТ, обявен от ЮЗУ „Неофит Рилски“ в ДВ., бр. 57/4.7.2023 г.

Рецензент: проф. д-р Драгомир Симеонов Янков

Институт по инженерна химия - БАН

Кандидат: гл. ас. д-р Елица Йорданова Чорбаджийска, катедра „Химия“, ПМФ, ЮЗУ „Неофит Рилски“

Представените от гл. ас. д-р Елица Чорбаджийска материали по конкурса отговарят напълно на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и Правилника за приложението му, както и на Правилника на ЮЗУ „Неофит Рилски“ за заемане на академичната длъжност „Доцент“. Документите са старателно подготвени и достоверно доказват истинността на фактите, представени от Е. Чорбаджийска.

Кратки биографични данни за кандидата

Гл. ас. д-р Елица Йорданова Чорбаджийска е завършила висшето си образование в ЮЗУ „Неофит Рилски“ с ОКС „Бакалавър“ през 2007 г. През 2008 г. получава допълнителна квалификация „Учител по химия“, а през 2009 г. ОКС „Магистър по химия“. През 2007 г. е назначена като хоноруван асистент в катедра „Химия“ в ПМФ на ЮЗУ „Неофит Рилски“, където работи и до сега. След конкурс през 2008 г. е избрана за асистент, а през 2016 за главен асистент. В периода от 2011 до 2014 е зачислена като докторант в самостоятелна форма на обучение, а през 2015 ѝ е присъдена ОНС „Доктор“ в професионално направление 4.2 Химически науки (научна специалност - неорганична химия (електрокатализа)).

През 2009 г. Елица Чорбаджийска посещава Международна лятна школа, Measurement Science in Chemistry, и през 2012г. получава диплома с международен ценз Master of Measurement science in chemistry, Geel, Belgium. Е. Чорбаджийска е осъществила 2 специализации по програмата Еразъм+ - в Университета на Любляна и в Университета на Щип. Елица Чорбаджийска членува в Съюза на учените в България и Европейското дружество по електрохимия.

Характеристика на научната и научно-приложната продукция на кандидата

Гл. ас. д-р Елица Чорбаджийска е съавтор на 38 научни публикации, от които 4 са включени в докторската и дисертация. От тях за конкурса, кандидатката е избрала 19, които приемам за оценка. От представените публикации, 17 са в списания, притежаващи квартали и са реферирани в базите данни на *Scopus* и *Web of science*, а две са с SJR. Разпределението по квартали е както следва: Q1 – 4, Q2 – 3 и Q4 – 10. Седем от публикациите (2 в Q2 и 5 в Q4) са включени в показателите в група „В“ и са равностойни на хабилитационен труд, а 13 са включени в показателите от група „Г“. Гл. ас. Чорбаджийска е първи автор в 8 от представените публикации, което е доказателство за приноса ѝ. Съгласно данните на *Scopus*, h-индексът на Е. Чорбаджийска е 6.

Гл. ас. Чорбаджийска е представила доказателства за участие с доклади в 6 и с постери в 5 международни научни конгреси и конференции. Представени са и доказателства за 30 цитата на публикациите, включени в конкурса. Общият брой цитати според *Scopus* е 193, а според *Google Scholar* -229.

Участие в проекти и преподавателска дейност.

В материалите по конкурса са представени данни за участието на Елица Чорбаджийска в два проекта финансирани от ФНИ – като е ръководител на единия. Тя е била научен ръководител на 4 дипломанти и консултант на 3.

Гл. ас. Чорбаджийска участва активно в обучението на студенти – води лекции и упражнения за

- ОКС „Бакалавър“:

Увод в Неорганичната химия; Кинетика и кат ализ – избран курс; лекции и упражнения; Обща химия за Медицинска физика 1 курс - лекции и упражнения; Упражнения по Обща и неорганична химия 1 част за специалностите: Медицинска химия 1 курс, Химия 1 курс, ПОХФ 1 курс, ПОХЧП 1 курс. Упражнения по Обща и неорганична химия 2 част за специалностите: Медицинска химия 1 курс, Химия 1 курс, ПОХФ 1 курс, ПОХЧП 1 курс. Упражнения по Обща химия за спец. ЕООС 1 курс

- ОКС „Магистър“

Валидиране на аналитични методи – лекции и упражнения; Електродни материали за микробиологични електролизни системи – лекции и упражнения;

- Докторска програма "Неорганична химия"

Валидиране на аналитични методи – лекции и упражнения; Кинетика и катализ – избран курс; лекции и упражнения.

Основни приноси в научната, научно-приложната и преподавателска дейност на кандидата.

Научните трудове на гл. ас. д-р Елица Чорбаджийска са на високо научно ниво, отговарят на тематиката на конкурса и са в областта на неорганичната химия. По-точно, приносите са свързани със синтез, охарактеризиране и изследване на електрохимичната активност на потенциални електродни материали и иновативни (био)електрохимични системи за генериране на електричен ток и водород. Проведените изследвания могат да се отнесат към категорията получаване и доказване на нови факти.

В представените материали по конкурса се очертават *две основни научни направления*:

I. Синтезиране, охарактеризиране и изследване на нови електрокатализатори като потенциални електродни материали за (био)електрохимични системи.

II. (Био)електрохимични системи за генериране на електричен ток и водород

По първото направление са синтезирани над 20 наноконпозитни материали, не съдържащи благородни метали, както и Pd-Au наноконпозити с различно съдържание на двата метала. За получаване на новите материали са използвани главно две техники - електроотлагане (галваностатично и потенциостатично) и чрез т.нар. „airbrush technique“ с пречистен въздушен газ носител. Материалите са изследвани с модерни и адекватни техники, като сканираща електронна микроскопия (SEM), енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS) и рентгенова дифракция (XRD).

Нови електрокатализатори – изследване на електрокаталитичната активност по отношение на реакцията на отделяне на водород [2, 4, 5, 14, 17, 19]

- NiW и NiMo модифицирани материали [публ. 14]

NiW и NiMo покрития са отложени галваностатично върху Ni-пяна от електролити, съдържащи двата метала. Модифицираната никелова пяна показва по-висока устойчивост на корозия и повишена електрокаталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на водород в неутрален електролит в сравнение с чистата Ni-пяна. Електродите от NiW/Ni-пяна притежават шест пъти по-висока електрохимична активност, оценена от данни, получени чрез линейна волтаперометрия и хроноамперометрия

- NiFe, NiFeP и NiFeCoP модифицирани материали [публ. 19]

Никел-желязо (NiFe), никел-желязо-фосфор (NiFeP) и никел-желязо-кобалт-фосфорни (NiFeCoP) наноструктури са електроотложени (потенциостатично и галваностатично) върху

въглеродно кече SPC-7011, 30 g/m². Най-значително увеличаване на скоростта на отделяне на водород е установено при потенциостатично отложените електроди. Най-високи скорости на HER са достигнати с NiFeCoP катализатори, както в неутрален, така и в слабо кисел електролит. Скоростите на генериране на водород, получени в ацетатен буфер с тази група електроди, надвишават от 3.3 до 6.5 пъти тези във фосфатен буфер (PBS). Най-високата плътност на тока от 165±3 A/m² (при -1.0V vs. SHE /стандартен водороден електрод/), съответстваща на скорост на получаване на водород от 1.7±0.1 m³ H₂/day/m², е постигната с NiFeCoP в ацетатен буфер. В допълнение, приложените модификации водят до подобряване на корозионната устойчивост.

- Ni- и Co- модифицирани материали [публ. 2]

Co и Ni са отложени върху графитизирана хартия с различно натоварване – 0,25, 0,50, 1,00 mg.cm⁻², използвайки т.нар. „airbrush technique“ с пречистен въздушен газ носител.

Получените резултати от електрохимичните анализи показват, че разработените Ni- и Co-модифицирани електроди притежават много по-висока електрокаталитична активност по отношение на реакцията на отделяне на водород в сравнение с немодифицираната графитизирана хартия при различните натоварвания на катализатора. Оптималното каталитичното натоварване е 0,50 mg.cm⁻².

- Fe₂O₃, Fe₃O₄, Mn₃O₄ и TiO_x –графит [публ. 4]

Материалите са получени чрез функционализиране на графит с неблагородни метални оксиди (Fe₂O₃, Fe₃O₄, Mn₃O₄ или TiO_x) и последваща електрохимична редукция. SEM изображенията показват, че произведените материали се състоят от големи конгломерати, в които са включени частици от метал прекурсорите на катализатора. Във всички случаи, разпределението на тези частици не е равномерно, с различни форми и размери.

Новополучените материали, притежават по-висока електрокаталитична активност от чистия графит. От всички тествани графитни електроди, модифицирани с метални оксиди, най-висока скорост на отделяне на водород е постигната с Mn₃O₄ /графит.

- Суперпарамагнитни наночастици със Si-покрытие[публ. 17]

Наночастици от железен оксид, покрити със силициев диоксид, са разположени върху въглеродно кече чрез две различни техники - импрегниране на проби от въглеродно кече в суспензия на наночастици от железен оксид Fe₃O₄, покрити със силициев диоксид (Метод 1) и прикрепване на покрити със силициев диоксид наночастици към проби от въглеродно кече с ковалентно свързване чрез аминни функционални групи (Метод 2). Морфологията на повърхността на новополучените наномодифицирани въглеродни материали е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM). Ефективността на Si-покрытие е наблюдавана чрез трансмисионна електронна микроскопия с висока разделителна способност (HR-TEM) в комбинация с рентгенов EDS микроанализ. Извършеният физикохимичен анализ показва, че метод 2 е по-добър за отлагането на магнетитните наночастици от метод 1. Всички проби от въглеродно кече, модифицирани чрез ковалентно свързване на магнетитните наночастици, притежават висока устойчивост на корозия в неутрален разтвор на PBS, обикновено използван като електролит в биоелектрохимични системи. Получените проби обаче не са подходящи за използване като катоди за производство на биоводород в МЕК.

- PdAu модифицирани материали [публ. 5]

Покрития от Pd-Au са потенциостатично отложени върху Ni-пяна от електролити с различно съдържание на двата метала. Получени са нови материали с различно съдържание на двата метала (9:1, 7:3 и 1:1). Най-висока скорост на отделяне на водород е постигната с

електрокатализатори, получени от електролит със съдържание на Pd:Au = 1:1.

Нови електрокатализатори като потенциални аноди в микробиални горивни елементи [1, 6]

Графит-метал оксид (Gr-MO) композити са синтезирани и изследвани като потенциални катализатори за аноди в микробиални горивни елементи. За прекурсори на катализатори са използвани Fe_2O_3 , Fe_3O_4 или Mn_3O_4 . Получените електроди Gr-MO са тествани при приложен постоянен потенциал +0,2 V (спрямо Ag/AgCl) в присъствието на чиста култура *Pseudomonas putida* 1046, използвана като биокатализатор. Потвърдено е включването на металните оксиди в графитната подложка чрез SEM и XRD. Новополучените Gr-MO композити са механично стабилни и притежават по-развита електроактивна повърхност от немодифицирания графит, получен при същите условия.

Основен резултат е образуването на електроактивни биофилми върху повърхностите на електродите в следствие на приложения постоянен потенциал. В същото време е наблюдавано и генериране на анодни токове, които постепенно се увеличават по време на дългосрочните експерименти, показващи образуването на биофилм.

Най-висока плътност на тока (около $100 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$), превишаваща над осем пъти тази получена с графит, е постигната с Gr-Mn₃O₄.

По второто направление са конструирани различни типове (био)електрохимични системи и са проведени комплексни изпитания на:

- горивни елементи: с директно електроокисление на борхидрид и с електроокисление на сулфиди;

- микробиални горивни елементи: с използване на чисти (дрожден биогоривен елемент) и смесени култури като биокатализатори - металургичен микробиален горивен елемент (ММГЕ), седиментни микробиални горивни елементи (СМГЕ), микробиален електрохимичен шнорхел (МЕШ);

- микробиална електролизна клетка

(Био)електрохимични системи за генериране на електричен ток и водород [3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 18]

- Горивни елементи с директно електроокисление на борхидрид

Електрокаталитичната активност на разработените електроди по отношение на реакцията на електроокисление на борхидрид е анализирана чрез хронопотенциометрични и анодни поляризационни измервания в алкален разтвор на натриев борхидрид. Получените стойности на максималната мощност с материалите от серията Pd-Au катализатори надвишават с повече от порядък тази с немодифицирания пенообразен никел, което свидетелства за техния потенциал като анодни катализатори за

- Горивни елементи с електроокисление на сулфиди

Изследвана е кинетиката на окисление на сулфиди върху NiW катализатори, получени чрез електроотлагане върху никелова мрежа и пенообразен никел. За тази цел, реакцията е разгледана като две електрохимични полуреакции - анодно окисление и катодна редукция. Информация за общата скорост на реакцията може да се получи от пресечната точка на съответните поляризационни криви. По време на дългосрочни кинетични изпитания на изследваните катализатори в аериран алкален разтвор на Na_2S е установено, че стойностите на средната реакционна скорост, определени по двата метода, са съпоставими.

- Дрожден биогоривен елемент

Разработени са биогоривни елементи с използването на еукариотни култури – дрожди. Проведени са изследвания с дрожден горивен елемент ДГЕ (*Saccharomyces cerevisiae*) при

различни работни условия, при постоянно натоварване, в полупроточен режим. Доказано е образуването на електрохимично активен биофилм върху анода чрез установено увеличаване на масата на анода, както и подобряването на характеристиките на ДГЕ по време на работа. Най-активен биофилм, респ. най-висока генерирана мощност е получен при най-нисък приложен товар (100 Ω). Наблюдавана е добра възпроизводимост на резултатите при контролирани експериментални условия, въпреки сложността на системата.

- Металургичен микробиален горивен елемент

Потвърдена е възможността за разработване на МГЕ-базирана технология за едновременно възстановяване на мед и пречистване на отпадъчни води от биоразградими органични продукти, при което допълнително се генерира електричество. За целта е използван двукамерен МГЕ. Като католит са използвани разтвори на CuSO_4 с различна концентрация, а като анолит са използвани синтетични отпадъчни води, инокуирани с активна утайка. Регистрирано е генериране на ток, водещо до намаляване на концентрацията на медни йони в католита и е доказано отлагане на медта върху катода. Установено е, че използването на по-разредени разтвори на Cu^{2+} повишава степента на възстановяване на медта.

- Микробиален електрохимичен шнорхел (МЕШ)

МЕШ е микробиален горивен елемент, свързан на късо, който не произвежда енергия, но осигурява най-високите възможни скорости на електрохимичните реакции, които протичат в системата. Като катода бяха използвани медни електроди, свързани накъсо с биоанодите на седиментни микробиални горивни елементи (СМГЕ).

Разработени са две конструкции на МЕШ съответно с и без разделяне на катодното и анодното пространство чрез протонообменна мембрана (ПОМ) и тяхната производителност беше сравнена с тази на МГЕ, работещ при външно съпротивление от 510 Ω . Отстраняване на мед от $97,8 \pm 4,5\%$ и $98,3 \pm 4,8\%$ е постигнато за 10 дни чрез МЕШ с ПОМ и МГЕ, съответно, докато при използване на МЕШ без ПОМ е получено отстраняване от над 95% само за 2 дни. И в двата режима на работа върху катодите се отлагат покрития от Cu_2O . Най-висока катодна ефективност от $61,7 \pm 6,9\%$ е постигната с МЕШ без ПОМ, докато най-високото възстановяване на медта от $42,4 \pm 4,9\%$ беше получено с МЕШ с ПОМ. Регенерацията на медта, постигната чрез използване на МЕШ, е с над 10% по-висока от тази, получена от МГЕ. Получените резултати показват приложимостта на МЕШ за пречистване на вода от мед без допълнително влагане на енергия.

За първи път микробиален електрохимичен шнорхел (МЕШ) е използван за възстановяване на сребро от водни разтвори. Използвани са идентични биоелектрохимични реактори, в които катодите са свързани чрез резистор с натоварване от 510 Ω (микробиален горивен елемент МГЕ) с биоанодите на добре аклиматизирани седиментни МГЕ, работещи при еднакви други условия. Три различни вида катода - сребърно фолио, медно фолио и графитизирана хартия, бяха изследвани за възстановяване на сребро от разтвор на AgNO_3 . Получените данни показват, че работата в режим МЕШ е по-оптимална от тази в режим МГЕ по отношение, както на отстраняването, така и на възстановяването на среброто. Анализът от рентгеновата фотоелектронна спектроскопия доказва, че върху катодите от сребърно фолио и графитизирана хартия среброто се възстановява като $\text{Ag}(0)$ частици, докато върху катодите от медно фолио се получават смесени Ag-Cu отлагания поради преобладаващото безелектрическо изместване на Cu от Ag^+ . Превъзходството на работа в режим МЕШ също е потвърдено от експерименти, проведени с разтвор, съдържащ $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, симулиращ изтощен фотографски фиксаж. Общото количество сребро беше отстранено от МЕШ-

католита за 24 часа, докато по време на работа в режим МГЕ беше постигнато отстраняване на сребро от $88,2 \pm 5,8$ %.

За първи път е приложен МЕШ за възстановяване на злато. За целта двукамерни микробиални горивни елементи с биоаноди, заровени в утайка, са използвани в два режима на работа. Катодите (златно фолио или графитизирана хартия), потопени в разтвори на HAuCl_4 , са свързани накъсо с биоанодите. Електрохимичните резултати заедно с микроскопските анализи, резултатите от рентгенова фотоелектронна спектроскопия и изчислените константи на скоростта показват по-доброто представяне на МЕШ спрямо МГЕ и прогнозираат предполагаемия механизъм на катодното отлагане на злато. Отстраняването и възстановяването на злато достигат 95 % в рамките на един ден и катодната ефективност се доближава до почти 100 %. Отложеното върху катода злато е в елементарно състояние. Подобните резултати, получени с двата вида катода, оправдават замяната на златните електроди с много по-евтината графитизирана хартия, за да се намалят разходите. Освен това е доказано, че златото може да бъде възстановено от МЕШ от водните разтвори на неговия комплекс $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, симулирайки инфилтрати от отпадъци от печатни платки, което разширява границите на неговото практическо приложение

- Микробиална електролизна клетка

Конструиран е прототип на еднокамерен безмембранен микробиален електролизатор, използващ като катода модифицирана никелова пяна с NiMo и NiW отложения и инокулиран с отпадна вода и активна утайка.

Изчислена е катодната ефективност по отношение на отделянето на водород на базата на определеното количество генериран водород и преминалото през системата количество електричество.

С NiW и NiMo модифицирани материали са достигнати стойности на катодната ефективност на микробиологичен електролизатор по отношение отделянето на водород, сравними, а в някои случаи и надвишаващи докладваните в литературата за неплатинови катализатори. Скоростите на получаване на водород, постигнати с NiW и NiMo катода, надвишават около 3.5 пъти тази с немодифицирания пенообразен никел. Доказан е приносът на микроорганизмите за протичането на електролизата при напрежения по-малки от 1 V чрез контролни абиотични експерименти. При тези експерименти в системата практически не протича ток и не се наблюдава отделяне на газообразни продукти.

Критични бележки и препоръки.

Нямам забележки към представените за участие в конкурса материали. В тях не намерих план за бъдеща научно-изследователска работа на кандидата. Бих препоръчал в бъдеще да повиши активността си в ръководството на дипломанти и докторанти.

Заключение

Документите и материалите, представени от гл. ас. д-р Елица Йорданова Чорбаджийска отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и Вътрешните правила за развитие на академичния състав в ЮЗУ „Неофит Рилски“.

Кандидатът в конкурса е представил достатъчен брой научни трудове, публикувани след материалите, използвани при защитата на ОНС „Доктор“. В работите на кандидата има оригинални научни и приложни приноси, които са получили международно признание, като представителна част от тях са публикувани в реномирани международни списания. Научната квалификация на гл. ас. д-р Е. Чорбаджийска е несъмнена.

След запознаване с представените в конкурса материали и научни трудове, анализ на тяхната значимост и съдържащи се в тях научни, научно-приложни и приложни приноси, намирам за основателно да дам своята **положителна** оценка и да препоръчам на Научното жури да изготви доклад-предложение до Факултетния съвет на ПМФ за избор на гл. ас. д-р Елица Йорданова Чорбаджийска на академичната длъжност „Доцент“ в катедра „Химия“ при ПМФ на ЮЗУ „Неофит Рилски” по професионално направление . 4.2. Химически науки, научна специалност „Обща и неорганична химия“.

Дата: 08.10.2023 г.

Рецензент:

(проф. д-р Драгомир Янков)

Southwest University "Neofit Rilski"

REVIEW

of the documents submitted for participation in the competition for the academic position of "Reader", announced by the Neofit Rilski University in the Official Gazette, no. 57/4.7.2023

Reviewer: Prof. Dr. Dragomir Simeonov Yankov

Institute of Engineering Chemistry - BAS

Candidate: Chief Assistant Elitsa Yordanova Chorbadzhiyska PhD, Department of Chemistry, PMF, Neofit Rilski University .

Materials presented by Chief assistant Elitsa Chorbadzhiyska PhD, for the competition fully meet the requirements of the Act on Development of the Academic Staff in the Republic of Bulgaria and the Regulations on the Implementation of the DASRBA, as well as the Rules of the Neofit Rilski University for the occupation of the academic position "Reader". The documents have been carefully prepared and reliably prove the truth of the facts presented by E. Chorbadzhiyska.

Brief biographical details of the applicant

Chief assistant Elitsa Yordanova Chorbadzhiyska completed her higher education at Neophyt Rilski University with a bachelor's degree in 2007. chemistry'. In 2007, she was appointed as a part-time assistant in the "Chemistry" department at the PMF of the Neophyt Rilski State University, where she has been working until now. After a competition in 2008, she was appointed as an assistant, and in 2016, as a chief assistant. In the period from 2011 to 2014, she was enrolled as a doctoral student in an independent form of study, and in 2015 she was awarded the degree "Doctor" in professional field 4.2 Chemical sciences (scientific specialty - inorganic chemistry (electrocatalysis)).

In 2009, Elitsa Chorbadzhiyska attended the International Summer School, Measurement Science in Chemistry, and in 2012. received a diploma with an international qualification Master of Measurement science in chemistry, Geel, Belgium. E. Chorbadzhiyska completed 2 specializations under the Erasmus+ program - at the University of Ljubljana and at the University of Stip. Elitsa Chorbadzhiyska is a member of the Union of Scientists in Bulgaria and the European Society of Electrochemistry.

Characteristics of the candidate's scientific and scientific-applied production

Chief Assistant Elitsa Chorbadzhiyska is a co-author of 38 scientific publications, of which 4 are included in the doctorate. The candidate chose 19 of them for the competition, which I accept for evaluation. Of the publications presented, 17 are in quartile journals and referenced in the Scopus and *Web of science* databases, and two are with SJR. The distribution by quartiles is as follows: Q1 – 4, Q2 – 3 and Q4 – 10. Seven of the publications (2 in Q2 and 5 in Q4) are included in the indicators in group "B" and are equivalent to habilitation work, and 13 are included in the indicators of group "D". Chief Assistant Chorbadzhiyska is the first author in 8 of the presented publications, which is proof of her contribution. According to *Scopus* data, the *h*-index of E. Chorbadzhiyska is 6.

Chief . Assistant Chorbadzhiyska has presented evidence of participation with oral presentations in 6 and with posters in 5 international scientific congresses and conferences. Evidence for 30 citations of the publications included in the competition is also presented. The total number of citations according to *Scopus* is 193, and according to *Google Scholar* -229.

Participation in projects and teaching activities.

In the competition materials, data are presented on Elitsa Chorbadzhiyska's participation in two projects financed by the National Scientific Fund fo Bulgaria - being the head of one. She was the supervisor of diploma works of 4 graduate students and a consultant of 3.

Chief Assistant Chorbadzhiyska actively participates in the education of students - leads lectures and exercises for:

- OQD "Bachelor":

Introduction to Inorganic Chemistry; Kinetics and catalysis – optional course - lectures and exercises; General Chemistry for Medical Physics 1st course - lectures and exercises; Exercises in General and Inorganic Chemistry 1 part for the specialties: Medicinal Chemistry 1 course, Chemistry 1 course, POHP 1 course, POPHCP 1 course. Exercises in General and Inorganic Chemistry part 2 for the specialties: Medicinal Chemistry 1 course, Chemistry 1 course, POHP 1 course, POPHCP 1 course. Exercises in General Chemistry for special EOOS 1 course

- OQD "Master"

Validation of analytical methods - lectures and exercises; Electrode materials for microbiological electrolysis systems - lectures and exercises;

- PhD program "Inorganic Chemistry"

Validation of analytical methods - lectures and exercises; Kinetics and catalysis – elective course; lectures and exercises.

Main contributions in the candidate's scientific, applied scientific and teaching activities.

The scientific works of Ch. assistant Elitsa Chorbadzhiyska are at a high scientific level, correspond to the theme of the competition and are in the field of inorganic chemistry. More precisely, the contributions are related to the synthesis, characterization and investigation of the electrochemical activity of potential electrode materials and innovative (bio)electrochemical systems for the generation of electric current and hydrogen. Conducted research can be referred to the category of obtaining and proving new facts.

In the submitted materials for the competition, two main scientific ocebvas are outlined:

I. Synthesis, characterization and investigation of new electrocatalysts as potential electrode materials for (bio)electrochemical systems.

II. (Bio)electrochemical systems for generating electric current and hydrogen

In the first ocebva, more than 20 nanocomposite materials containing no noble metals, as well as Pd-Au nanocomposites with different contents of the two metals, were synthesized. To obtain the new materials, mainly two techniques were used - electrodeposition (galvanostatic and potentiostatic) and through the so-called "airbrush technique" with purified air as carrier gas. The materials were investigated with modern and adequate techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD).

New electrocatalysts - study of the electrocatalytic activity in relation to the hydrogen evolution reaction [2, 4, 5, 14, 17, 19]

- NiW and NiMo modified materials [publ. 14]

NiW and NiMo coatings were galvanostatically deposited on Ni-foam from electrolytes containing both metals. The modified nickel foam showed higher corrosion resistance and enhanced electrocatalytic activity regarding the hydrogen evolution reaction in a neutral electrolyte compared to the pure Ni-foam. NiW/Ni-foam electrodes possess a six-fold higher electrochemical activity as estimated from data obtained by linear voltammetry and chronoamperometry

- NiFe, NiFeP and NiFeCoP modified materials [publ. 19]

Nickel-iron (NiFe), nickel-iron-phosphorus (NiFeP) and nickel-iron-cobalt-phosphorus (NiFeCoP) nanostructures were electrodeposited (potentiostatically and galvanostatically) on SPC-7011 carbon cache, 30 g/m². The most significant increase in the rate of hydrogen evolution was found for the potentiostatically deposited electrodes. The highest HER rates have been achieved with NiFeCoP catalysts, both in neutral and weakly acidic electrolyte. The hydrogen generation

rates obtained in acetate buffer with this group of electrodes exceeded those in phosphate buffer (PBS) by 3.3 to 6.5 times. The highest current density of $165 \pm 3 \text{ A/m}^2$ (at -1.0V vs. SHE /standard hydrogen electrode/), corresponding to a hydrogen production rate of $1.7 \pm 0.1 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{day/m}^2$, was achieved with NiFeCoP in acetate buffer. In addition, the applied modifications result in improved corrosion resistance.

- Ni- and Co-modified materials [publ. 2]

Co and Ni were deposited on graphitized paper with different loadings – 0.25, 0.50, 1.00 mg.cm^{-2} , using the so-called "airbrush technique" with purified air carrier gas.

The obtained results of the electrochemical analyses show that the developed Ni- and Co-modified electrodes possess a much higher electrocatalytic activity in terms of the hydrogen evolution reaction compared to the unmodified graphitized paper at the different catalyst loadings. The optimal catalytic loading is 0.50 mg.cm^{-2} .

- Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 and TiO_x – graphite [publ. 4]

The materials were obtained by functionalizing graphite with base metal oxides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 or TiO_x) and subsequent electrochemical reduction. SEM images show that the produced materials consist of large conglomerates in which particles of the metal precursors of the catalyst are incorporated. In all cases, the distribution of these particles is not uniform, with different shapes and sizes.

The newly obtained materials have higher electrocatalytic activity than pure graphite. Of all the tested graphite electrodes modified with metal oxides, the highest hydrogen evolution rate was achieved with $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{graphite}$.

- Si-coated superparamagnetic nanoparticles [publ. 17]

Silica-coated iron oxide nanoparticles were deposited on carbon cache by two different techniques - impregnation of carbon cache samples in a suspension of Fe_3O_4 silica-coated iron oxide nanoparticles (Method 1) and attachment of silica-coated nanoparticles to carbon cache samples with covalent binding via amine functional groups (Method 2). The surface morphology of the newly obtained nanomodified carbon materials was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The performance of Si-coating was observed by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) in combination with X-ray EDS microanalysis. The performed physicochemical analysis showed that method 2 was better for the deposition of magnetite nanoparticles than method 1. All carbon cache samples modified by covalently binding magnetite nanoparticles possessed high corrosion resistance in neutral PBS solution, commonly used as an electrolyte in bioelectrochemical systems. However, the obtained samples are not suitable for use as cathodes for biohydrogen production in MEC.

- PdAu modified materials [publ. 5]

Pd-Au coatings were potentiostatically deposited on Ni-foam from electrolytes with different contents of the two metals. New materials with different contents of the two metals (9:1, 7:3 and 1:1) were obtained. The highest rate of hydrogen evolution was achieved with electrocatalysts obtained from an electrolyte with a content of Pd:Au = 1:1.

Novel electrocatalysts as potential anodes in microbial fuel cells [1, 6]

Graphite-metal oxide (Gr-MO) composites have been synthesized and investigated as potential catalysts for anodes in microbial fuel cells. Fe_2O_3 , Fe_3O_4 or Mn_3O_4 were used as catalyst precursors. The resulting Gr-MO electrodes were tested at an applied constant potential of $+0.2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) in the presence of a pure *Pseudomonas putida* 1046 culture used as a biocatalyst. The incorporation of the metal oxides into the graphite substrate was confirmed by SEM and XRD. The

newly obtained Gr-MO composites are mechanically stable and possess a more developed electroactive surface than the unmodified graphite obtained under the same conditions.

The main result is the formation of electroactive biofilms on the surfaces of the electrodes as a consequence of the applied constant potential. At the same time, generation of anodic currents was also observed, which gradually increased during the long-term experiments, indicating biofilm formation.

The highest current density (about $100 \text{ mA}\cdot\text{m}^{-2}$), exceeding more than eight times that obtained with graphite, was achieved with Gr-Mn₃O₄.

In the second field, various types of (bio)electrochemical systems were constructed and complex tests were conducted on:

- fuel elements with direct electrooxidation of borohydride and with electrooxidation of sulphides;

- microbial fuel cells: using pure (yeast biofuel cell) and mixed cultures as biocatalysts - metallurgical microbial fuel cell (MMFC), sediment microbial fuel cells (SMFC), microbial electrochemical snorkel (MES);

- microbial electrolysis cell.

(Bio)electrochemical systems for generating electric current and hydrogen [3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 18]

- Fuel cells with direct electrooxidation of borohydride

The electrocatalytic activity of the developed electrodes with respect to the electrooxidation reaction of borohydride was analysed by chronopotentiometric and anodic polarization measurements in alkaline sodium borohydride solution. The peak power values obtained with the Pd-Au catalyst series materials exceed that of unmodified foamed nickel by more than an order of magnitude, attesting to their potential as anode catalysts for

- Fuel cells with electrooxidation of sulphides

The kinetics of sulphide oxidation on NiW catalysts prepared by electrodeposition on a nickel mesh and foamed nickel were investigated. For this purpose, the reaction is considered as two electrochemical half-reactions - anodic oxidation and cathodic reduction. Information about the overall reaction rate can be obtained from the intersection of the corresponding polarization curves. During long-term kinetic tests of the investigated catalysts in aerated alkaline Na₂S solution, it was found that the average reaction rate values determined by the two methods were comparable.

- Yeast biofuel cell

Biofuel cells have been developed using eukaryotic cultures - yeast. Investigations were carried out with yeast fuel cell YFC (*Saccharomyces cerevisiae*) under different operating conditions, under constant load, in semi-flow mode. The formation of an electrochemically active biofilm on the anode was demonstrated by the established increase in the mass of the anode, as well as the improvement of the characteristics of YFC during operation. Most active biofilm, resp. the highest generated power was obtained at the lowest applied load (100 Ω). A good reproducibility of the results was observed under controlled experimental conditions, despite the complexity of the system.

- Metallurgical Microbial Fuel Cell

The possibility of developing an MMFC-based technology for the simultaneous recovery of copper and the purification of wastewater from biodegradable organic products, in which electricity is additionally generated, has been confirmed. For this purpose, a two-chamber MMFC was used. CuSO₄ solutions with different concentrations were used as catholyte, and synthetic wastewater inoculated with activated sludge was used as anolyte. Current generation was recorded, leading to a

decrease in the concentration of copper ions in the catholyte, and copper deposition on the cathode was demonstrated. The use of more dilute Cu^{2+} solutions was found to increase the rate of copper recovery.

- Microbial electrochemical snorkel (MES)

MES is a short-circuited microbial fuel cell that does not produce energy, but provides the highest possible rates of electrochemical reactions that occur in the system. Copper electrodes short-circuited with the bioanodes of sediment microbial fuel cells (SMFC) were used as cathodes.

Two designs of MES with and without separation of the cathode and anode compartments by a proton exchange membrane (PEM), respectively, were developed and their performance was compared with that of an MFC operating at an external resistance of 510Ω . Copper removals of $97.8 \pm 4.5\%$ and $98.3 \pm 4.8\%$ were achieved in 10 days using MES with PEM and MFC, respectively, while using MES without PEM a removal of over 95% was obtained only for 2 days. In both modes of operation Cu_2O coatings are deposited on the cathodes. The highest cathodic efficiency of $61.7 \pm 6.9\%$ was achieved with MES without PEM, while the highest copper recovery of $42.4 \pm 4.9\%$ was obtained with MES with PEM. The copper recovery achieved using MES is over 10% higher than that obtained by MFC. The obtained results show the applicability of MESH for water purification from copper without additional input of energy.

For the first time, a microbial electrochemical snorkel (MES) was used to recover silver from aqueous solutions. Identical bioelectrochemical reactors were used in which the cathodes were connected via a 510Ω load resistor (Microbial Fuel Cell, MFC) to the bioanodes of well-acclimated sediment MFCs operating under identical other conditions. Three different types of cathodes, silver foil, copper foil and graphitized paper, were investigated for the recovery of silver from AgNO_3 solution. The obtained data show that operation in MES mode is more optimal than that in MFC mode in terms of both removal and recovery of silver. X-ray photoelectron spectroscopy analysis proves that on silver foil and graphitized paper cathodes silver is recovered as $\text{Ag}(0)$ particles, while on copper foil cathodes mixed Ag-Cu deposits are obtained due to the predominant electroless displacement of Cu from Ag^+ . The superiority of operation in MES mode was also confirmed by experiments performed with a solution containing $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, simulating an exhausted photographic fix. The total amount of silver was removed from the MES catholyte in 24 h, while a silver removal of $88.2 \pm 5.8\%$ was achieved during operation in the MFC mode.

For the first time, MES was applied for gold recovery. For this purpose, two-chamber microbial fuel cells with bioanodes buried in sediment were used in two modes of operation. Cathodes (gold foil or graphitized paper) immersed in HAuCl_4 solutions are short-circuited to the bioanodes. Electrochemical results together with microscopic analyses, X-ray photoelectron spectroscopy results and calculated rate constants show the better performance of MES over MFC and predict the putative mechanism of gold cathodic deposition. Gold removal and recovery reach 95% within one day and cathodic efficiency approaches nearly 100%. The gold deposited on the cathode is in an elemental state. The similar results obtained with both types of cathodes justified the replacement of the gold electrodes with the much cheaper graphitized paper in order to reduce costs. Furthermore, it has been shown that gold can be recovered by MESH from the aqueous solutions of its complex $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, simulating leachates from PCB waste, which extends the limits of its practical application

- Microbial electrolysis cell

A prototype of a single-chamber membraneless microbial electrolyser was constructed using modified nickel foam with NiMo and NiW deposits as cathodes and inoculated with wastewater and activated sludge.

Cathodic efficiency in terms of hydrogen evolution was calculated based on the determined amount of hydrogen generated and the amount of electricity passed through the system.

With NiW and NiMo modified materials, microbiological electrolyser cathodic hydrogen evolution efficiencies comparable to, and in some cases exceeding, those reported in the literature for non-platinum catalysts have been achieved. The hydrogen production rates achieved with NiW and NiMo cathodes exceed about 3.5 times that of unmodified foamed nickel. The contribution of microorganisms to the progress of electrolysis at voltages lower than 1 V has been proven by control abiotic experiments. In these experiments, practically no current flows in the system and no release of gaseous products is observed.

Critical notes and recommendations.

I have no objections to the materials submitted for participation in the competition. By the way, I did not find a plan for the candidate's future research work. I would recommend that in the future she increases her activity in the management of graduate and doctoral students.

Conclusion

The documents and materials presented by chief assistant Elitsa Yordanova Chorbadzhiyska meets all the requirements of the Act on Development of the Academic Staff in the Republic of Bulgaria and the Regulations on the Implementation of the DASRBA and the Internal Rules for the Development of the Academic Staff at the Neophyt Rilski.

The candidate in the competition has submitted a sufficient number of scientific works published after the obtaining the PhD degree. The candidate's works contain original scientific and applied contributions that have received international recognition, a representative part of which has been published in renowned international journals. The scientific qualification of Chief assistant professor Dr. E. Chorbadzhiyska is unquestionable.

After getting acquainted with the materials and scientific works presented in the competition, analysing their significance and the scientific, and applied scientific contributions, With full conviction, I give a positive assessment and recommend the Scientific Jury to prepare a report-proposal to the Faculty council of the PMF for the election of chief assistant Elitsa Yordanova Chorbadzhiyska, PhD, at the academic position of "Reader" in the "Chemistry" Department at the Faculty of Natural Sciences and Mathematics of the SWU "Neofit Rilski" in the professional field 4.2. Chemical Sciences, scientific specialty "General and Inorganic Chemistry".

Date: 08.10.2023

Reviewer:

(Prof. Dragomir Yankov, PhD)