

МАРИО ЙОРДАНОВ МИТОВ

ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ЕКОЛОГИЧНО ЧИСТА ЕНЕРГИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд за присъждане на научна степен

ДОКТОР НА НАУКИТЕ

в научна област 4. Природни науки, математика и информатика научно направление 4.2. Химически науки по научна специалност "Неорганична химия"

> Благоевград 2019

Дисертационният труд е написан на 296 страници, формат A4 (без приложенията). Съдържа 186 фигури, 36 таблици и 5 схеми. Цитирани са 319 литературни източника. Дисертационният труд е структуриран в следните раздели: Въведение; Цел и задачи; Алтернативни химични горивни елементи, представени в 2 подраздела; Биоелектрохимични системи за генериране на електричен ток и производство на водород, представени в 9 подраздела; Изводи; Приноси; Използвана литература; Приложение; Списък на публикациите, включени в дисертационния труд.

Забележка: В автореферата е запазена оригиналната номерация на фигурите, таблиците и цитатите от дисертацията, а разделите и подразделите са преномерирани.

Автор: Марио Йорданов Митов Заглавие: Електрохимични източници на екологично чиста енергия

въведение

На фона на изчерпващите се природни горива и прогресивно нарастващо население, едно от най-големите предизвикателства в началото на XXI век е решаването на проблема с непрекъснато нарастващото потребление на енергия. От своя страна, използването на традиционните въглерод-съдържащи горива за задоволяване на енергийните нужди води до застрашително увеличаващо се замърсяване на околната среда. В този аспект, използването на нови, поекологосъобразни източници и преобразователи на енергия се превръща в една от най-актуалните и неотложни задачи на нашето съвремие.

Най-големи надежди в това направление се възлагат на водородната енергетика. В сърцевината на тази концепция е залегнала идеята произведеният чрез използване на възобновяеми енергийни източници водород да бъде доставян до крайните потребители, където неговата химична енергия да бъде трансформирана в електричество чрез използване на горивни елементи.

За да се избегнат неудобствата на съществуващите методи за съхранение, както и липсата на изградена инфраструктура за транспортиране на водорода, през наблюдава последните лесетилетия ce засилен разработването изследователски интерес към на алтернативни технологии на водородните горивни елементи. Част изследванията от ca насочени към проучване възможностите за използване на твърди ИЛИ течни съединения, богати на водород. Особен интерес в този аспект представляват алкалните борхидриди. Освен високото съдържание на водород (7.4÷18.3 wt.%), електрохимичното окисление на борхидридите се извършва с участието на голям брой електрони, което ги превръща в удобно и

безопасно решение за съхранението и транспортирането на водорода, както и за директното им използване в горивни елементи. Друга интересна алтернатива е електроокислението на сулфиди, която наред с генериране на електрическа енергия би довела до екологичен ефект за тяхното очистване.

Една от най-новите разновидности на класическите горивни елементи са биологичните горивни елементи (съкр. микробиални биогоривни), по-известни като горивни елементи (MFC). Използвайки живи микроорганизми като биокатализатори, MFC са в състояние да превръщат химическата енергия на отпадни продукти в полезни вещества и електрическа енергия. При определени условия биокатализаторите от MFC могат да се използват в т. нар. микробиални електролизьори, които намаляват значително енергията за електролиза на водата. Технологията на микробиалната електролиза се разработва интензивно едва през последните 5 години, но вече се налага като нова перспектива за генериране на водород.

Настоящият дисертационен труд обхваща основни постижения в разработването на нови типове горивни елементи и електролизьори, представляващи част от найсъвременните тенденции в развитието на алтернативните енергопреобразователи през последните 15 години.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящия дисертационен труд е да се систематизират основните резултати и постижения от реализирането на дългосрочна научноизследователска програма, насочена към създаване на иновативни (био)електрохимични системи за генериране на електричен ток и на водород.

В хода на осъществяване на програмата са поставени и изпълнени следните основни задачи:

1. Синтезиране и тестване на нови електрокатализатори като потенциални електродни материали за (био)горивни елементи и микробиални електролизни клетки.

2. Конструиране и комплексни изпитания на различни типове (био)електрохимични системи за генериране на електричен ток и на водород, в т.ч.:

 горивни елементи с директно електроокисление на борхидрид;

- горивни елементи с електроокисление на сулфид;

- микробиални горивни елементи с използване на чисти и смесени култури като биокатализатори;

- миробиални електролизни клетки.

3. Изследване на механизма на извършващите се процеси в реализираните (био)електрохимични системи.

4. Възможни приложения на създадените (био)електрохимични системи.

I. АЛТЕРНАТИВНИ ХИМИЧНИ ГОРИВНИ ЕЛЕМЕНТИ

I.1. Горивни елементи с директно електроокисление на борхидрид (DBFC)

Основният проблем в развитието на DBFC е свързан с факта, че повечето от материалите, показващи висока електрокаталитична активност по отношение на анодното окисление на борхидридите са едновременно и добри катализатори за тяхната хидролиза – реакция, водеща до непроизводителното му разлагане и намаляване ефективността от оползотворяването му като гориво. Една от основните цели на изследванията ни в областта на DBFC е да се намерят такива водородабсорбиращи анодни материали и условия, при които степента на хидролиза на борхидрида е минимална.

I.1.1. Изследване на водород-абсорбиращи сплави и композити като потенциални анодни катализатори за електроокисление на борхидрид

Разработена е комплексна методология, чрез която от една страна да бъдат изследвани електрокаталитичните свойства на електродните материали по отношение реакцията на директно електроокисление на борхидрид, и от друга да бъде оценяван делът на възможните паралелни реакции – хидролиза и абсорбция на водород в електродния материал, чрез която се намалява ефектът от това разлагане и се осъществява "вторично складиране" на горивото.

Изследвани са металхидридни сплави и водородабсорбиращи нанокомпозити като потенциални анодни материали за DBFC, които според химичния си състав и начина на получаване могат да бъдат класифицирани в следните три групи:

- Металхидридни сплави от типа AB₅, използвани конвенционално в Ni-MH батерии;
- Тернерни и кватернерни нанокомпозити на основата на кобалт, несъдържащи благородни метали;
- Контактно отложени Pd-Au композити върху пенообразен никел.

I.1.1.1. Поведение на АВ₅ металхидридни електроди в борхидрид-съдържащ електролит

Установено е, че при третиране на електродите с разтвор на NaBH₄ в сплавите се формира идентична хидридна фаза, както след електрохимичен заряд при работата им в Ni-MH акумулатор.

Получените резултати показват, че сорбционният капацитет на електроди, третирани в разтвор на борхидрид, е близък до този при началните цикли заряд/разряд на МН електроди, работещи в алкални Ni-MH акумулатори – фиг. 9.

По-високи стойности, близки до номиналния разряден капацитет на "активиран" металхидриден електрод (~ 320 mAh/g) показват електроди, изготвени от прахообразна сплав, предварително третирана в разтвор на борхидрид (treated alloy), което се свързва с трансформирането на цялото количество изходна сплав в тернерен метален хидрид (β-фаза). Методът може да намери приложение за опростяване на технологичната схема при производството на Ni-MH акумулаторни батерии.



Фиг. 9. Разрядни криви, получени с МН електроди изготвени от AKL-86 сплав, в 6М КОН електролит след 12 часа третиране в 2 g/l NaBH₄, j_{disch}=10 mA.cm⁻². (ляво)

Фиг.11. Разрядни криви, получени с МН електроди в алкални електролити с различна концентрация на NaBH4; jdisch.= 10mA/cm². (дясно)

Изследваните електроди показват значително по-голям разряден капацитет в алкални електролити на NaBH₄, дължащ се на директното електроокисление на борхидрида (фиг. 11). Стойностите на разрядния капацитет варират в зависимост от конкретния състав на електродния материал, концентрацията на борхидрида и работната температура. Най-голям разряден капацитет е постигнат с електроди от сплавта АКС-86 в 5% NaBH4/6М КОН електролит. С повишаване на работната температура разрядният капацитет нараства от 1300 mAh при стайна температура до 1800 mAh при 60 °C, което води до увеличаване на добива по ток (използваемостта на натриевия борхидрид като гориво) от 15.3 до 21.2 %. Получените стойности за добива по ток са съпоставими с тези (19-23 %), докладвани от други автори, при използването на металхидридни АВ₅-сплави като аноди в DBFC [48].

Експериментално е доказано, че основна причина за различието в поведението на изследваните сплави при идентични условия е различната им каталитична активност спрямо "непроизводителното" разлагане на борхидрида чрез хидролиза. Най-голяма каталитична активност по отношение хидролизата на натриев борхидрид притежава сплавта AKL-1519, а най-малка - AKL-86 (Таблица 3), което подкрепя хипотезата, че по-големият разряден капацитет при използване на AKL-86 електроди се дължи на по-бавното изчерпване на борхидрида в резултат на неговата хидролиза.

Таблица 3. Скорост на генериране на водород [ml/s] от натриев борхидрид при температура 25 °C.

Електроден материал	AKL-86	AKL-1002	AKL-1519
$V(H_2)$ [ml/s]	5,0.10-4	11,4. 10-4	60,3. 10 ⁻⁴

Установено е, че при една и съща концентрация на NaBH₄ в електролита скоростта на хидролиза на борхидрида намалява с увеличаване плътността на тока, дължащо се на конкуренция между двата процеса – електроокисление и хидролиза на борхидрида, като е очевидно, че с по-голяма ефективност горивото би се оползотворявало в горивен елемент с директно окисление на борхидрид при по-високи токови натоварвания. Получените кинетични зависимости (фиг. 15) са линейни, което свидетелства за нулев порядък на хидролизния процес.

На базата на изчисления относителен дял на трите реакции – електроокисление на борхидрида, хидролиза и водородна абсорбция, спрямо аналитично определеното изчерпване на натриевия борхидрид в електролита е установено най-добро съответствие на получените опитни резултати и хипотезата за участие на 2 електрона в процеса на електроокисление.



Фиг.15. Кинетични криви за отделяне на водород върху МНелектроди в 5% NaBH₄/6M КОН електролит при различни плътности на тока.

I.1.1.2. Каталитична активност на водородабсорбиращи нанокомпозити по отношение електроокислението и хидролизата на натриев борхидрид

Изследвано е поведението на тернерни и кватернерни CoNiMnB, (CoMnB, CoNiMoW), нанокомпозити електроотложени върху пенообразен никел, в алкални разтвори на натриев борхидрид. Водородабсорбиращите установени свойства на тези материали ca от характеристичните за електрохимичната водородна десорбция потенциали (са.-0.8V vs. Hg/HgO) на формираното плато при снемането на разрядни криви в алкален електролит (фиг. 26).



Фиг.26. Разрядни криви, получени с СоМпВ електрод 6: 1) 0.1М $NaBH_4/6M$ KOH; $I_{disch.} = 5mA$; 2) 6М KOH (след третиране в разтвор на $NaBH_4$); $I_{disch.} = 2mA$.

стойности При ниски на разрядния ток, върху разрядните криви, получени борхидрид-съдържащ В електролит се наблюдават две добре очертани плата. Първото, по-дълго плато се формира при потенциали поотрицателни от -1.0 V (vs. Hg/HgO) и съответства на електроокислението на борхидрида, докато второто, по-късо плато се появява при характерните за МН-електроди потенциали. При отчитане на различния разряден ток, приложен при получаването на крива 1) и 2), е пресметнато, че разрядният капацитет, съответстващ на второто плато в крива 1) е почти еднакъв с този, изчислен от крива 2). Второто плато съответства на електроокисление на абсорбиран в електродния материал водород и демонстрира възможностите на този тип електроди за складиране и последващо използване на водорода като "вторично" гориво.

Присъствието на Ni в електроотложенията увеличава електрокаталитичната активност по отношение електроокислението на борхидрида. Постигнатите стойности на разрядния капацитет при използването на CoNiMnB/Ni-foam електроди (~400 mAh/g NaBH₄), обаче, са по-малки в сравнение с изследваните МН-електроди (~900 mAh/ g NaBH₄ за AKL-86).

Различията в състава и условията за получаване води и до различна каталитична активност на изследваните нанокомпозити по отношение хидролизата на борхидрида (Таблица 5).

Таблица 5. Скорост на генериране на водород и активираща енергия на процеса на хидролиза на натриев борхидрид, катализиран от изследваните Со-съдържащи нанокомпозити [55].

Материал	Скорост на генериране на водород (ml/s)				Ea (kJ/mol)
	16°C	25°C	30°C	40°C	
CoMnB	0.061	0.162	0.277	0.501	54.9
CoNiMnB	0.901	1.300	1.402	2.101	36.9
CoNiMoW	0.063	0.076	0.115	0.252	37.8

Съчетанието от сравнително дълго разрядно време без презареждане на горивото, малки свръхпотенциали при големи плътности на разрядния ток и относително висока скорост на отделяне на водород в резултат на борхидридната хидролиза е подходящо за използване на разработените CoNiMnB катализатори в хибридни DBFC/HOD системи. Поради високата си чистота и влажност, генерираният водород при работата на горивния елемент с директно електроокисление на борхидрид би могъл директно да водороден нискотемпературен захранва горивен друг елемент (PEMFC или AFC). При това, скоростта на двата конкуриращи се процеса – електроокисление и хидролиза на борхидрида, може да се регулира чрез прилаганата плътност на разрядния ток (фиг. 31).



Фиг. 31. Зависимост на скоростта на отделяне на водород върху CoNiMnB електрод в борхидрид-съдържащ алкален електролит от плътността на тока.

Поради регистрираната най-ниска скорост на хидролизния процес в сравнение с останалите изследвани катализатори на основата на кобалт, CoNiMoW/Ni-foam електроди са директно тествани като аноди в DBFC.

I.1.1.3. Електрокаталитична активност на биметални Pd-Au нанесени катализатори в алкални разтвори на натриев борхидрид

Наред с катализатори, несъдържащи благородни метали, са синтезирани и тествани като потенциални аноди за DBFC и серия от биметални Pd-Au катализатори. Получените стойности на максималната мощност и с трите Pd-Au катализатори надвишават с повече от порядък тази с немодифицирания пенообразен никел (фиг. 35), което разкрива техния потенциал като анодни катализатори за DBFC.



Фиг. 35. Поляризационни криви и криви на мощността, получени с Pd-Au/Ni-foam и пенообразен никел без катализатор в 5% NaBH4/6M KOH електролит.

Подобно на изследваните МН-сплави от серията AKL, предварителното третиране на образците в разтвор на натриев борхидрид увеличава почти двойно постигнатата мощност (Таблица 7). Наблюдаваното активиране се свързва с водород-абсорбиращата способност и формирането на стабилен метален хидрид с Pd, който в последствие участва в токообразуващата реакция.

Таблица 7. Операционни характеристики, постигнати с изследваните Pd-Au катализатори.

Катализатор	Нетретиран		Катализатор,		Разряден
	катализатор		третиран в 1.3		капацитет
			M NaBH4/6M		
			КОН		
	I, mA	P,mW	I, mA	P,mW	Q, mAh
Pd:Au=50:50	460	224	1050	522	900
Pd:Au=70:30	640	332	1100	543	975
Pd:Au=90:10	640	263	960	447	1100

Най-висок разряден капацитет (1100 mAh или 730 mAh g^{-1} NaBH₄) при постоянен токов товар е достигнат с Pd-

Au(90:10)/Ni-foam независимо от по-малките стойности на тока и мощността, постигнати при снемането на поляризационните криви. Този резултат най-вероятно се дължи на по-високото съдържание на Pd в отложението, осигуряващо по-голям сорбционен капацитет по отношение складирането на водорода, който от своя страна участва като допълнително "вторично" гориво в процеса на анодно окисление.

I.1.2. Конструиране и тестване на DBFC с подбрани аноди и въздушни катоди

Въз основа на най-ниските скорости на хидролиза, определени от каталитичните експерименти в разтвор на натриев борхидрид, като аноди в DBFC са тествани електроди, изготвени от металхидридните сплави от серията AKL и CoNiMoW-нанокомпозити. Типични поляризационни криви и криви на мощността, снети с трите типа AKL аноди в монолитна клетка с един въздушен катод, са представени на фиг. 38.



Фиг. 38. Поляризационни криви и криви на мощността на горивен елемент с AKL-86, AKL-1002, AKL-1519-аноди в 5% NaBH4/6M KOH.

Както при изпитанията в триелектродна клетка, найвисоки електрически характеристики (генериран ток и мощност) са постигнати с AKL-86 електродите.

За да се установи ефектът от прекия контакт между катода и борхидрид-съдържащия електролит, са проведени серия от експерименти, при които върху повърхността на газодифузионния катод от страната на електролита е асемблирана протонобменна мембрана Nafion[®] 117 (DuPont). Постигнатите резултати от поляризационните измервания показват, че мембраната увеличава вътрешното съпротивление на ЕХИТ и намалява неговата мощност (фиг. 39). За сметка на това, използването на мембрана увеличава времето на разряд, респ. ефективността от използването на натриев борхидрид (фиг. 40).



Фиг. 39. Поляризационни криви и криви на мощността на горивен елемент с AKL-1002 анод и възушен катод в 5% NaBH4/6M KOH без и с Nafion-мембрана.(ляво)

Фиг. 40. Разрядни криви на горивен елемент с AKL-86 анод и възушен катод в 5% NaBH4/6M KOH без и с Nafionмембрана.(дясно)

Най-вероятното обяснение за увеличаването на мембранно-електродното разрядния при капацитет асемблиране е, възпрепятства контактът между че ce което електролита И катода, води до намаляване на "непроизводителното" разлагане на натриевия борхидрид поради катализирана хидролиза или химично окисление от кислорода.

подобряване Значително на операционните характеристики е постигнато при използването на горивен два въздушни катода. Въпреки близките елемент с операционни характеристики на DBFC, постигнати при експерименти поляризационните с променлив товар, изчисленият разряден капацитет от 300 mAh g⁻¹ NaBH₄ при използването на CoNiMoW е 2.3 пъти по-малък от достигнатия с AKL-86 анод (700 mAh g⁻¹ NaBH₄) и доста под теоретичния капацитет на борхидрида (5.67 Ah g⁻¹ NaBH₄). Основната причина за по-ниската ефективност на използване на горивото при DBFC с CoNiMoW аноди е каталитичната активност на нанокомпозитните катализатори спрямо непроизводителното разлагане на борхидрида чрез хидролиза. Макар и най-ниска спрямо останалите изследвани Со-съдържащи нанокомпозити, скоростта на борхидридната хидролиза върху CoNiMoW е неколкократно по-голяма от тази върху МН-сплави дори при високи токови натоварвания.

Получените резултати водят до извода, че DBFC с аноди от изследваните водородабсорбиращи материали и въздушни катоди са подходящи като аварийни захранващи устройства (UPS), които могат да работят непрекъснато при невисоки токови натоварвания (до 50 mA) в продължение на 5 до 10 часа без презареждане на горивото. Като най-подходяща от изследваните ло момента анодни материали e металхидридната сплав AKL-86. Получените стойности на плътността на тока и мощността с използването на AKL-86 анод и въздушен катод са съпоставими с докладваните в литературата за подобни системи [37].

I.2. Горивни елементи с електроокисление на сулфиди

I.2.1. Електроокисление на сулфиди в горивен елемент с различни катодни окислители

действие Принципът на на горивен елемент С електроокисление на сулфиди е потвърден експериментално чрез използването на двукамерна клетка и различни окислители, разтворени в католита, като крайни електронни акцептори. При проведените изследвания е установено, че независимо от състава на използвания католит операционните характеристики на горивния елемент нарастват с увеличване концентрацията на сулфида (фиг. 49) и рН на анолита (фиг. 50), като най-високи стойности на генерирания ток и максимална мощност са постигнати с FeCl₃ катоден окислител.

Неколкократно повишаване на стойностите на генерирания ток и максималната мощност е постигнато чрез замяна на графитовите електроди с въглеродно кече и използването на протон-обменна мембрана (Nafion[®] 117) – фиг. 51.



Фиг. 49. Поляризационни криви и криви на мощността, получени с анолити с различна концентрация на Na₂S и католит: a) FeCl₃; б) $K_2Cr_2O_7$.



Фиг. 50. Поляризационни криви и криви на мощността на сулфиден горивен елемент с графитови електроди при различно pH на анолита.



Фиг. 51. Поляризационни криви и криви на мощността, получени с различни въглеродни електроди (графитови пръчки и въглеродно кече), анолит 0.1 M Na₂S и католит: а) FeCl₃; б) K₂Cr₂O_{7.}

Създаването на горивен елемент, в който се осъществява сулфиди електроокисление на върху анода И електроредукция на нитрати върху катода е перспективна едновременна десулфидизация възможност за И денитрификация на води, съдържащи тези замърсители. При използването на Н-тип ГЕ с мембрана Nafion® 117 е постигнато петкратно увеличение на стойностите на тока в сравнение с тези получени от горивен елемент със солеви мост. работещ при идентични условия (фиг. 53). Регистрираното значително намаление на тока след 10-ия час

се свързва с изчерпването на сулфидите в анолита, потвърдено чрез направените количествени анализи.



Фиг. 53. Изменение на тока при работа на горивен елемент с ПЕМ и със солеви мост с концентрации 50 mg/l сулфиди и нитрати съответно в анолита и католита; $R_{ext.}=100\Omega$.

В рамките на 25 ч. сулфидите напълно се изчерпват в горивните елементи с ПЕМ, което води и до значително намаляване на генерирания ток. Генерирането на ток в края на експеримента най-вероятно се дължи на образуването на междинни продукти на окислението на сулфидите, които търпят по-нататъшно окисление върху анода.

Паралелно с изследването на анодната полуреакция е анализирана и концентрацията на нитрати и нитрити в католита. Установено е, че в хода на процеса минимално количество нитрати се редуцира до нитрити, което дава основание да се заключи, че в абиотичния горивен елемент сулфид – нитрат катодната реакция е свързана основно с редукцията на кислород.

I.2.2. Електроотложени NiW и NiMoW катализатори за окисление на сулфиди

Прилагайки адитивния принцип, предложен от Wagner и Traud [96], е изследвана кинетиката на окисление на сулфиди

върху NiW и NiMoW катализатори, получени чрез електроотлагане върху никелова мрежа и пенообразен никел. Чрез снемане на парциални катодни и анодни поляризационни криви (фиг. 60), респективно в аериран разтвор на NaOH и алкален разтвор на Na₂S при анаеробни условия, са определени стойностите на смесения потенциал E_{mix} и смесения ток I_{mix} .



Фиг. 60. Поляризационни криви, получени с: а) NiW/Ni-мрежа и Niмрежа; б) NiW/Ni-пяна и Ni-пяна: католит – 0.25M NaOH; анолит – 0.4M Na₂S + 0.25M NaOH, непрекъснато продухван с азот.

По-стръмните анодни криви, съответстващи на по-малка анодна поляризация, са указание, че кинетиката на окислението на сулфиди върху изследваните катализатори е лимитирана от полуреакцията на редукция на кислорода. От друга страна, близките стойности на измерения потенциал на отворена верига (ОСР) в присъствие на сулфидни йони и кислород и на определения от поляризационните криви смесен потенциал E_{mix} са индикация, че процесът протича по По-високата електрохимичен механизъм. каталитична активност на отложените NiW нанокомпозити в сравнение с немодифицираните никелови електроди е видна от поголемите стойности на смесените токове и по-отрицателните смесени потенциали.

По време на дългосрочни кинетични изпитания на изследваните катализатори в аериран алкален разтвор на Na₂S е установено, че стойностите на средната реакционна скорост, определени по двата метода, са съпоставими – Таблица 15.

Таблица 15. Стойности на скоростта на окисление на сулфиди върху NiW-катализатори, определени от електрохимичните и каталитичните експерименти.

Тип	Електрохимична	Каталитична	
катализатор	скорост, mmol/l.h	скорост, mmol/l.h	
NiWhigh/Ni-foam	1.55	1.78	
NiW10/Ni-foam	1.74	1.80	

След проведените каталитични експерименти повърхността и на двата типа катализатори е покрита с неравномерен рохкав слой, в който чрез енергийнодисперсионна спектроскопия (EDS) са установени големи количества сяра. Проведеният рентгеноструктурен анализ (XRD) категорично потвърждава наличието на орторомбична сяра, което доказва, че върху изследваните катализатори окислението на сулфиди протича до елементна сяра.

Аналогични експерименти ca проведени И с електроотложени NiMoW/Ni-foam катализатори. Получените резултати И по двата метода – електрохимичен И каталитичен, показват, че частичната замяна на W с Мо води до намаляване на каталитичната активност за окислението на сулфиди [98]. Изчислените стойности на реакционната скорост от смесения ток (0.43 mmol/l.h) и изчерпването на сулфидите при каталитичните експерименти (0.54 mmol/l.h) са съпоставими помежду си, но са повече от 3 пъти по-малки от постигнатите с NiW/Ni-пяна катализаторите.

Установеният електрохимичен механизъм на окисление на сулфидите върху изследваните електроотложени катализатори е основание за по-нататъшните им изпитания като анодни електрокатализатори в сулфидни горивни елементи.

II. БИОЕЛЕКТРОХИМИЧНИ СИСТЕМИ ЗА ГЕНЕРИРАНЕ НА ЕЛЕКТРИЧЕН ТОК И ПРОИЗВОДСТВО НА ВОДОРОД

В настоящия дисертационен труд са представени резултати с фундаментален и приложен характер, свързани с разработаването и тестването на пет биоелектрохимични системи, различаващи се по вида на използваните биокатализатори и потенциалното им приложение.

II.1. Дрождени биогоривни елементи

Биогоривните елементи, използващи чисти култури, се използват като моделни системи, чрез които се анализират вътреклетъчните процеси, механизмите на извънклетъчния електронен пренос и оптималните условия за протичане на токогенериращите процеси. Доколкото повечето изследвания в областта се провеждат с бактериални чисти култури, приносът на научната ни група е разработването на биогоривни елементи с използването на еукариотни култури – дрожди. Проведените изследвания в периода от 2014 г. до сега, са задълбочени в посока изучаване на промените в дрождения метаболизъм при специфични условия чрез използване на биогоривните елементи като уникален инструментариум.

II.1.1. Митохондриален произход на електрони, участващи в *EET*

При целенасочено блокиране на митохондриалните функции на дрожди *C. melibiosica* по време на култивирането им в биогоривен елемент чрез инхибиране на комплекс III на електрон-транспортните вериги (ЕТВ) с добавяне на антимицин A е установено значително понижаване на генерирания ток и мощност (фиг. 66). Относителното намаление на количеството електричество от 38.8 ± 1.9% при наличието на антимицин А е много близо до дела на протичащите в дрождената култура процеси на аеробно окисление спрямо тези на ферментация (около 40:60), определени от количеството на произведен етанол при аеробни и анаеробни условия.



Фиг. 66. Електрохимично охарактеризиране на дрожден биогоривен елемент с биокатализатор С. melibiosica в присъствие (Δ) и отсъствие (•) на 30 µM антимицин А като инхибитор: а) промяна на плътността на тока във времето; b) поляризационни криви и криви на мощността, снети на 15^{-я} час.

Намаляването на количеството електричество в присъствието на антимицин А се свърва с намаления брой електрони, произхождащи от окислението на електронофорите (НАДН при комплекс I и ФАДН₂ при комплекс II), в общия ЕЕТ. При добавянето на ротенон като специфичен инхибитор на I комплекс се наблюдава по-малко намаляване на количеството електричество (25.7 ± 1.3%), тъй като ротенонът не блокира изцяло ЕТВ и доставяните електрони в хиноновия пул произхождат от ФАДН2. Разликата в установеното количеството електричество в присъствието на двата инхибитора представлява участието на електрони, влизащи в ЕТВ чрез комплекс II, в процесите на ЕЕТ.

В присъствието на двата инхибитора, СОХ активността на съответните митохондриални фракции намалява с два порядъка в сравнение с тази на контролата. Ефектът от блокирането на електронния пренос с антимицин А води до драстично намаляване и на НАДН дехидрогеназната активност, което вероятно се дължи на обща митохондриална дисфункция.

Електрохимичната активност на митохондриалната фракция от дрожди, култивирани в отсъствие на инхибитори, се характеризира с наличието на два ясно изразени анодни пика при потенциали съответно +0.33 и +0.70 V (vs. Ag/AgCl) и един катоден пик при +0.03 V (vs. Ag/AgCl) в съответната циклична волтамперограма (фиг. 67). Катодният пик и анодният пик при +0.70 V са идентични с тези на редуциран цитохром c, използван като стандарт (фиг. 67 - вътрешна графика), т.е. те съответстват на редукция и окисление на цитохром c.



Фиг. 67. Циклични волтамперограми на митохондриални фракции получени в отсъствие на инхибитор (непрекъсната), в присъствие на ротенон (прекъсната) и антимицин А (точки); вътрешна графика: CV на редуциран цитохром с като стандарт.

Драстичното понижение на първия аноден пик (при +0.33 V) в присъствието на ротенон в сравнение със случая

на неинхибирани митохондриални ЕТВ дава основание да се предполага, че този пик е свързан с преноса на електрони от редуцирания флавинов мононуклеотид (FMNH₂) през Fe-S кластерите на комплекс I до убихинона (CoQ). Изчезването на двата анодни пика в присъствието на антимицин A може да бъде приписано на тоталното блокиране на електронния пренос през ЕТВ в този случай. В същото време, в присъствието на инхибиторите изходните електрически показатели на биогоривния елемент намаляват и стават съпоставими с тези, достигани при строги анаеробни условия. Получените данни доказват, че електроните, произхождащи от енергийно по-благоприятните процеси в митохондриите на дрождите, допринасят за увеличения екстрацелуларен електронен пренос и съответно до по-голям електричен ток при аеробни условия.

II.1.2. Влияние на новосинтезирани редокс активни багрила върху клетъчния метаболизъм и ЕЕТ

В търсенето на нови вещества, оказващи позитивно въздействие върху процесите, свързани с вътре- и електронен извънклетъчния пренос, ca изследвани новосинтезирани стирилхинолиниеви багрила [219, 220], съдържащи конюгиран мост (-CH=CH-), свързан с две крайни функционални групи - нафтилова група, действаща като електронен донор, и хинолинова част, съдържаща кватернерен азот, действаща като електронен акцептор. Потенциалното използване на подобни вещества като екзогенни медиатори в биогоривни елементи и модулатори на клетъчния метаболизъм не е изследвано досега.

II.1.2.1. Стирилхинолиниево багрило 4-{(E)-2-[4-(диметиламино)нафтален-1-ил]етенил}-1-метилхинолиниев йодид (DANSQI)

След детайлно спектрофотометрично и електрохимично охарактеризиране при абиотични условия, багрилото е изследвано като потенциален екзогенен медиатор в дрожден биогоривен елемент. Непосредствено след добавяне на DANSQI към дрождената суспензия (анолит) е регистрирано значително изместване на анодния потенциал в отрицателна стойности посока И по-високи на генерирания ток. Увеличените стойности на тока в присъствието на багрилото свързват улеснен пренос заряд (по-малки ce с на активационни загуби) през границата анолит/анод, което се подкрепя намаляването поляризационното OT на съпротивление, регистрирано чрез електрохимична импедансна спектроскопия (EIS) (фиг. 73а).



Фиг.73. Никуист плотове на дрождена суспензия преди (квадрати) и непосредствено след добавяне на 1 µM DANSQI (точки).

Зa да влиянието на DANSOI върху ce изясни метаболизма на дрождите, са изследвани два ключови ензима каталаза цитохром с оксидаза (водещите ензими И съответно на пероксизомите И митохондриите) в субклетъчни дрождени фракции, както и потенциалното взаимодействие на багрилото със синтезирания от дрождите

при поляризационни условия ендогенен медиатор (EnM) на електронен пренос. Анализът на резултатите от проведеното комплексно изследване показва, че DANSQI може да участва в редица обратими процеси с обмен на електрони и/или протони, което от своя страна влияе в различен аспект върху екстрацелуларен електронен механизма на пренос И поведението на изследвания дрожден биогоривен елемент през различните етапи от неговата експлоатация. Първоначално увеличените стойности на генерирания ток са индикация за засилен пренос на електрони до анода. Определената повишена каталазна активност на 25% органелна плътностно-градиентна фракция в присъствието на DANSQI свидетелства, че багрилото прониква в дрождените клетки. стимулирайки пероксизомната биогенеза. Във вътрешността на дрождената клетка катионните радикали на багрилото се редуцират от цитоплазмения НАДН, което е термодинамично възможно, защото неговият формален потенциал (+0.15 V vs. SHE) е по-положителен от редокс потенциала на двойката НАД⁺/НАДН (-0.32 V vs. SHE), което определя НАДН като по-силен редуктор [207, 227]. Тази хипотеза се подкрепя от резултатите от СV-експериментите, НАДН DANSOI показват, че И могат които да взаимодействат in vitro. Приемайки два електрона от НАДН, DANSOI ce превръща В хинолил радикалов анион. Протонирането на радикаловия анион вероятно ce осъществява синхронно с електронен пренос към подходящ вътреклетъчен акцептор. Осъществявайки вътрешномолекулен пренос на заряд и доставяйки електрони/протони до вътреклетъчни акцептори, багрилото може да играе роля вътреклетъчна совалка, свързваща цитоплазмените на метаболитни процеси с митохондриалните. Документираните повишена СОХ активност и увеличени стойности на

генерирания ток от дрождения биогоривен елемент подкрепят подобна хипотеза.

II.1.2.2. Стирилхинолиниево багрило 4-(E)-1-етил-4-(2-(4хидрокси-нафтален-1-ил)винил) хинолиниев бромид (D3)

Стирилхинолиниевото багрило D3 притежава същия хромофор като DANSQI, но същевременно и по-реактивната донорна фенолна хидроксилна група и етилова група при хинолиниевия азот. При първоначалните изследвания е доказано, че D3 е електрохимично активно багрило и може да се превръща обратимо от редуцирана (бензоидна) в окислена (хиноидна) форма (Схема 4), като освен от вида на разтворителя, равновесието между двете форми зависи и от рН на средата.



Схема 4. Механизъм на обратимо редокс превръщане на D3.

При снемане на циклични волтамперограми с прилагане на многократно повтарящи се цикли (фиг. 79) е установено, че багрилото образува здраво адхезирало покритие върху електроди от въглеродно кече.



Фиг. 79. Циклични волтамперограми на D3 в PBS, pH 7.0, 20 цикъла, скорост на разгъване на потенциала 50 mV/s, сравнени с CV на немодифицирано въглеродно кече (прекъсната линия) в същия разтвор.

С оглед на електрохимичната активност на багрилото и възможни приложения на така модифицираните електроди, получените електроотложения са охарактеризирани чрез различни методи. Чрез атомно-силова микроскопия (AFM) е документирано, че електроотложението върху въглеродното кече притежава добре подредена слоеста структура (фиг. 80).



Фиг. 80. AFM изображения на: a) D3-carbon felt (2D); b) D3-carbon felt (3D).

Доказателства, че електроотложенията съдържат предимно мономери на багрилото са получени чрез ESI-MS/MS, а идентичността на отложения органичен материал е потвърден с NMR. Предполага се, че електроотложението се стабилизира чрез допълнителни взаимодействия (електростатични, ван-дер-ваалсови сили, *π*-*π* подреждане и др.) между планарните молекули на багрилото.

Изхождайки от идеята, че багрилото в неговата окислена форма (D3QF) може да обменя електрони с подходящи електронни донори, са проведени EIS-експерименти с модифицирани (D3MED) и немодифицирани електроди в присъствието на НАДН (фиг. 83).



Фиг. 83. Никуист плотове на: а) D3MED в PBS с добавяне на 50 µM НАДН (кръгчета), 80 µM НАДН (триъгълници), 100 µM НАДН (триъгълници надолу), 150 µM НАДН (ромбове), контрола без НАДН (квадрати); б) немодифициран въглероден електрод като контрола в присъствието на 80 µM НАДН в PBS, вътрешна графика - без НАДН.

Получените импедансни спектри са добре съпоставими с модел на еквивалентна електрическа верига, съответстващ на електрохимична реакция двуетапна С формиране на повърхностно адсорбиран междинен продукт (фиг. 84). От изчислените данни въз основа на този модел може да се заключи, че адсорбционното съпротивление, R_{ads}, допринася в най-голяма степен за импеданса на изследваната система, докато останалите електрически компоненти (Rohmic, RCT, Cdl, C_{ads}) оказват по-малко въздействие и имат относително близки стойности при различните концентрации на НАДН. Доколкото в приложения еквивалентен модел R_{ads} отразява приноса на повърхностното покритие от адсорбирания междинен продукт [229], неговата почти двойно по-ниска стойност при 50 µМ НАДН предполага, че при тази концентрация не се достига насищане на това покритие, докато близките стойности на R_{ads} при всички по-високи концентрации предполагат, че повърхностното покритие достига максимум при 80 µМ НАДН.



Фиг. 84. Модел на еквивалентна електрическа верига, съответстващ на двуетапна електрохимична реакция с формиране на повърхностно адсорбиран междинен продукт, с изчислени данни на отделните компоненти от EIS-спектър, получен с D3MED-електрод в присъствието на 50 µM HAДH.

свойства D3MED Електрокаталитичните на по отношение окислението на НАДН са изследвани и чрез СV. Изместването на пиковите потенциали в отрицателна посока, както и нарастването на интензитета на катодния пик с концентрацията на НАДН предполагат повишаване на взаимодействие на електронния донор с окислените молекули на багрилото (D3QF) върху повърхността на електрода. При концентрации на НАДН над 80 μM височината на катодния пик престава да се увеличава, което подкрепя предположението, че електрокаталитичното НАДН окисление e ограничено капацитета OT на електродепозирания слой да приема електрони.

Произведените D3MED електроди са тествани и като аноди в *С. melibiosica*-дрожден биогоривен елемент, опериращ при постоянно включено товарно съпротивление в непроточен режим. Поведението на D3MED анодите е изследвано чрез CV и EIS и сравнено с това на немодифицирани въглеродни аноди като контрола.

Получените резултати доказват, че електроотлагането на D3 багрило върху въглеродното кече подобрява както кинетиката, така И термодинамиката на анодната полуреакция, e предпоставка практическо което за приложение.

II.1.3. Влияние на поляризацията върху анаболитната активност на биокатализатора

Въпреки, че ацетатът е широко използван като субстрат в микробиалните горивни елементи, процесите на неговата асимилация и дисимилация в живите клетки, използвани като биокатализатори, не са добре изследвани и се нуждаят от понататъшно изясняване.

Способността на дрожди *С. melibiosica* 2491 за биосинтез на въглехидрати от ацетат е изследвана при условия, модифициращи клетъчния метаболизъм, включващи поляризация на биогоривен елемент, липса на въглехидрати и обратно инхибиране (feedback inhibition). Култивирането на дрождите е проведено паралелно в три биогоривни елемента, различаващи се по състава на култивационната среда (анолит) както следва: ацетат с добавяне на въглехидрат (YBFC₁), само ацетат (YBFC₂) и ацетат с добавяне на малат като конкурентен продуктов инхибитор на водещите ензими на глиоксалатния цикъл (YBFC₃).

Най-големи стойности на тока, съответно количеството електричество, преминаващо през БЕС, са регистрирани при биогоривния елемент YBFC₂, докато през YBFC₁ е ~35% помалко. В същото време, добавянето на 10 mM малат в дрождената суспензия (YBFC₃) води до намаляване на количеството електричество с около 55%. Проведените анализи чрез EIS показват, че дифузионните ограничения и затрудненията за преноса на заряд са най-малки при YBFC₂ (фиг. 92), което съответства на най-големите стойности на генерираното количество електричество от този биогоривен елемент.



Фиг. 91. Никуист плотове, получени при EIS анализи на анолитите, използвани в YBFC₁ (квадрати); YBFC₂ (кръгове); YBFC₃ (триъгълници). Дясна графика - увеличение на високочестотната област.

Резултатите от CV (фиг. 92) показват, че в анолитите от YBFC1 и YBFC2 се появяват добре изразени анодни и катодни пикове при потенциали, сьответстващи на установения в предходни изследвания ендогенен медиатор на EET [205-207]. При наличие на въглехидрати в култивационната среда (YBFC₁) и двата пика са значително по-ниски от тези на пробата без фруктоза (YBFC₂), което илюстрира разлика в клетъчната редокс активност на дрождите. Суспензиите от дрожди, култивирани в присъствието на инхибитор (YBFC₃) или без поляризация (контрола), не проявяват електрохимична активност.



Фиг. 92. Циклични волтамперограми на: а) клетъчни суспензии; б) безклетъчни фракции, получени чрез центрофугиране на дрождените суспензии, култивирани в ацетатен буфер: YBFC₁ - в присъствието на въглехидрати (прекъсната линия); YBFC₂ – само ацетат (непрекъсната линия); YBFC₃ - в присъствието на малат като инхибитор (пунктирана линия) и контрола - ацетат, без поляризация (кратка пунктирана линия).

Анализът на съдържанието на редуциращите захари в култивационната среда разкрива потенциални различия в метаболизъм. В дрождения рамките на проведеното култивиране при поляризация и наличие на въглехидратен (YBFC₁) са асимилирани 0.575±0.029 източник g/L, съставляващи около 20 % от изходната фруктоза. Въпреки липсата на въглехидрати в изходната среда, в останалите проби също ca установени откриваеми количества редуциращи захари. Имайки предвид, че в тези проби ацетатът е единственият въглероден източник в изходната среда, появата на въглехидрати в края на култивирането може да се обясни с участието на глиоксилатния път в дрождения метаболизъм. Най-висока вътреклетъчна малат дехидрогеназна (MDH) активност е определена за пробата от YBFC₂. 24 пъти по-ниската MDH активност на YBFC₃ фракцията е индикация, че малатът действа като продуктов инхибитор.

Резултатите от проведените комплексни изследвания показват, че в отсъствие на въглехидратен източник и приложена поляризация в дрождените клетки се активира глиоксилатният цикъл. Високите електрически показатели, получени при култивирането на дрождите в ацетатна среда, наред с установената най-висока MDH-активност, демонстрират приноса на глиоксилатния път към ЕЕТ в биоелектрохимичната система.

II.2. Седиментни микробиални горивни елементи - смесени бактериални съобщества като биокатализатори в електрохимичната система

Повечето седиментни микробиални горивни елементи (СМГЕ) са изследвани с използването на морски седименти и вода, поради високата соленост, респ. електрическа проводимост на морската вода. С оглед на относително малкия брой публикации, интересът ни е насочен предимно към изследване на СМГЕ с използване на седименти от сладководни източници. Създадени са различни по конструкция лабораторни и полеви СМГЕ, с част от които са проведени изпитания в продължение на повече от 5 години.

II.2.1. Операционни характеристики при дългосрочна експлоатация на СМГЕ с използване на сладководни седименти

При дългосрочни изпитания на девет идентични СМГЕ, опериращи автотрофно със седиментни и водни проби от един и същ сладководен източник, е установено, че след определен адаптационен период се наблюдава синхронизиране в поведението на индивидуалните СМГЕ, изразяващо се в еднакви тенденции в изменението и стациониране на електрическите параметри (фиг. 110).



Фиг. 103. Най-вероятни стойности и съответните неопределености на електрическите параметри, получени при работата на девет идентични СМГЕ: а) OCV; b) максимална мощностна плътност; c) плътност на тока на късо съединение; d) вътрешно съпротивление на системата.

Не е установена корелация между стойностите на генерирания от СМГЕ електричен ток и съдържанието на тежки метали в седиментите, както и останалите физикохимични параметри (pH, температура, проводимост) на проби от девет водоизточника.

По време на адаптационния период, при всички изследвани СМГЕ настъпват визуални промени (подобно на колона на Виноградски), свързани с преразпределение на бактериалните видове според концентрационните градиенти в седиментния слой. С появата на фотосинтезиращи бактериални колонии започва периодично колебание на напрежението на отворена верига (OCV) и на генерирания ток през деня, следващо цикъла ден-нощ (фиг. 109).



Фиг. 109. Изменение на: а) OCV; б) плътността на тока, генериран от СМГЕ при промяна на интензитета на осветяване в рамките на няколко денонощия.

При контролирана температура и облъчване със светлина генерираният ток от СМГЕ нараства, докато при липса на облъчване токът намалява (фиг. 111).



Фиг. 111. Изменение на плътността на тока при прилагане на цикли осветяване-тъмнина: а) с продължителност на фотопериода 12 ч; б) с намаляваща продължителност на фотопериода от 12 до 1 ч.

Доколкото анодите на СМГЕ са поставени дълбоко в седиментния слой, е издигната хипотезата, че влиянието на светлината върху генерирания ток е свързано с явления,

които се извършват в близост до катода (фиг. 114). Каталитичният ефект на катодния биофилм върху редукционната полуреакция ce установява И при сравняването на данните от поляризационни експерименти, проведени с СМГЕ, работещ с абиотичен или биотичен катод 115). По-положителният катоден (фиг. потенциал на верига (ОСР) в присъствието отворена биофилм на благоприятства постигането на по-голямо ЕДН, а трикратно по-високата плътност на обменния ток, изчислена от линейните волтамперограми, е указание подобрена за кинетика на катодната реакция.



Фиг. 114. Изменение на плътността на тока при осветяване на СМГЕ с продължителност на фотопериода 3 ч. и използване на катод: с формиран биофилм (непрекъсната линия); покрит с непрозрачно фолио (прекъсната линия); нов, без биофилм (точки).



Фиг. 115. а) Линейни волтамперограми, представени в Тафелови координати; б) поляризационни криви и криви на мощността,

снети със СМГЕ, опериращ с катод с биофилм (непрекъсната линия) и без биофилм (прекъсната линия).

При облъчване на СМГЕ с монохроматични източници, обхващащи целия спектър на видимата светлина, е установен отчетлив отклик към определени дължини на вълната (фиг. 117). Най-голямо въздействие върху увеличението на тока е постигнато чрез облъчване при 665 nm, последвано от тези при 620 nm и 447 nm. Дължините на вълните 665 и 447 nm са много близки до тези на характеристичните абсорбционни пикове на хлорофил а [262], който е най-важният пигмент във фотосистемата на кислородната фотосинтеза, докато абсорбционния 620 nm ce свързва с максимум на фикоцианина лопълнителен антенен пигмент във фотосистемите на цианобактериите, способстващ за поефективно усвояване на светлинната енергия [263].



Фиг. 117. а) Скорост на отклика към осветяването; б) увеличение на генерираното количеството електричество по време на фотопериодите, регистрирани при облъчване на СМГЕ с монохроматична светлина с различна дължина на вълната.

Резултатите показват, че увеличените стойности на тока по време на фотопериодите са свързани с фотосинтетични процеси, протичащи на СМГЕ катода. Считаме, че *in situ* произвежданият био-кислород от фотосинтезиращите микроорганизми в консорциума на катодния биофилм намалява транспортните затруднения за редукцията на кислорода (ORR), като по този начин подобрява кинетиката на катодната полуреакция.

II.2.2. Идентифициране на микробиома на СМГЕ

Изследването на микробното разнообразие в СМГЕ е от изключително значение с оглед както на по-доброто разбиране на механизмите на електронен трансфер, така и на възможностите за оптимизиране на работата на СМГЕ и превръщането им от лабораторен тип реактори в реално работещи устройства с многообразни приложения.

След серийно разреждане и посевки в специфични среди на проби от водно-седиментната колона и двата електрода на СМГЕ, от прорасналите колонии е изолирана тоталната ДНК слел последваща процедура, включваша PCR И амплификация на 16S rRNA и секвениране, е определена видовата принадлежност на изолираните микроорганизми. От 55 колонии микроорганизми са идентифицирани 19 вида. Сред тях, бактериите от родове Clostridium, Pseudomonas и Bacillus са с доказани екзоелектрогенни свойства. За първи път от аноден биофилм са идентифицирани бактерии от родове Lysinibacillus и Paenibacillus, което ги прави потенциални кандидати за списъка на екзоелектрогенните видове от сладководни седименти.

Изключително богато разнообразие (711)вила прокариоти и 1445 вида еукариоти) е установено при проведения метагеномен анализ на проба от катодния биофилм (фиг. 125). Сред многообразието от бактериални видове е доказано присъствието и на цианобактерии, чиято уникална способност ла осъществяват кислородна фотосинтеза е най-вероятната причина за установените фотоиндуцирани флуктоации на генерирания от СМГЕ електричен ток.



Фиг. 125. Таксономия на бактериални видове в катоден биофилм на СМГЕ.

II.2.3. Възможни приложения на СМГЕ за захранване на консуматори

С оглед възможностите за захранване на комерсиални електрически устройства са проведени тестове за работа на стакове от последователно и паралелно свързани СМГЕ (фиг. 130 и 131).



Фиг.130. Напрежение, регистрирано от шест последователно свързани СМГЕ, зареждащи 1F суперкондензатор. (ляво)

Фиг.131. Регистрирани ток и напрежение в режим на зареждане на 1F суперкондензатор от 3, 6 или 9 паралелно свързани СМГЕ. (дясно)

Резултатите показват, че при подходящо свързване на няколко елемента в стак могат да се постигнат изходни електрически характеристики, достатъчни за захранването на консуматори с малка мощност (фиг.132).



Фиг. 132. Захранване на метеостанция от 6 последователно свързани СМГЕ.

Проведени са и изследвания относно възможността за използване на СМГЕ като автономни захранващи устройства при полеви условия. За целта са конструирани два 50 литрови СМГЕ с еднакъв дизайн и аноди от гранулиран графит и металургичен кокс. Чрез използването на свръхнисковолтово токопреобразуващо устройство и модул с интегрирани сензори за измерване на относителна влажност, температура, осветеност, УВ индекс, атмосферно налягане, концентрация на вългероден диоксид и летливи органични съединения, изпращащ данни към персонален компютър или мобилно устройство, е разработена автоматизирана система за екомониторинг, захранвана от полевите СМГЕ.

Събраните резултати от проведения дългосрочен екологичен мониторинг са подложени на регресионен анализ, чрез който е потърсена корелация между измерваните параметри на околната среда и генерирания от СМГЕ ток. Извършеният анализ показва, че с изключение на светлината (фиг. 146), останалите параметри на околната среда оказват незначително влияние върху поведението на СМГЕ, което от своя страна води до относително устойчиви електрически характеристики във времето при определени режими на работа.



Фиг. 146. Зависимост на генерирания ток (mA) от осветеността (W.m⁻²) на изследваните горивни елементи.

II. 3. Директни Фотосинтезиращи Растителни Горивни Елементи

Сред най-новите видове X-MFC се числят растителните микробиални (P-MFC), горивни елементи които функционират на базата на мутуализъм между растенията и почвените микроорганизми в ризосферата. В предишни наши изследвания [284, 285] е докладвано, че висши водни растения - Lemna minuta и Lemna valdiviana, могат да се използват като биокатализатори в Директен Фотосинтезиращ Растителен Горивен Елемент (DPPFC) - без участието на бактерии. За по-детайлно изследване електрогенни на влиянието на светлината върху изходните електрически характеристики на DPPFC е разработена специална опитна постановка, позволяваща облъчване на растенията с моно- и полихроматична поляризирана светлина. Като биокатализатор в проведените експерименти е използвана водна леща Lemna minor.

Непосредствено след облъчването на растенията в горивните елементи с поляризирана червена или синьовиолетова светлина генерираният ток се увеличава и с малки колебания е стабилен до 3 часа (фиг. 152а). Периодичното облъчване с червена светлина води до най-високите стойности на плътността на тока. Дължините на вълните 650 и 450 nm са близки до тези на характеристичните абсорбционни пикове на хлорофил а и b, които са найважните пигменти във фотосистемите на зелените растения. Резултатите от проведените измервания показват. че поляризираната полихроматична светлина влияе по-бързо и в по-голяма степен върху генерирания ток OT неполяризираната (фиг. 152b).



Фиг. 152. Плътност на тока, измерена по време на облъчване на *PPFC c: a) червена и виолетова светлина; b) поляризирана и* неполяризирана видима светлина.

Снетите импедансни спектри показват, че системата реагира по различен начин в зависимост от приложеното облъчване. Докато спектрите на PPFC1 (монохроматична червена светлина) и PPFC4 (неполяризирана видима светлина) пасват добре към модела на Randle за една времева константа (фиг. 154а), тези на PPFC2 (синьо-виолетова светлина) и PPFC3 (поляризирана видима светлина) са в съответствие с еквивалентния модел на електрическа верига, състоящ се от две последователни времеви RC константи (фиг. 154b). Въз основа на сходството между импедансните спектри на PPFC1 и PPFC4, се предполага, че комплексите от фотосистемите на растенията, способни да абсорбират червена светлина, могат да допринесат за директния пренос на електрони от листата през корените на водната леща до анода на горивните елементи.



Фиг. 154. EIS на биоаноди по време на облъчване, представени като Никуист плотове: а) PPFC1 (квадратчета) и PPFC4 (кръгове); b) PPFC2 (триъгълници) и PPFC3 (ромбове).

II.4. Регенериране на метали комбинирано с очистване на отпадни води в микробиални горивни елементи

Биоелектрохимичните системи, в които може да се съчетае биокатализираното анодно окисление на субстрати с редукцията на разнообразни електрони акцептори, предлагат нова алтернатива за регенериране на метали от отпадни води без необходимост от преконцентрирането им. В настоящия дисертационен труд са представени резултати, илюстриращи принципната възможност за разработване на MFC технология за едновременно генериране на електричен ток, регенериране на мед и очистване на отпадни води от биоразградима Екпериментите органична материя. проведени ca в двукамерни горивни елементи. Като анолит е използвана синтетична отпадна вода, към която е добавена активирана утайка от общинската Пречиствателна станция гр.

Благоевград, а като католит са използвани разтвори на CuSO₄ с различна изходна концентрация.

Пряко доказателство за формирането на електроактивен биофилм и неговата ключова роля за цялостното поведение на системата е изменението на генерирания ток с времето (фиг. 158), което при всички проведени експерименти стриктно следва промените на анодния потенциал. Електричнният ток от абиотичния горивен елемент (КЗ) е пренебрежимо малък и не се променя с времето.



Фиг. 158. Генериране на електричен ток от микробиалните горивни елементи с времето при използването на 0.1 М CuSO₄ като католит.

При използване на биотични аноди в MFC върху катодите се отлага елементна мед, чието количество е определено чрез тегловен анализ след всеки експеримент. Влиянието на Cu^{2+} йони като краен електронен акцептор върху поведението на изследваните БЕС е по-осезаемо при използването на найконцентрирания католит (0.1 M CuSO₄). Освен генерирането на по-голямо количество електричество и повече отложена мед на катода, протичането на ток с по-голяма сила ускорява формирането на анодния биофилм, в резултат на което се наблюдава по-устойчиво и възпроизводимо поведение на системата във времето. Ефективността на извършващите се в системата процеси е оценена по степента на регенериране на медта, η_{Cu} , изчислена като отношение на масата на отложената върху катода мед, $m_{oтл.}$, към масата на медта в изходния разтвор, $m_{H3x.}$, както и по процентното намаление на ХПК в анолита, $\eta_{XПК}$, служещо като мярка за очистване на отпадните води. Въпреки по-големите количества отложена мед, степента на регенерирането й от католита с най-висока концентрация (0.1 M CuSO₄) е найниска, докато при 20-кратно разреждане на изходния разтвор η_{Cu} нараства повече от 10 пъти – Таблица 34.

Таблица 34. Степен на регенериране на мед при използване на разтвори на CuSO₄ с различна концентрация като католит в MFC.

MFC	η _{Cu} / %			
	0.1 M CuSO ₄	0.01 M CuSO ₄	0.005 M CuSO ₄	
K1	3.1	20.2	43.4	
K2	3.0	15.1	30.2	

От друга страна, при повечето експерименти ХПК намалява наполовина, без да е налице зависимост между този показател И електрическите характеристики или концентрацията на Cu²⁺ в католита. Този резултат е указание, субстрактното че доминиращи в разграждане ca микроорганизми, различни от екзоелектрогенните, отговорни за ЕЕТ, респ. генерирането на електричен ток в системата.

Проведеното изследване потвърждава възможността за създаване на MFC-базирана технология за едновременно очистване на биоразградими органични продукти и регенериране на мед от отпадни води, при което допълнително се генерира и електричен ток.

II.5. Микробиални електролизни клетки

Една от най-новите технологии за производство на водород, развиваща се едва от десетина години, е т.нар. микробиална електролиза. Предимство на микробиалната биоанод електролиза e, че поради използването на теоретичното напрежение, необходимо за генерирането на водород върху катода, е значително по-малко в сравнение с това (1.23 V) за конвенционалната водна електролиза [304, 305]. Друго предимство е, че наред с получаването на водород се осъществява и едновременно очистване на отпадни Доколкото МЕК биоразградими продукти. използват биоаноли ΜΓΕ. илентични с тези в основното предизвикателство за тяхното практическо приложение като технология за производство на водород е да се намерят катодни катализатори с ниска себестойност и достатъчна ефективност.

II. 5.1. Нови електрокатализатори за приложение в МЕК

Синтезирани и изследвани като потенциални катодни електрокатализатори за МЕК са над 20 нанокомпозитни материали, несъдържащи благородни метали, както и Pd-Au нанокомпозити с различно съдържание на двата метала. Изследваните материали са класифицирани в следните 4 групи:

- 1) CoB, NiB и CoNiB;
- 2) NiMo и NiW;
- 3) NiFe, NiFeP и NiFeCoP;
- 4) PdAu.

Морфологията на получените материали е охарактеризирана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), а чрез EDS анализ е потвърдено присъствието на

съответните химични елементи в отложенията. Проведени са корозионни изпитания, от които са изчислени стойностите на корозионния потенциал и корозионния ток за всички модифицирани електродни материали. Най-висока корозионна устойчивост проявяват NiW и NiMo композити, като стойностите на корозионния ток за отложенията върху пенообразен никел са с 3 порядъка по-малки от тези върху въглеродно кече.

Електрокаталитичната активност на модифицираните материали по отношение реакцията на катодно отделяне на водород е изследвана и сравнена с тази на немодифицираните линейна подложки чрез волтамперометрия И хроноамперометрия. От получените волтамперограми ca определени потенциалът, при който започва отделянето на водород, V_e, и наклонът на стръмния линеен катоден участък, V_h, като мярка за скоростта на НЕК [313]. Анализът на експерименталните резултати показва, че свръхпотенциалът на водород върху всички модифицирани на отделяне електроди, с изключение на отложените чрез химична редукция върху пенообразен никел, е по-малък в сравнение с използваните като подложки немодифицирани материали. Най-значително (нал 450 mV) e намалението на свръхпотенциала при PdAu/C-felt електродите. При повечето електроотложени катализатори, скоростта на HER, оценена чрез V_h , нараства в сравнение с немодифицираните електроди, докато при химически отложените катализатори стойностите на V_h са близки до тези на подложката. При модифицираните с PdAu електроди се наблюдава тенденция към увеличаване скоростта на HER с намаляване съдържанието на Pd, по-ясно изразена при образците, отложени върху пенообразен никел. Най-значително увеличаване на V_h е установено при електродите от третата група (NiFe, NiFeP, NiFeCoP), като 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. Най-високата плътност на тока от 165±3 A/m² (при -1.0V vs. SHE), съответстваща на скорост на получаване на водород от $1.7\pm0.1 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{day/m}^2$, е постигната с NiFeCoP в ацетатен буфер.

Като метод, осигуряващ неотместени резултати с относително ниска неопределеност, масспектрометрията (MS) е използвана като референтен метод за калибриране на потенциостатичните измервания. За целта, със серия от PdAu/C-felt електроди са проведени експерименти, при които прилагайки различни католни потенциали масспектрометрично са анализирани количествата отделен водород. Чрез интегриране на площите под получените хроноамперометрични криви и прилагане на закона на Фарадей са изчислени прогнозните количества отделен водород при различните потенциали (фиг. 168) И ca съпоставени с тези, определени чрез масспектрометричните измервания.



Фиг. 168. Количества отделен водород при различни приложени потенциали, изчислени от: a) данни от MS; b) хроноамперометричните измервания.

В рамките на неопределеността на измерванията, резултатите от двата метода са идентични за всички образци от изследваната серия, което дава основание хроноамперометрията да бъде използвана като надежден метод за количествено определяне на електрохимично получаван водород, респ. за изследване на електрокаталитичната активност на различни електродни HER. Резултатите материали по отношение на OT хроноамперометричните измервания, валидирани чрез MS, потвърждават установената чрез линейна волтамперометрия тенденция за повишаване електрокаталитичната активност на синтезираните PdAu нанокомпозити с увеличаване на съотношението Au:Pd.

При катализаторите, отложени чрез борхидридна редукция върху въглеродно кече, се потвърждава тенденцията за увеличаване на електрокаталитичната активност с намаляване съдържанието на Со и увеличаване това на Ni, като най-висока активност проявяват NiB образците.

Електроотложените NiW и NiMo също проявяват сходна, но по-висока от подложката каталитична активност, като при потенциали по-отрицателни от -1.1 V известно предимство имат NiW катализатори. Базирайки се на относително високата им каталитична активност, най-голяма корозионна устойчивост и отсъствие на благородни метали в състава им, катализаторите от тази група са избрани като катоди за понататъшни тестове в микробиален електролизьор.

II.5.2. Биоелектрохимично получаване на водород

Лабораторни изпитания за биоелектрохимично получаване на водород са проведени в еднокамерна микробиална електролизна клетка. В първоначалните тестове са използвани катоди от немодифициран пенообразен никел, а като аноден биокатализатор – чиста бактериална култура Lactobacillus plantarum AC11, доказан като екзоелектрогенен щам в предходни изследвания [314]. Получените резултати показват, че при наличието на биокатализатор и приложено напрежение 1V в системата протича електричен ток и върху катода се отделя водород (фиг. 184). При същото напрежение, в абиотичната контрола (AC-горивен елемент, неинокулиран с микроорганизми) не протича фарадеева реакция, което демонстрира ролята на биокатализатора и потвърждава принципа на действие на MEK.



Фиг. 184. Изменение на плътността на тока и количества на отделения водород при работа на МЕК с биокатализатор Lactobacillus plantarum AC11 при приложено напрежение 1V, AC – абиотична контрола.

Проведени са и експерименти с отпадни води и активирана утайка (АУ), при които като катодни катализатори в МЕК са изследвани NiW и NiMo, електроотложени върху пенообразен никел. При едно и също приложено напрежение, плътността на тока, протичащ в системата, е по-голяма при използването на модифицираните катоди в сравнение с немодифицирания пенообразен никел, като по-високи стойности са регистрирани с NiW/Ni-foam катоди (фиг. 185). При това, стойностите на плътността на тока при приложено напрежение 0.6 V са неколкократно по-високи от тези, постигнати с използването на чиста бактериална култура при напрежение 1 V. Приносът на биологичния компонент за протичането на електролизата при напрежения <1 V е доказан и чрез контролни абиотични експерименти с отпадни води без АУ, при които е установено, че в системата практически не протича ток и не се наблюдава отделяне на газообразни продукти за разлика от биотичните експерименти, при които непосредствено след прилагането на външно напрежение в системата започва отделянето на газ върху катода.



Фиг. 185. Изменение на плътността на тока при работа на МЕК с отпадна вода и активирана утайка от Пречиствателна станция гр. Благоевград при използване на катоди от NiW/Ni-foam (червена линия); NiMo/Ni-foam (синя линия); немодифициран Ni-foam (черна линия); абиотична контрола (зелена линия); U_{appl.} = 0.6 V.

Установена е линейна корелация между обемометрично отделен количеството измерените количества газ И електричество, преминало през системата (фиг. 186). Тъй като тази корелация строго се подчинява на закона на Фарадей, може да се счита, че електрохимично полученият водород на катода основният газообразен продукт, което e e в съответствие с резултати, докладвани OT други изследователски групи.



Фиг. 186. Корелация между обема на произведения газ и количеството електричество, преминало през МЕК при приложено напрежение 0.6 V, при използване на NiW/Ni-foam (кръгчета) и NiMo/Ni-foam (квадрати) катоди.

Комбинирайки дефиниционното равенство за катодна ефективност с аналитичната форма на експериментално получените линейни регресии $V(H_2) = f(Q)$ е изведено следното полуемпирично уравнение за r_{cat} :

$$r_{cat} = \frac{2FT_o b}{1000V_m T} \, 100 = \frac{2,36.10^5 b}{T},\%$$

където $F = 96\ 485\ C$ - константа на Фарадей; $T_o = 273.15\ K$; T - работна температура, K; $V_m = 22.4\ I$ - моларен обем на газа при нормални условия; b - линеен наклон на зависимостта $V(H_2) = f(Q)$, ml.C⁻¹.

Ефективността на МЕК при използване на изследваните катоди е оценена чрез скоростта на произвеждане на водород, енергийната ефективност и катодната ефективност по отношение отделянето на водород. Изчислените стойности за трите параметъра са представени в Таблица 34.

Таблица 34. Производителност на водород, катодна ефективност и енергийна ефективност на МЕК при използване на различни катоди.

Катод	$Q_{\rm H,}^{}$	<i>r</i> _{cat} , %	$\eta_{\mathrm{E},}$ %
NiW/Ni-foam	0.14±0.01	78.9±1.7	205.2±4.7
N1Mo/N1-foam Ni-foam	0.13±0.01 0.04±0.00	88.6±2.3 40.0±1.5	238.4±11.3 98.4±3.3

Скоростите на производство на водород, постигнати с NiW/Ni-foam и NiMo/Ni-foam катоди, надвишават около 3.5 пъти тази с немодифицирания пенообразен Ni, което потвърждава по-високата им електрокаталитична активност по отношение HER, установена при абиотичните на Въпреки производителност, експерименти. ниската изчислените данни за катодната и енергийната ефективност, постигнати с изследваните NiW и NiMo катоди, са сравними и дори по-високи от тези, получени в други изследвания [316-319]. Докато при NiW/Ni-пяна катоди производството на водород е с по-висока скорост, то изчисленото r_{cat} за МЕК с NiMo/Ni-пяна (88.6±2.3 %) е по-голямо от полученото с NiW/Ni-пяна (78.9±1.7 %). По-високи стойности за r_{cat} са докладвани и за МЕК, използващ NiMo/въглероден плат в сравнение с NiW/въглероден плат като катоди [317]. Поголямото количество вложено електричество е причина и за по-ниската енергийна ефективност, постигната с NiW/Ni-пяна (205.2±4.7 %), в сравнение с тази с катоди от NiMo/Ni-пяна (238.4±11.3 %). Независимо от превъзходството на NiMo/Niпяна по отношение на катодната и енергийната ефективност, по-високата корозионна устойчивост на NiW покритията в съчетание с по-високата производителност е съществено предимство за практическо приложение.

ИЗВОДИ

1. Резултатите от проведените комплексни изследвания демонстрират възможности за разработване на нови технологии за генериране на електричен ток и производство на водород, базирани на различни (био)електрохимични системи. При повечето от изследваните системи е налице и потенциал за едновременно очистване на отпадни води без влагане на допълнителна енергия.

2. Металхидридните сплави от типа AB₅ са подходящи за изготвяне на аноди за горивни елементи с директно електроокисление на борхидрид (DBFC). Нанокомпозитните CoNiMnB-електроди са подходящи за конструиране на хибридни системи, съчетаващи горивен елемент с директно електроокисление на борхидрид и генератор на водород от типа Hydrogen-on-demand.

3. Разтворимите сулфиди в сравително ниски концентрации (<0.1mol/l) могат да бъдат използвани като гориво в горивен елемент с течен анолит и различни катодни деполяризатори, което разкрива въможността за очистването им от отпадни води с едновременно генериране на електричен ток.

4. Наред с основното си предназначение за генериране на електричен ток и очистване на отпадни води, биогоривните елементи могат да служат като уникален инструментариум за изследване на метаболитните пътища на използваните като биокатализатори микроорганизми, участващи в интра- и екстрацелуларния електронен пренос.

5. Седиментните горивни елементи могат да функционират автотрофно в продължение на години. Съществена роля играе катодния биофилм, в който присъстват

фотосинтезиращи микроорганизми. Опростената ИМ И конструкция, използването на евтини и достъпни материали, както И възможността за повишаване на ИЗХОЛНОТО напрежение и ток чрез последователно и/или паралелно свързване в модули или използване на преобразователи на напрежение са предпоставки за приложение на СМГЕ като евтини автономни източници на електрическа енергия за захранване на различни електронни системи, в т.ч. за екомониторинг в отдалечени и труднодостъпни райони.

6. Фотосистемите за абсорбиране на светлина (PS I и PS II) и ЕТС в тилакоидните мембрани на водна леща участват в директния електронен трансфер към анода.

7. Чрез технологията на биогоривните елементи е възможно едновременно регенериране на мед и очистване на отпадни води от биоразградими органични отпадъци без влагане на допълнителна енергия и преконцентриране на входящите потоци.

8. NiW и NiMo, електроотложени върху пенообразен никел, са най-перспективни катодни катализатори от изследваните 27 новосинтезирани материали за приложение в микробиален електролизьор. За увеличаване производителността на водород е необходимо оптимизиране на дизайна на МЕК-реактора, използване на подходящи екзоелектрогенни бактерии за подобряване ефективността на биоанода, оптимизиране на параметрите на електролита (проводимост, COD, pH), както и на приложеното външно напрежение.

ПРИНОСИ

1. Разработени и охарактеризирани са 7 нови типа електрохимични ситеми (2 абиотични и 5 биотични) с потенциал за практическо приложение за генериране на електричен ток и производство на водород.

2. Изследвани са 14 водород-абсорбиращи сплави и композити (три металхидридни сплави от типа AB_5 и единайсет 2-, 3- и 4-компонентни нанокомпозити) като аноден материал за електроокисление на натриев борхидрид. От тях сплавта AKL-86 демонстрира най-висок разряден капацитет в горивен елемент с директно електроокисление на борхидрид, като при използването на два въздушни катода е постигнато петкратно увеличение на максималната мощност.

3. Изследвано е електроокислението на сулфиди в горивни елементи с различни катодни окислители, електродни материали и сепаратори. Установената каталитична активност на NiW и NiMoW електроотложения по отношение окислението на сулфиди в алкален електролит ги превръща в подходящи анодни катализатори за алкални сулфидни горивни елементи.

4. Доказано e, че електрони, произхождащи ОТ митохондриалните процеси за окисление на субстрата, се пренасят екстрацелуларно и участват в токообразуващите процеси в дрожден биогоривен елемент. В ацетатна среда, активират култивираните при поляризация дрожди глиоксилатния метаболитен път за синтез на въглехидратни прекурсори, допринасящ до увеличен екстрацелуларен електронен трансфер (ЕЕТ).

5. Установено е, че стирилхинолиниевите багрила са подходящи за използване като екзогенни медиатори на ЕЕТ в

дрожден биогоривен елемент. Чрез електроотлагане на багрилото 4-(Е)-1-етил-4-(2-(4-хидрокси-нафтален-1-ил) винил) хинолиниев бромид върху въглероден носител са създадени модифицирани електроди с повишена електрокаталитична активност по отношение на анодната полуреакция.

6. Разработени са различни по обем и дизайн седиментни микробиални горивни елементи (СМГЕ). При дългосрочно автотрофен опериране в режим създадените СМГЕ демонстрират стабилни електрически показатели, повлияни основно от осветяването. Доказано е, че увеличените стойности на тока по време на фотопериодите са свързани с фотосинтетични процеси, протичащи на СМГЕ катода. Извършеният метагеномен анализ на проба от катоден биофилм демонстрира богато разнообразие от прокариоти (711 вида), вкл. цианобактерии, способни да осъществяват кислородна фотосинтеза И еукариоти (1445 вида). съществуващи съвместно на катодната повърхност.

7. Чрез разработена автоматизирана система за събиране на данни е демонстрирано приложението на СМГЕ, стационирани на открито, за захранване на сензорен модул за дългосрочен екологичен мониторинг.

8. Чрез облъчване с неполяризирана и поляризирана поли- и монохроматична светлина е установено участието на фотосистемите I и II на фотосинтезиращи микроорганизми и растения в директния ЕЕТ до анода на биогоривния елемент.

9. Потвърдена е възможността за създаване на MFC-базирана технология за едновременно очистване на биоразградими органични продукти и регенериране на мед от отпадни води, при което допълнително се генерира и електричен ток. 10. Оценена е корозионната устойчивост и електрокаталитичната активност по отношение на HER на 27 новосинтезирани материали с различен състав в неутрален фосфатен електролит с оглед потенциално приложение като катоди в микробиален електролизьор. С два типа модифицирани катодни материали - NiW/Ni-foam и NiMo/Nifoam, е постигната по-висока енергийна ефективност на микробиална електролизна клетка, както и катодна ефективност по отношение отделянето на водород, от тези докладвани в литературата за неплатинови катализатори.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ, ВКЛЮЧЕНИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

I. Статии в реферирани списания с импакт фактор

(Общ импакт фактор на включените публикации 50.811)

1. I. Bardarov, **M. Mitov**, D. Ivanova, Y. Hubenova (2018) Lightdependent processes on the cathode enhance the electrical outputs of sediment microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry* 122: 1-10.

DOI: 10.1016/j.bioelechem.2018.02.009 (IF 4.06)

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539417306564

2. Y. Hubenova, R. Bakalska, **M. Mitov** (2018) Electrodeposited styrylquinolinium dye as molecular electrocatalyst for coupled redox reactions. *Bioelectrochemistry* 123: 173–181.

DOI: 10.1016/j.bioelechem.2018.05.006 (**IF 4.06**) https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2018.05.006

3. Y. Hubenova, E. Hubenova, R. Bakalska, **M. Mitov** (2018) Redox interactions between dye 4-(E)-1-ethyl-4-(2-(4hydroxynaphthalen-1-yl)vinyl)quinolinium bromide and NAD⁺/NADH. *Bulgarian Chemical Communications* 50D: 68-74 (**IF 0.238**)

4. Y. Hubenova, E. Hubenova, **M. Mitov** (2018) Chronoamperometrically poised electrodes mimic the performance of yeast-based bioanode. *Bulgarian Chemical Communications* 50D: 62-67(**IF 0.238**)

5. Y. Hubenova, G. Ivanov, E. Hubenova, **M. Mitov** (2018) Photo-induced charge transfer between Lemna minor and anode of photosynthesizing plant fuel cell. *Bulgarian Chemical Communications* 50 B: 141-146. (**IF 0.238**)

6. M.Y. Mitov, I.O. Bardarov, E.Y. Chorbadzhiyska, Y.V. Hubenova (2018) Copper recovery combined with wastewater treatment in a microbial fuel cell. *Bulgarian Chemical Communications* 50 B: 136-140. (**IF 0.238**)

7. M. Mitov, E. Chorbadzhiyska, L. Nalbandian, Y. Hubenova (2017) Nickel-based electrodeposits as potential cathode catalysts for

hydrogen production by microbial electrolysis. J. Power Sources 356: 467-472.

DOI: 0.1016/j.jpowsour.2017.02.066 (IF 6.395)

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775317302409

8. Y. Hubenova, E. Hubenova, E. Slavcheva, **M. Mitov** (2017) The glyoxylate pathway contributes to enhanced extracellular electron transfer in yeast-based biofuel cell. *Bioelectrochemistry* 116: 10-16. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2017.03.003 (**IF 3.346**)

http://www.acience.diment.com/acience/article/ai/\$15(752041/

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539416302390

9. Y. Hubenova, R. Bakalska, E. Hubenova, **M. Mitov** (2016) Mechanisms of electron transfer between a styrylquinolinium dye and yeast in biofuel cell. *Bioelectrochemistry* 112: 158-165.

DOI: 10.1016/j.bioelechem. 2016.02.005 (IF 3.556)

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539416300159

10. M. Mitov, I. Bardarov, P. Mandjukov, Y. Hubenova (2015) Chemometrical assessment of the electrical parameters obtained by long-term operating freshwater sediment microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry* 106A: 105–114.

DOI: 10.1016/j.bioelechem.2015.05.017 (IF 4.172)

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539415000754

11. Y. Hubenova, **M. Mitov** (2015) Extracellular electron transfer in yeast–based biofuel cells: a review. *Bioelectrochemistry* 106A:177– 185. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2015.04.001 (**IF 4.172**)

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539415000365

12. E. Chorbadzhiyska, **M. Mitov**, L. Nalbandian, Y. Hubenova (2015) Effect of the support material type on the electrocatalytic activity of Pd-Au electrodeposits in neutral electrolyte. *Int. J. Hydrogen Energy* 40(23):7329–7334 (**IF 3.313**)

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915008940

13. Y. Hubenova, **M. Mitov** (2015) Mitochondrial origin of extracelullar transferred electrons in yeast-based biofuel cells. *Bioelectrochemistry* 106A:232–239.

DOI: 10.1016/j.bioelechem.2014.06.005 (**IF 4.172**)

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539414000875

14. M.Y. Mitov, G.Y. Hristov, R.S. Rashkov, Y.V. Hubenova (2015) Quaternary electrodeposits on nickel-foam for application in a

hybrid Direct Borohydride Fuel Cell - Hydrogen-on-demand system. Bulgarian Chemical Communications 47(4): 995–1001 (**IF 0.349**) http://www.bcc.bas.bg/BCC Volumes/Volume 47 Number 4 2015/B CC-47-4-3589-Mitov-995-1001.pdf

15. Y. Hubenova, **M. Mitov** (2015) Application of cyclic voltammetry for determination of the mitochondrial redox activity during subcellular fractionation of yeast cultivated as biocatalysts. *Bulgarian Chemical Communications* 47(3): 821-824 (**IF 0.349**)

http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_47_Number_3_2015/B CC-47-3-Hubenova-821-824.pdf

16. E.Y. Chorbadzhiyska, Y.V. Hubenova, G.Y. Hristov, L.Nalbandian, **M.Y. Mitov** (2015) Electrocatalytic activity of Pd-Au codeposits on Ni-foam towards hydrogen evolution reaction. *Bulgarian Chemical Communications* 47(4): 1002–1007 (**IF 0.349**)

http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_47_Number_4_2015/B CC-47-4-3591-Chorbadzhiyska-1002-1007.pdf

17. M.Y. Mitov, E.Y. Chorbadzhiyska, L.Nalbandian, Y.V. Hubenova (2015) Synthesis and characterization of dip-coated CoB-, NiB- and CoNiB- carbon felt catalysts. *Bulgarian Chemical Communications* 47(3): 825-829 (**IF 0.349**)

http://www.bcc.bas.bg/BCC_Volumes/Volume_47_Number_3_2015/B CC-47-3.pdf

18. M. Mitov, Y. Hubenova (2015) Microbial X Cells – Innovative Multipurpose Bioelectrochemical Systems. *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education* 24: 404-416 (**SJR 0.210**)

http://khimiya.org/pdfs/CHEMISTRY_24_3_MITOV.pdf

19. E. Chorbadzhiyska, Y. Hubenova, S. Yankova, D. Yankov, **M. Mitov** (2015) *Lactobacillus plantarum* AC 11S as a Biocatalyst in Microbial Electrolysis Cell. *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education* 24: 417-427 (**SJR 0.210**)

http://khimiya.org/pdfs/CHEMISTRY 24 3 CHORBADZHIYSKA.pdf

20. I. Bardarov, Y. Hubenova, **M. Mitov** (2015) Sediment microbial fuel cells as power sources for small electrical consumers. *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education* 24: 433-440 (**SJR 0.210**) http://khimiya.org/pdfs/CHEMISTRY 24 3 BARDAROV.pdf **21.** G. Hristov, E. Chorbadzhiyska, **M. Mitov** (2015) Pd-Au Deposites on Ni-Foam as Anodic Electrocatalysts for Direct Borohydide Fuel Cell. *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education* 24: 424-432 (**SJR 0.210**)

http://khimiya.org/pdfs/CHEMISTRY_24_3_HRISTOV.pdf

22. E. Chorbadzhiyska, **M. Mitov**, G. Hristov, N. Dimcheva, L. Nalbandian, A. Evdou, Y. Hubenova (2014) Pd-Au electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction at neutral pH. *Int. J. Electrochemistry*, Volume 2014, Article ID 239270, 6 pages (приравнена поради 9 цитата в статии, публикувани в списания с **IF**)

http://dx.doi.org/10.1155/2014/239270

23. G.Y. Hristov, E.Y. Chorbadzhiyska, R.S. Rashkov, Y.V. Hubenova, **M.Y. Mitov** (2013) Comparison investigation of Co-based catalysts for the catalytic hydrolysis of sodium borohydride. *Bulgarian Chemical Communications* 45A: 219-222. (**IF 0.320**)

https://www.researchgate.net/publication/297955597_Comparison_inve stigation_of_Cobased_catalysts_for_the_catalytic_hydrolysis_of_sodiu m_borohydride

24. M. Mitov, E. Chorbadzhiyska, R. Rashkov, Y. Hubenova (2012) Novel nanostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction in neutral and weak acidic solutions. *Int. J. Hydrogen Energy* 37(21): 16522–16526. (**IF 4.47**)

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/s0360319912004661

25. M. Mitov, E. Hristova, G. Hristov, R. Rashkov, M. Arnaudova, A. Popov (2009) Catalytic activity of Ni-W electrodeposits. *Environm. Chem. Lett.* 7 (3): 249-253. **(IF 2.051)**

http://www.springerlink.com/content/9257276884665516/

26. M. Mitov, G. Hristov, E. Hristova, R. Rashkov, M. Arnaudova, A. Zielonka (2009) Complex performance of novel CoNiMnB electrodeposits in alkaline borohydride solutions. *Environm. Chem. Lett.* 7(2): 167-173. **(IF 2.051)**

http://www.mendeley.com/research/complex-performance-novelconimnb-electrodeposits-alkaline-borohydride-solutions/

27. M. Mitov, R. Rashkov, N. Atanassov, A. Zielonka (2007) Effects of nickel foam dimensions on catalytic activity of supported Co-

Mn-B nanocomposites for hydrogen generation from stabilized borohydride solutions. J. Mat. Sci. 42: 3367-3372. (IF 2.325)

II. Статии в други специализирани списания и сборници от научни форуми

28. I. Bardarov, E. Chorbadzhiyska, Y. Hubenova, **M. Mitov**. Influence of the physicochemical parameters on the electrical outputs of Sediment Microbial Fuel Cells. In: Proceedings of the PhD Student Scientific Session of the FMNS – 2016, Blagoevgrad, 2016, pp. 18-24.

29. Y. Hubenova, D. Georgiev, **M.Mitov**. Carbohydrate bioelectrosynthesis and phytate bioremediation by biofuel cells. In: Proceedings of the 6th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference, 2015, Naples, Italy, EFC15281, pp. 317-318.

30. M. Mitov, I. Bardarov, Y. Hubenova. Possible applications of freshwater sediment microbial fuel cells. In: Proceedings of the 6th European Fuel Cell Piero Lunghi Conference, 2015, Naples, Italy, EFC15280, pp. 335-336.

31. E. Chorbadzhiyska, **M. Mitov**, Y. Hubenova, L. Nalbandian. NiW and NiMo Electrodeposits as cathode materials for microbial electrolysis cell. In: Proceedings of the Fifth International Scientific Conference FMNS-2013, vol. 4: Chemistry, pp. 88-96.

32. G. Hristov, E. Chorbadzhiyska, A. Evdou, L. Nalbandian, N. Dimcheva, Y. Hubenova, **M. Mitov**. Ab initio study of Pd-Au electrodeposits as anodic catalyst for Direct Borohydride Elelctrooxidation. In: Proceedings of the Fifth International Scientific Conference FMNS-2013, vol. 4: Chemistry, pp. 97-102.

33. G. Hristov, E. Chorbadzhiyska, R. Rashkov, Y. Hubenova, **M. Mitov**. Comparative investigation of CoMnB, CoNiMnB and CoNiMoW-supported anodes for Direct Borohydride Fuel Cells. In: Proceedings of the Fourth International Scientific Conference FMNS-2011, vol.1, Blagoevgrad, pp. 428-433.

34. G. Hristov, E. Chorbadzhiyska, R. Rashkov, Y. Hubenova, **M. Mitov**. Comparison of sodium borohydride hydrolysis kinetics on Cobased nanocomposite catalysts. In: Proceedings of the Fourth

International Scientific Conference FMNS-2011, vol.1, Blagoevgrad, pp. 295-300.

35. M. Mitov, Y. Hubenova, S. Manev. Demonstration fuel cell in chemical education. In: Proceedings of the Third International Scientific Conference FMNS-2009, vol.1, Blagoevgrad, pp.247-250.

36. M. Mitov, R. Rashkov, St. Hristov, A. Kaisheva. A novel approach to the fuel cell technology. In: Proceedings of the Third International Scientific Conference FMNS-2009, vol.2, Blagoevgrad, pp.3-10.

37. S. Babanova, Y. Hubenova, **M. Mitov**. Biofuel cells – alternative power sources. In: Proceedings of the Third International Scientific Conference FMNS-2009, vol.2, Blagoevgrad, pp.24-29.

38. G. Hristov, E. Hristova, **M. Mitov**. Investigation of metal hydride electrodes for application in Direct Borohydride Fuel Cells. In: Proceedings of the Third International Scientific Conference FMNS-2009, vol.2, Blagoevgrad, pp.167-173.

39. M. Mitov, K.Lekova (2008) UV-Spectroscopy determination of sulfide ions in alkaline solutions. *Ann. Shumen Univ.* XVIII B2: 116-121.

40. M. Mitov, R. Rashkov, N. Atanassov, A. Zielonka. Cobaltbased nanocomposites as catalysts for hydrogen generation. In: Nanoscience & Nanotechnology, **6**, Ed. by E. Balabanova and I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 2006, pp.165-168.

41. M. Mitov, E. Hristova, G. Hristov, Y. Petrov, S. Hristov. Investigation of sodium borohydride conversion on nanocomposite CoMnB electrodeposits. In: Proceedings of the International Workshop "Nanostructured Materials in Electroplating", Ed. by D. Stoychev, E. Valova, I. Krastev and N. Atanassov, St. Kliment Ohridski University Press, Sofia, 2006, pp. 213-217.

42. M. Mitov, R. Rashkov, N. Atanassov, Y. Petrov, S. Hristov, A. Kaisheva. Metal hydride – air fuel cell using alkaline borohydrides as a fuel. In: Proceedings of the Workshop "Hydrogen Technologies, Fuel Cells and Applications 2006 (HT-FCA 2006)", Ed. by B. Horak, ISBN 80-248-1179-0, VSB-TU Ostrava, pp.7-14.