

РЕЦЕНЗИЯ

от академик Александър Попов

на дисертацията на професор д-р Марио Митов

на тема:

„Електрохимични източници на екологично чиста енергия“,

представена за придобиване на научната степен

„Доктор на науките“

I. Документация по процедурата

Документацията по откритата процедура за присъждане на научната степен „Доктор на науките“ е пълна и е съобразена със съответните нормативни изисквания на ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и Вътрешните правила за развитие на академичния състав на ЮЗУ „Неофит Рилски“. Документацията позволява да бъдат проследени проведените процедури, в т.ч. проведеното на 26.06.2019 г. предварително обсъждане на дисертационния труд пред разширения катедрен съвет на катедра „Химия“ и последвалото заседание на Факултетния съвет на Природо-математическия факултет, на което е гласуван съставът на научното жури.

II. Кратки биографични данни за кандидата

Марио Йорданов Митов е роден на 02.03.1963 г. в гр. Свищов. Дипломира се с отличен успех като инженер-химик по специалността „Електрохимични производства и източници на ток“ във ВХТИ-София през 1985 г. През 1987 г. спечелва конкурс и е избран за редовен асистент по „Обща и неорганична химия“ към катедра „Химия“ на Югозападен университет „Неофит Рилски“ - Благоевград. През 2000 г. защитава дисертационен труд за придобиване на ОНС „доктор“ на тема „Електрохимично поведение на наночастици, получени чрез борхидридна редукция“, която тематично изцяло се различава от представената понастоящем дисертация. През 2007 г. Марио Митов спечелва конкурс за доцент, а през 2012 г. е избран за редовен професор по „Обща и неорганична химия“ към катедра „Химия“ на Югозападния университет. Проф. Митов чете лекции по „Обща и неорганична химия“, „Физикохимия“, „Електрохимия“ и други специализирани курсове на студенти, обучавани в Природо-математическия факултет на ЮЗУ. Бил е научен ръководител на 4 докторанти, двама от които успешно защитили, а един в подготовка на своя дисертационен труд. Съавтор е на над 110 научни публикации, широко отразени в световната научна литература (400 цитата по SCOPUS). Проф. Митов е участвал в 2 международни и 16 национални и институционални проекта, на голяма част от които е бил ръководител или координатор.

III. Обща характеристика и анализ на дисертационния труд и автореферата

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е на тема „Електрохимични източници на екологично чиста енергия“. Написан е на 327 страници и е илюстриран със 186 фигури, 36 таблици и 5 схеми. Авторът е използвал 319 литературни източници, за да покаже

съвременното състояние на разглежданите проблеми и да определи мястото на неговите изследвания в световната литература. Тези изследвания той е публикувал в 42 научни публикации в най-престижните за областта международни издания. Целта на дисертацията е да се систематизират основните резултати и постижения при реализирането на дългосрочна научноизследователска програма, насочена към създаване на иновативни електрохимични и биоелектрохимични системи за генериране на електрически ток и на водород. Дисертацията е написана в монографичен стил и е структурирана 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 включените в дисертационния труд публикации.

Във въведението е обусловена необходимостта от нови енергийни източници и енергопреобразуватели, породена от бързо изчерпващите се ресурси на природните въглерод-съдържащи горива и застрашително увеличаващото се замърсяване на околната среда, свързано с тяхното изгаряне. Като перспективна алтернатива на съществуващата енергийна система е посочена концепцията за водородна енергетика. Направен е кратък преглед на съществуващите технологии за получаване, съхранение и оползотворяване на водорода като втори енергиен носител, като по-голям акцент е отделен на разработените до момента типове горивни елементи. Посочени са и основните причини, поради които водородните технологии все още нямат широко приложение в енергийния сектор, което от своя страна обуславя необходимостта от разработването на алтернативни системи за генериране на електричен ток и производство на водород.

Именно създаването на такива системи е обект на представения дисертационен труд.

В дисертацията са представени резултати, свързани с разработването на 7 различни типа електрохимични системи - два типа химични горивни елементи и пет типа биоелектрохимични системи с различно предназначение. Според спецификата на разработените системи, представянето им е обособено в два основни раздела: I. Алтернативни химични горивни елементи и II. Биоелектрохимични системи за генериране на електричен ток и производство на водород.

В глава I.1. са представени резултати от изследвания, насочени към създаване на Горивни елементи с директно електроокисление на борхидрид. Авторът правилно отбелязва, че основният проблем при създаването и развитието на такъв тип горивни елементи е намирането на ефективни анодни катализатори за по-пълноценно оползотворяване на борхидридите като гориво. За тази цел са изследвани различни по състав металхидридни сплави и водород-абсорбиращи нанокомпозити като аноден материал за електроокисление на натриев борхидрид. Чрез разработена комплексна методология е направена оценка на електрокаталитичните свойства на изследваните електродни материали, както и на дела на възможните паралелни реакции – хидролиза на борхидрида и абсорбция на водород в електродния материал, чрез която се намалява ефектът от непроизводителното разлагане и се осъществява допълнително съхранение на горивото. Подбрани електродни материали на базата на получените резултати са тествани като аноди в разработени прототипи на горивни елементи с един и два въздушни катода. Установено е, че използването на протонобменна мембрана води до увеличаване на разрядния капацитет, което авторът отдава на възпрепятстване на катализираната хидролиза на борхидрида от катодния катализатор. При използването на горивен елемент

с два въздушни катода и металхидриден анод са постигнати съпоставими с докладваните в литературата стойности на плътността на тока и мощността за подобни системи. Приятно впечатление правят очертаните насоки за бъдещи изследвания с оглед по-нататъшното развитие на технологията, което е направено и за останалите разработени системи.

В глава I.2. са представени изследвания с горивни елементи, генериращи електрически ток чрез електроокисление на сулфиди. Използвани са различни окислителни разтвори в катодното електролитно пространство, като крайни електродни акцептори. Установено е, че в абнотичен горивен елемент сулфид-нитрат катодната реакция е основно свързана с редукцията на кислород. Наред с различни електродни материали на въглеродна основа са проведени и допълнителни изследвания на потенциални анодни електрокатализатори за сулфидни горивни елементи.

Вторият раздел от дисертацията е изцяло посветен на иновативните биоелектрохимични системи, чието развитие бележи забележителен ръст едва през последните 2 десетилетия. Трябва да отбележа, че материалът, представен в този раздел, сам по себе си е предостатъчен за подобен труд. И макар, че проф. Митов е пионер в тази нова научна област за България, започвайки изследванията още през 2008 г., в дисертацията са представени само най-новите постижения от последните 5 години, което е неоспорим атестат за интензитета на проведените комплексни изследвания.

В началото на този раздел последователно са представени и дискутирани същността и видовете биоелектрохимични системи (Гл. II.1); параметрите, описващи поведението на БЕС (Гл. II.2); методите за изследване поведението на БЕС (Гл. II.3); както и подходите за моделиране на процесите в БЕС (Гл. II.4). Считаю, че подобно представяне е целесъобразно и има методически принос, с оглед на факта, че тези системи са нови за електрохимичната общност не само у нас, но и по света.

В повечето случаи са използвани чисти биокултури като моделни системи за анализ на вътреклетъчните процеси, механизмите на извънклетъчния електронен пренос и оптималните условия за протичане на токогенериращи процеси.

В глава II.5 са представени резултати, получени с доказан в предишни изследвания нов екзоелектрогенен дрожден шам. Установен е митохондриален произход на електроните, участващи в извънклетъчния електронен обмен. При това, получените по-високи стойности на генерирания ток и мощност при аеробни условия преобръщат досегашните догми, че екстрацелуларен електронен пренос от биокатализатора до анода се осъществява само при стриктни анаеробни условия.

За пръв път са изследвани стерилхинолиниев редокс-активни багрила и тяхното влияние върху клетъчния метаболизъм и извънклетъчния електронен пренос. Такова багрило е изследвано като възможен екзогенен медиатор в дрожден биогоривен елемент, с който е генериран по-голям ток от този в безмедиаторен горивен елемент. Авторът е обяснил правилно последния факт с улеснен пренос на заряд в резултат на по-ниски активационни загуби през границата анолит-анод. Открита е интересна възможност за практическо приложение на тези горивни елементи чрез електроотлагането на новосинтезирано багрило върху въглеродно кече, в резултат на което се подобряват значително кинетиката и термодинамиката на анодната полуреакция.

Установена е възможността за синтезиране на въглехидрати при поляризационни условия в дрожден биогоривен елемент. Доказано е участието на глиоксилатния цикъл в анаболитните процеси на дрождите, както и в засиления извънклетъчен електронен пренос при поляризационни условия.

Изследвани са и микробиални горивни елементи, използващи смесени бактериални съобщества като биокатализатори в електрохимичната система.

При изучаването на седиментни микробиални горивни елементи (Гл. II. 6) авторът е използвал сладководни седименти и вода. Това прави изследванията му доста по-различни от масово провежданите такива с морски седименти и морска вода, наложили се поради високата й йонна проводимост. В дисертацията са представени резултати, получени с горивни елементи в продължение на повече от пет години. Дългосрочните изпитания на седиментни микробиални горивни елементи със сладководни седименти са показали, че след известен адаптационен период отделните горивни елементи проявяват идентично поведение при изменението и стационарирането на електрическите си параметри. През периода на адаптация са наблюдавани визуални промени, които авторът правилно отдава на преразпределение на бактериалните видове според концентрационните градиенти в слоя на седимента.

При облъчването на седиментни микробиални горивни елементи с монохроматични източници, обхващащи целия спектър на видимата светлина, е установено, че се получава ясен отклик на изходните електрически характеристики към определени дължини на вълната. Чрез метагеномен анализ на проба от катодния биофилм е установено голямо разнообразие на бактериални видове - прокариоти и еукариоти. Авторът е установил и наличието на цианобактерии, проявяващи важната способност да осъществяват кислородна фотосинтеза, която вероятно е причина за установените фотоиндуцирани флукутации на генерирания от седиментните микробиални горивни елементи електрически ток. В дисертацията са предложени и някои възможности за приложение на седиментните микробиални горивни елементи за хранване на външни

консуматори в полеви условия, напр. за мониторинг на параметри на околната среда.

Интересно постижение на дисертанта е разработването на растителни биогоривни елементи, в които като анодни биокатализатори са използвани висши водни расртения (Гл. II.7). За тези изследвания е разработена опитна установка, позволяваща облъчване на растенията с моно- и полихроматична поляризирана светлина. Чрез използване на електрохимична импедансна спектроскопия е установен различен механизъм на електронен пренос в зависимост от вида на светлинното облъчване.

В глава II.8 са представени резултати за регенерирането на мед, комбинирано с почистване на отпадни води в микробиални горивни елементи без необходимост от допълнително концентриране на метала в разтворите. Предложеният метод дава възможност за комбинирано регенериране на метали, почистване на отпадни води и генериране на електрически ток в микробиалните горивни елементи.

Много полезна е разработката на автора на нови катодни наноелектрокатализатори, несъдържащи благородни метали, за микробиални електролизни клетки (Гл. II.9). Синтезирани са 27 нови материали с различен състав и е оценена корозионната им устойчивост и електрокаталитичната активност по отношение на HER в неутрален фосфатен електролит с оглед потенциално приложение в микробиален електролизьор. С подбрани катализатори е постигнато неколkokратно увеличаване на скоростта на получаване на водород в сравнение с подобни системи, работещи с немодифициран пенообразен никел.

Едно сбито и според мен напълно коректно представяне на материала е направено в красиво оформен автореферат на 66 страници.

IV. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд

Ще представя моето виждане за приносите на дисертационния труд по следния начин:

Разработени са 7 нови електрохимични системи – 6 за генериране на електрическа енергия и 1 за получаване на водород. Представените пет биоелектрохимични системи са изключително иновативни, което отъждествява приносът на дисертанта със създаването на нова научна област за страната ни.

Други важни фундаментални приноси на представената дисертация са доказването на митохондриалния произход на електрони, участващи в извънклетъчния електронен пренос, при използването на еукариоти като биокатализатори, както и участието на фотосистемите на фотосинтезиращи микроорганизми и растения в токогенериращите процеси на биогоривни елементи.

Теоретичен принос е и изведената зависимост за катодната ефективност по отношение отделянето на водород при използването на различни електродни материали в микробиални електролизьори.

Като важни приноси с научно-приложен характер бих искал да отбележа синтезирането и охарактеризирането на множество нови електродни материали, част от които демонстрират потенциал за практическо приложение в изследваните системи. С оглед на факта, че болшинството електродни материали обикновено се изследват в силно алкални или кисели електролити, съществен принос е охарактеризирането на новополучените материали в неутрални електролити, особено подходящи за биоелектрохимичните системи.

Неоспорим принос, демонстриращ един друг приложен аспект на биогоривните елементи, е използването им в представния труд като уникален инструмент за изследване на промените в клетъчния метаболизъм на изследваните биокатализатори при прилагане на различни външни въздействия – електрохимична поляризация, светлинно облъчване, наличие на определени субстрати, добавяне на специфични субстанции и др.

Безспорно, сред най-значимите приноси трябва да се открие конструирането на различни прототипи на горивни елементи и електролизьори с възможности за вариране на компонентите и останалите експериментални условия. С голям потенциал за реално практическо приложение е създадената автоматизирана система за екомониторинг, захранвана от седиментни горивни елементи, опериращи при полеви условия.

Голяма част от използваните комплексни методи за изследване могат да бъдат окачествени като методически принос в конкретната научна област.

Най-обективният атестат за значимостта на приносите от проведените многоцелеви изследвания са положителните цитирания (>350) на включените в дисертацията 42 публикации, чийто брой нараства с всяка изминала година. Фактът, че в болшинството от тези публикации дисертантът е първи, последен или кореспондиращ автор, демонстрира по категоричен начин неговата водеща роля в представените изследвания.

V. Критични бележки и препоръки

Четейки дисертацията, открих някои много дребни пропуски, които в никакъв случай не променят отличното ми впечатление от нея, поради което няма да ги посочвам в рецензията.

VI. Заключение

Като имам пред вид гореизложеното и личните ми впечатления от работата на дисертанта Марио Митов, аз с удоволствие и убеденост ще гласувам положително и предлагам на уважаемите членове на научното жури да оценят високо дисертацията му, представена за придобиване на научната степен ДОКТОР НА НАУКИТЕ.

16.08.2019 год.

РЕЦЕНЗЕНТ:

София

/Ал. Попов/

REVIEW

by academician Alexander Popov

of the dissertation of Professor Dr. Mario Mitov

on the topic:

**" ELECTROCHEMICAL SYSTEMS
FOR GREEN ENERGY PRODUCTION",**

submitted for awarding the degree

"Doctor of Science"

I. Procedure documentation

The documentation for the open procedure for awarding the degree of Doctor of Science is complete and complies with the relevant normative requirements of the Law for the development of the academic staff in the Republic of Bulgaria, the Rules for its implementation and the Internal Rules for the Development of the Academic Staff of the South-West University "Neofit Rilski". The documentation allows to trace the performed procedures, incl. the preliminary discussion of the dissertation work held on June 26, 2019 at the extended departmental council of the Department of Chemistry and the subsequent session of the Faculty Council of the Faculty of Mathematics and Natural Sciences, at which the members of the scientific jury were voted.

II. Short biographical information for the applicant

Mario Yordanov Mitov was born on 02.03.1963 in the town of Svishtov. He graduated with excellence as a chemical engineer in the specialty "Electrochemical Productions and Power Sources" at University of Chemical Technology and Metallurgy-Sofia in 1985. In 1987, he won a competition and was selected as a full-time assistant professor in General and Inorganic Chemistry at the Department of Chemistry of South-West University "Neofit Rilski" - Blagoevgrad. In 2000, he defended his dissertation for the acquisition of a Ph.D. doctoral dissertation on the topic "Electrochemical Behavior of Nanoparticles Obtained by Borohydride Reduction," which is fundamentally different from the dissertation presented at present. In 2007, Mario Mitov won a competition for associate professor, and in 2012 he was elected as a full professor of General and Inorganic Chemistry at the Department of Chemistry at South-West University. Prof. Mitov delivers lectures on General and Inorganic Chemistry, Physicochemistry, Electrochemistry and other specialized courses for students trained in Faculty of Mathematics and Natural Sciences of the South-West University. He was the supervisor of 4 PhD students, two of whom successfully defended and one in preparation for his dissertation. He has co-authored more than 110 scientific publications widely covered in the worldwide scientific literature (400 SCOPUS citations). Prof. Mitov has participated in 2 international and 16 national and institutional projects, most of which he has been managing or coordinating.

III. General characteristics and analysis of the dissertation and the abstract

The dissertation presented to me for review is on the topic "**Electrochemical systems for green energy production**". It is written on 327 pages and is illustrated with 186 figures, 36 tables and 5 diagrams. The author has used 319 literature sources to show the current state of the issues under

consideration and to determine the place of his research in world literature. He has published these studies in 42 scientific publications in the most prestigious international publications in the field. The aim of the dissertation is to systematize the main results and achievements in the implementation of a long-term research program aimed at creating innovative electrochemical and bioelectrochemical systems for generating electricity and hydrogen. The dissertation is written in a monographic style and is structured in the following sections: Introduction; Purpose and tasks; Alternative chemical fuel cells represented in 2 subsections; Bioelectrochemical systems for electricity generation and hydrogen production, presented in 9 subsections; Conclusions; Contributions; References; Application; List of publications included in the dissertation.

The introduction stipulates the need for new energy sources and energy converters, generated by the rapidly depleting resources of natural carbon-containing fuels and the increasing environmental pollution associated with their combustion. The concept of hydrogen energetics is appointed as a promising alternative to the existing energy system. A brief overview of existing technologies for the production, storage and utilization of hydrogen as a second energy carrier is given, with greater emphasis on the types of fuel cells developed so far. The main reasons why hydrogen technologies are not yet widely used in the energy sector are outlined, which in turn necessitates the development of alternative systems for electricity generation and hydrogen production. Namely the creation of such systems is the subject of the dissertation presented.

The dissertation presents the results related to the development of 7 different types of electrochemical systems - two types of chemical fuel cells and five types of bioelectrochemical systems for different purposes. According to the specifics of the developed systems, their presentation is divided into two main sections: I. Alternative chemical fuel cells and II. Bioelectrochemical systems for electricity generation and hydrogen production.

In Chapter I.1. results of research aimed at the creation of Direct Borohydride Electrooxidation Fuel Cells are presented. The author correctly points out that the main problem in the creation and development of this type of fuel cell is to find effective anode catalysts for better utilization of borohydrides as fuel. For this purpose, different metal hydride alloys and hydrogen-absorbing nanocomposites were investigated as the anode material for the electrooxidation of sodium borohydride. The complex methodology has been developed and used to evaluate the electrocatalytic properties of the studied electrode materials, as well as the proportion of possible parallel reactions - hydrolysis of borohydride and absorption of hydrogen in the electrode material, which reduces the effect of unproductive decomposition and provides additional storage of the fuel. Selected electrode materials based on the results obtained were tested as anodes in the developed prototypes of fuel cells with one and two air cathodes. It has been found that the use of a proton exchange membrane leads to an increase in the discharge capacity, which the author attributes to impeding the catalyzed hydrolysis of borohydride by the cathode catalyst. When using a two-cathode fuel cell and a metal hydride anode, comparable current and power density values were achieved for similar systems reported in the literature. The outlined directions for future research with a view to the further development of the technology, which has been made for the other developed systems, make a pleasant impression.

In Chapter I.2. studies with fuel cells generating electrical current through electrooxidation of sulfides are presented. Various oxidizers soluble in the catholyte have been used as terminal electrode acceptors. In the abiotic sulfide-nitrate fuel cell, the cathode reaction has been found to be mainly related to the reduction of oxygen. In addition to various carbon-based electrode materials, studies have been also conducted on potential anode electrocatalysts for sulfide fuel cells.

The second section of the dissertation is entirely devoted to innovative bioelectrochemical systems, whose development has seen remarkable growth only in the last 2 decades. It should be noted that the material presented in this section is in itself sufficient for such work. Although Professor Mitov is a pioneer in this new field of science for Bulgaria, beginning his research in 2008, the dissertation presents only the latest achievements of the last 5 years, which is an indisputable certificate for the intensity of the complex research carried out.

At the beginning of this section, the principles and types of bioelectrochemical systems (Chapter II.1); the parameters describing the behavior of the BES (Chapter II.2); the methods for examining the behavior of the BES (Chapter II.3); as well as approaches to modeling processes in the BSEC (Chapter II.4) are presented and discussed. I believe that such a presentation is appropriate and methodological in view of the fact that these systems are new to the electrochemical community not only in our country but also in the world.

In most cases, pure biocultures are used as model systems for the analysis of intracellular processes, the mechanisms of extracellular electron transfer and the optimal conditions for the flow of current-generating processes.

Chapter II.5 presents the results obtained with a new exoelectrogenic yeast strain proven in previous studies. The mitochondrial origin of electrons involved in extracellular electron transfer has been established. In addition, the higher values of current and power generated under aerobic conditions overturn the current dogmas that extracellular electron transfer from the biocatalyst to the anode occurs only under strict anaerobic conditions.

For the first time, sterilquinolinium redox-active dyes and their effect on cellular metabolism and extracellular electron transfer have been investigated. Such a dye has been investigated as a possible exogenous mediator in a yeast biofuel cell, which has generated a higher current than that of a non-mediated fuel

cell. The author has correctly explained the latter fact with facilitated charge transfer as a result of lower activation losses across the anolyte-anode boundary. An interesting opportunity has been found for practical application of these fuel cells by electrodeposition of a newly synthesized dye, which significantly improves the kinetics and thermodynamics of the anode half-reaction.

The possibility of synthesizing carbohydrates under polarization conditions in a yeast biofuel cell has been established. The involvement of the glyoxylate cycle in the anabolic processes of yeast, as well as in enhanced extracellular electron transfer under polarization conditions, has been demonstrated.

Microbial fuel cells using mixed bacterial communities as biocatalysts in the electrochemical system have also been investigated.

In studying sediment microbial fuel cells (Chapter II. 6), the author used freshwater sediments and water. This makes his exploration much different from the most others using marine sediments and seawater because of its high ionic conductivity. The dissertation presents the results obtained with fuel cells operating for more than five years. Long-term tests of freshwater sediment microbial fuel cells have shown that after some adaptation period the individual fuel cells exhibit identical behavior in changing and stationing their electrical parameters. During the adaptation period, visual changes were observed, which the author correctly attributed to the redistribution of bacterial species according to concentration gradients in the sediment layer.

Irradiation of sediment microbial fuel cells with monochromatic sources spanning the entire visible light spectrum has been shown to produce a distinct response of the electrical outputs to specific wavelengths. By metagenomic analysis of a cathode biofilm sample, a wide variety of bacterial species - prokaryotes and eukaryotes - were identified. The author also found the presence of cyanobacteria exhibiting the important ability to carry out oxygen

photosynthesis, which is probably the reason for the detected photoinduced fluctuations of the electrical current generated by sediment microbial fuel cells. The dissertation also offers some possibilities for the application of sediment microbial fuel cells to power external consumers in the field, e.g. for monitoring environmental parameters.

An interesting achievement is the development of plant biofuel cells, in which higher aquatic plants are used as anode biocatalysts (Ch. II.7). For these studies, an experimental set-up was developed to allow plants to be irradiated with mono- and polychromatic polarized light. Using electrochemical impedance spectroscopy, a different mechanism of electron transfer has been established depending on the type of light irradiation.

Chapter II.8 presents the results for the recovery of copper combined with wastewater treatment in microbial fuel cells without the need for additional concentration of the metal in the solutions. The proposed method allows for the combined recovery of metals, the treatment of wastewater and the generation of electrical current in microbial fuel cells.

A very satisfying achievement of the author is the development of new precious metal-free cathode nanoelectrocatalysts for microbial electrolysis cells (Ch. II.9). 27 new materials of different composition were synthesized and their corrosion resistance and electrocatalytic activity against HER in neutral phosphate electrolyte were evaluated for potential application in a microbial electrolysis cell. A several-fold increase in the rate of hydrogen production has been achieved with elected catalysts compared to similar systems operating with unmodified nickel foam.

A concise and in my opinion completely correct presentation of the material was made in a beautifully designed abstract on 66 pages.

IV. Major scientific and applied contributions of the dissertation

I will present my view of the contributions of the dissertation as follows:

7 new electrochemical systems have been developed - 6 for generating electricity and 1 for producing hydrogen. The five bioelectrochemical systems presented are extremely innovative, which equates the dissertation's contribution to the creation of a new scientific field in our country.

Other important fundamental contributions of the dissertation presented are the demonstration of the mitochondrial origin of electrons involved in extracellular electron transfer using eukaryotes as biocatalysts, and the involvement of photosystems of photosynthetic microorganisms and plants in current-generating processes.

A theoretical contribution is the derived dependence for the cathodic hydrogen recovery by using different electrode materials in microbial electrolyzers.

As important scientific contributions, I would like to mention the synthesis and characterization of many new electrode materials, some of which demonstrate potential for practical application in the systems studied. In view of the fact that most electrode materials are usually investigated in highly alkaline or acidic electrolytes, the characterization of the newly obtained materials in neutral electrolytes is particularly important, especially suitable for bioelectrochemical systems.

An indisputable contribution demonstrating another applied aspect of biofuel cells is their use in the work presented as a unique tool for investigating changes in cell metabolism of biocatalysts under various external influences - electrochemical polarization, light irradiation, presence of certain substrates, addition of specific substances, etc.

Undoubtedly, among the most significant contributions should be highlighted the construction of various prototypes of fuel cells and electrolysis cells with the ability to vary components and other experimental conditions. The automated eco-monitoring system, powered by sedimenta fuel cell operating at field conditions, has great potential for real practical application.

Many of the complex research methods used can be described as methodological contributions to a specific scientific field.

The most objective attestation for the significance of the contributions from the multipurpose studies carried out were the positive citations (> 350) of the 42 publications included in the dissertation, the number of which has increased every year. The fact that in most of these publications the dissertation is the first, last, or correspondent author clearly demonstrates his leading role in the research presented.

V. Critical notes and recommendations

Reading the dissertation, I found some very small gaps that in no way alter my excellent impression of it, so I will not mention them in the review.

V. Conclusion

Having in mind all mentioned above and my personal impressions of the work of Mario Mitov, I will be pleased and convinced to vote positively and invite the distinguished members of the jury to highly evaluate his dissertation presented for the degree of Doctor of Sciences.

08/16/2019

Sofia

REVIEWER:

/Al. Popov/