

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на научна степен

ДОКТОР НА НАУКИТЕ

Научно направление 4. Природни науки, математика и информатика

Научна област 4.2. Химически науки

Научна специалност „Неорганична химия“

Тема: „Електрохимични източници на екологично чиста енергия“

Автор: проф. д-р Марио Йорданов Митов

Рецензент: проф. дхн Евелина Павлова Славчева

1. Кратки биографични данни за кандидата

Марио Йорданов Митов е роден през 1963 г. в гр. Свищов. Завършва висшето си образование през 1985 г. във Висшия химико-технологичен институт – София (сега ХТМУ), специалност „Електрохимични производства и източници на ток“. През 1987 г. започва работа като асистент в Югозападен университет „Неофит Рилски“ като асистент. През 2000 г. защитава докторска дисертация, след което последователно заема длъжностите „старши асистент“, „главен асистент“, „доцент“ (2007 г.) и „професор“ (2012 г.). Чете лекции по „Обща и неорганична химия“ и „Електрохимия“; ръководи дипломанти и докторанти. Наред с преподавателската си дейност развива много успешно научни и научно-приложни изследвания. Основните му научни интереси са в областта на електрохимичното материалознание, електрохимичните източници на ток и биоелектрохимията. Автор е на 112 научни статии, преобладаваща част публикувани в специализирани списания с висок импакт фактор, на учебници и учебни пособия, както и на многобройни доклади, изнесени на международни научни конференции. Индекс на Хирш – 14. Ръководител и координатор на 2 международни и 14 национални и институционални проекта.

2. Актуалност на проблема

Представеният от проф. Митов дисертационен труд е посветен на една изключително актуална тематика както за България, така също за Европа и света – разработване на алтернативни енергийни източници за осигуряване на човечеството с чиста, сигурна и ефективна енергия. Добре известно е, че интензивното нарастване на човешката индустриална дейност и развитието на транспортните средства, използващи традиционни енергийни източници, при изгарянето на които се отделят значителни емисии от въглероден диоксид и други вредни газове, влошават качеството на въздуха и

причиняват парников ефект, който от своя страна води до неблагоприятни промени в климата на Земята. Засиленото обществено безпокойство по отношение на изменението на климата, несигурността в бъдещата наличност на изкопаеми горива и политическите опасения относно енергийната сигурност, стимулират глобалния интерес към възобновяемите източници на енергия и към различни иновативни технологии за нейното съхранение – химични, механични, термични, магнитни и др.

Електрохимичните технологии за преобразуване и съхранение на възобновяема енергия са обект на засилен научен и индустриален интерес, тъй като се отличават с висока ефективност, надеждност и екологичност. Наред с традиционно използваните оловно-киселинни, литиево-йонни и метал-хидридни батерии, през последните години се разработват нови видове батерии и суперкондензатори с подобрени характеристики за специфични стационарни и мобилни приложения, а водородните електрохимични енергийни технологии се утвърждават като най-привлекателни от екологична гледна точка.

Системите за съхранение и преобразуване на енергия, базирани на водород – електролизьори, горивни елементи и обратими бифункционални устройства, са изключително перспективни, поради което водородът често е определян (наред с електричеството) за енергиен вектор на 21^{ви} век, който ще играе ключова роля в бъдещата устойчива кръгова икономика. Ето защо, мобилните и стационарни енергийни генератори, захранвани с водород, са технологии с нулеви емисии и могат да се използват за осигуряване на чиста енергия и топлина във всички сектори на икономиката и бита. През последните години сериозно нараства интересът и към различни биоелектрохимични системи – микробиални горивни елементи, биоелектролизни клетки, обратими и бифункционални системи, които наред с производството на водород и/или електричество могат да се използват и за други практически приложения - пречистване на отпадни води, отлагане на метали и др., и същевременно са мощен инструмент за фундаментални научни изследвания, включително за изучаване механизмите на клетъчния метаболизъм.

Представеният дисертационен труд е едно обширно и комплексно целево изследване, в което са обобщени резултати от разработване и изпитване на 7 различни типа електрохимични и биоелектрохимични системи, представляващи част от най-съвременните тенденции в тази област.

3. Характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 333 страници в това число: съдържание; списъци на включените 186 фигури, 36 таблици и 5 схеми; списък на използваните съкращения; резюме; въведение; цел и задачи; две основни глави, представящи научните резултати и дискусията към тях; изводи; приноси; списък на цитираните литературни източници; едно приложение с таблични данни; списък на 42 публикации, върху които е базирана дисертацията.

Резюмето представя в синтезиран вид и на популярен език най-важните резултати от дългогодишната работа на автора и е изключително полезно, за да добие читателят представа за проблематиката, мащаба и значимостта на проведените изследвания.

Следва **Въведение**, в което е обоснована актуалността на избраната научна тематика и е направен кратък, но изключително съдържателен исторически преглед на развитието на различните видове горивни елементи, принципът на тяхното действие, специфичните им характеристики и области на приложение, както и обобщение на все още нерешените проблеми, спиращи масовото навлизане на тези екологични енергийни системи в бита и индустрията. Много плавно и в логическа последователност въведението завършва с представяне на биологичните горивни елементи и електролизьори, получили популярност като микробиални енергопреобразуващи системи.

Целта на дисертационния труд е кратко и точно формулирана, а поставянето на конкретните задачи за постигането ѝ, говорят за способността на автора да планира компетентно и провежда ефективно научните си изследвания в краткосрочен и дългосрочен план.

Глава I се състои от две части – едната е посветена на разработване и изследване на горивни елементи с директно окисление на борхидрид, а втората – на такива с електроокисление на сулфиди. Съдейки от представените публикации, тези изследвания обхващат по-ранен етап от научно-изследователската работа на автора, което обаче не намалява тяхната актуалност. Авторът е възприел интересен подход, като във всяка част най-напред прави критичен преглед на състоянието на проблема и отразяването му в специализираната литература, след което представя и дискутира собствените си резултати, а накрая завършва със своето виждане за перспективи и насоки за бъдещи изследвания. Последното е особено ценно не само с оглед на бъдещата му работа, но и изключително полезно като помагало за неговите докторанти и по-млади сътрудници.

Без да омаловажавам ни най-малко представението в Глава I изследвания, определено смятам, че основната тежест на дисертацията е **Глава II**, която по мое мнение спокойно би могла да бъде самостоятелен и завършен дисертационен труд. Вече отбелязах актуалността на тази проблематика, но следва да се подчертае и фактът, че сред научната колегия в нашата страна тази тематика се развива само от няколко научни екипа и проф. Марио Митов безспорно има лидираща роля. Биоелектрохимичните системи са сложни, нелинейни системи. Възпроизводимостта при този тип измервания често е проблем. Задълбочените изследвания изискват продължителен период от време. Необходим е мултидисциплинарен подход и познаване на голям набор от аналитични, биохимични и електрохимични методи, нестандартни експериментални техники, статистически методи за обработка и анализ на резултатите. Всичко това е налице в деветте части на Глава II.

В части II.1 до II.4 авторът прави брилянтен преглед на теоретичните основи на биоелектрохимичните системи – същност и видове; термодинамични параметри и основни кинетични уравнения, описващи поведението им, включително и критерии за ефективност; експериментални методи за определяне на електрическите и електрохимични характеристики; микробиологични и биохимични методи за оценка и анализ; моделиране на протичащите процеси и съществуващи утвърдени модели,

описващи поведението на различни видове биоелектрохимични системи. В края на част II.4 авторът, следвайки своя подход от Глава I, отново обобщава нерешените проблеми и дава насоките, които трябва да се следват, за да се постигне подобрене в биоелектрохимичните технологии за енергопробразуване: подобряване дизайна на реакторите; изследване влиянието на експлоатационните условия; оптимизиране на условията за формиране на електрохимично активен филм; работа в периодичен режим за постигане на максимална производителност; комбинирано използване на микробиални горивни елементи и електролизьори. Тези насоки авторът спазва стриктно при провеждане и представяне на нучните резултати, описани и дискутирани детайлно в части II.5 до II.9 на дисертационния труд.

Част II.5 е посветена на дрождени биогоривни елементи. В резултат на дългогодишна работа в екип е създадена комплексна методология за установяване произхода на електрохимичната активност на различни микроорганизми. Варирани са условията в биоелектрохимичната система с оглед оптимизиране на извънклетъчния електронен пренос, подобряване на електрическите характеристики и проследяване на метаболитните промени в клетките.

Изучени са промените в клетъчния дрожден метаболизъм при специфични условия чрез умело използване на биогоривните елементи като инструментарий за проследяване и регистриране на тези промени. Доказано е, че електрони, произхождащи от митохондриалните процеси за окисление на субстрата, се пренасят екстрацелуларно и участват в токообразуващите процеси в дрожден биогоривен елемент.

Установено е, че стирилхинолиниевите багрила са подходящи за използване като екзогенни медиатори на външноклетъчен електронен пренос в дрожден биогоривен елемент. Чрез електроотлагане на багрилото 4-(Е)-1-етил-4-(2-(4-хидрокси-нафтаден-1-ил)винил) хинолиниев бромид върху въглероден носител са създадени модифицирани електроди с повишена електрокаталитична активност по отношение на анодната полуреакция.

Част II.6 представя оригинално, комплексно изследване на седиментен тип микробиални горивни елементи (СМГЕ), в което са варирани голям брой променливи. Използвани са соленоводни и сладководни седименти от различни акватории с различни физикохимични параметри. Проследено е влиянието на околната среда (осветеност, температура), на видовото разнообразие на микроорганизмите, и др. Установени са тенденции в промяната на електрическите характеристики на системите. Особено ценно в тези изследвания е демонстрирането на различни приложения на СМГЕ чрез лабораторни и полеви експерименти. За целта са разработени оригинални конструкции на единични клетки, които при паралелно или последователно свързване могат да осигурят необходимата енергия за продължителни автономни метеорологични измервания. Чрез разработена автоматизирана система за събиране на данни, е демонстрирано приложението на СМГЕ, стационарни на открито, за захранване на сензорен модул за дългосрочен екологичен мониторинг.

В **част II.7.** са представени директни фотосинтезиращи растителни горивни елементи – един от най-новите видове микробиални горивни елементи, които функционират на

базата на взаимодействие между растенията и почвените микроорганизми в ризосферата. Установено е, че абиотични фактори като температура, влажност и интензивност на светлината, както и цикълът ден/нощ влияят върху генерирания ток. Чрез облъчване с неполяризирана и поляризирана поли- и монохроматична светлина е установено участието на висши водни растения в директния външноклетъчен електронен пренос до анода на биогоривния елемент.

Част II.8. представя едно специфично приложение на микробиалните горивни елементи, а именно възможността те да се използват комбинирано за почистване на отпадни води и регенериране на метали. Проведените изследвания потвърждават възможността за създаване на технология за едновременно почистване на биоразградими органични продукти и регенериране на мед от отпадни води, при което допълнително се генерира и електричен ток.

Изследванията представени в последната **част II.9** на дисертационния труд се отнасят до микробиални електролизни клетки. Фокусът на проведените експерименти, е върху избора на подходящи електрокатализатори за биоелектрохимично получаване на водород. Оценена е електрокаталитичната активност по отношение на парциалната реакция на отделяне на водород на 27 новосинтезирани материали с различен състав в неутрален фосфатен електролит, с оглед потенциалното им приложение като катоди в микробиален електролизатор. С два типа модифицирани катодни материали - NiW/Ni-foam и NiMo/Ni-foam, 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. Очертани са конкретни интересни насоки за бъдещи изследвания в тази област.

Традиционно, дисертационният труд завършва с **Изводи** и **Приноси**, които са добре формулирани и представят обективно иновативността и приноса на проведените изследвания за по-нантатъшното развитие на нови алтернативни и екологични източници на енергия.

4. Методи за изследване и достоверност на материала

Както вече бе отбелязано, за постигане на целта и изпълнение на задачите, поставени в дисертационния труд са подбрани умело и приложени целево голямо разнообразие от взаимно допълващи се експериментални методи, които най-общо могат да бъдат класифицирани в четири групи:

- Методи за охарактеризиране на състав, морфология, повърхностна и обемна структура (аналитични, физични, физико-химични, спектрални), в т.ч. рентгено-структурен анализ (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM), силова атомна микроскопия, UV-VIS спектрофотометрия, йонизираща електроспрей масспектрометрия (ESI-MS/MS), ядрено магнитен резонанс (NMR), енергийно дисперсна спектрометрия (EDS)
- Електрохимични методи за изследване на механизма на протичащите електрохимични реакции и определяне на електрическите характеристики на изследваните обекти, като циклична и линейна волтаметрия, поляризационни

криви, хроноамперометрия, хронопотенциометрия, електрохимична импедансна спектроскопия

- Класически микробиологични и молекулярно биологични методи за идентифициране на биологичните обекти
- Статистически методи за обработка и анализ на резултатите - регресионен анализ, методи за оценка на плътността на вероятността (Kernel density plot метод, метод на Huber)

Чрез тези методи са получени голямо количество експериментални данни за характеристиките на изследваните материали, електроди и системи, чиято достоверност не буди никакво съмнение. Експерименталните условия са подходящо подбрани, което гарантира успешното провеждане на експериментите. Много добро впечатление прави логичната последователност при провеждане на изследванията и представянето на резултатите в дисертационния труд, както и подчертаването на ролята на екипната работа, там където изследванията са правени в сътрудничество с други изследователи и научни екипи.

6. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд

Приносите на представения дисертационен труд са обективно оценени и ясно формулирани от самия автор и аз няма да ги повтарям. Ще отбележа само, че представените изследвания, макар и фокусирани върху една обща тематика - алтернативни екологични източници на енергия, всъщност са доста разнородни от гледна точка на вида на изучаваните обекти, методиките за изследване на протичащите процеси и явления, както и областите на тяхното приложение.

Изброените от проф. Митов приноси имат както чисто научен и познавателен характер – създаване на нови знания в една актуална многообещаваща тематична област, така и ярко изразен научно-приложен характер - конструиране на оригинални по състав, дизайн и приложение микроенергийни системи и демонстрация на техните експлоатационни характеристики в лабораторни, в близки до реални и в полеви условия.

Представената дисертация е един мащабен научен труд, който без всякакво съмнение обобщава значими собствени научни изследвания и ги съпоставя със съществуващото състояние на проблема в международен аспект. Дисертационният труд категорично ще допринесе за по-нататъшното успешно развитие на биоелектрохимичните микроенергийни системи.

7. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания

Представената дисертация е написана стегнато, ясно и балансирано и въпреки големия обем, следва неотклонно заложената от автора логика. Материалът е представен в научно издържан и терминологично безупречен стил, което говори за високата ерудиция и осведоменост на проф. Митов.

Нямам критични бележки. Като препоръка бих обърнала внимание на разнородното обозначаване на използваните съкращения – на места за един и същи термин се ползват

акроними на български език, а на други – на английски. Същевременно има термини, за които се ползват различни съкращения. Това разминаване обаче, до голяма степен се компенсира с представения в началото на дисертационния труд списък на използваните съкращения.

Специално бих искала да подчертая значимостта на постигнатите резултати по конструиране и изследване на седиментни микробиални горивни елементи. Имайки предвид нивото на разработките на автора по тази тематика и особено конструирането на реална (скалирана/мащабирана) система, проведените дългосрочни тестове в полеви условия и получените много добри резултати, както и възможностите за раширяване на областите на приложение на тези системи, горещо препоръчвам на автора да продължи своите изследвания в тази насока и да помисли за патентоване на разработките си.

8. Публикации, включени в дисертационния труд и отражение в научната литература

Дисертационният труд включва резултати от научни изследвания, голяма част от които са докладвани в общо 42 научни труда в периода 2006 – 2018 г. От тях 27 статии са публикувани в реномирани списания с импакт фактор (14 международни и 13 национални). Публикациите са в съавторство с 3-5 автора, което е типично за изследователската тематика, изискваща комбинация на учени с допълваща се експертиза. В 11 от работите проф. Митов е първи автор. Общият брой статии в реферирани издания с импакт фактор на кандидата е 112, а забелязаните цитати на неговите трудове надхвърлят 660. Тази количествена статистика е много добра и е още едно доказателство за качеството на научните изследвания на кандидата и неговото достойно място в международната научна общност по тази проблематика.

9. Преценка на автореферата

Авторефератът е направен съгласно изискванията, като напълно отразява получените в дисертацията резултати и приноси. Дисертантът е попълнил точно всички документи, необходими за защитата.

10. Заключение

В заключение ще отбележа, че дисертационният труд представя проф. д-р Марио Митов като изграден учен със задълбочени познания и експериментални умения в теоретичните и приложни аспекти на електрохимията и биоелектрохимията. Той безспорно е експерт в областта на алтернативните електрохимични източници на енергия, в частност - горивни елементи, микробиални горивни и електролизни клетки. Владее редица съвременни аналитични и електрохимични методи, както и специфични експериментални техники за изследване. Прилага умело статистически методи за анализ, което му позволява да поставя и успешно да решава проблеми в тази актуална и важна мултидисциплинарна област.

По обем, методично ниво, качество на проведените изследвания, значимост на получените резултати и приноси на дисертационния труд, както и по наукометрични данни, проф. д-р Марио Митов напълно покрива изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение.

Въз основа на гореизложеното и като изхождам преди всичко от приложните и методични приноси на дисертационния труд за електрохимията, биоелектрохимията и изследователската практика, както и факта, че дисертантът вече се е утвърдил като висококвалифициран учен с международно признание в своята област, с убеденост ще гласувам Научното жури да **присъди на проф. д-р Марио Йорданов Митов научната степен ДОКТОР НА НАУКИТЕ** в Научно направление 4. Природни науки, математика и информатика, научна област 4.2. Химически науки, специалност „Неорганична химия“.

София, 19.08. 2019 г.

/проф. дхн Е. Славчева/

R E V I E W

of dissertation for awarding a scientific degree

DOCTOR OF SCIENCES

Scientific field 4. Natural sciences, mathematics and informatics

Scientific direction 4.2. Chemical Sciences

Specialty "Inorganic Chemistry"

**Topic: Electrochemical Systems
for Green Energy Production**

Author: Prof. Dr. Mario Yordanov Mitov

Reviewer: Prof. Evelina Pavlova Slavcheva, DSc

1. Brief biography of the applicant

Mario Yordanov Mitov was born in 1963 in Svishtov. He completed his higher education in 1985 at the Higher Institute of Chemical Technology - Sofia (now CTMU), specialty in "Electrochemical Production and Power Sources". In 1987 he started working as an assistant at South-West University "Neofit Rilski". In 2000, he defended his PhD degree and then, subsequently held the positions of Senior Assistant, Chief Assistant, Associate Professor (2007) and Professor (2012). He lectures on "General and Inorganic Chemistry" and "Electrochemistry"; supervises graduate and doctoral students. Along with his teaching activity, he carries out very successful scientific and applied research. His main scientific interests are in the field of electrochemical material science, electrochemical power sources and bioelectrochemistry. He is an author of 112 scientific articles, most of them published in specialized journals with high impact factor, textbooks and tutorial materials, as well as numerous papers presented at international scientific conferences. Hirsch Index - 14. He has been leader and coordinator of 2 international and 14 national and institutional projects.

2. Relevance of the problem

The dissertation presented by Prof. Mitov is dedicated to a very important topic not only for Bulgaria but also for Europe and the world - development of alternative energy sources for providing the society with clean, safe and efficient energy. It is well known that the intensive growth of human industrial activity and the development of vehicles using traditional energy sources, which burn significant emissions of carbon dioxide and other harmful gases, impair air quality and cause a greenhouse effect thus, causing adverse climate change on Earth. The enhanced public concern about climate changes, uncertainty about the future availability of fossil fuels and political concerns about energy security, stimulate the global interest in

renewable energy and in various innovative technologies for its storage - chemical, mechanical, thermal, magnetic, etc.

The electrochemical technologies for conversion and storage of renewable energy are subject of increased scientific and industrial interest, as they are highly efficient, reliable and environmentally friendly. In addition to the traditionally used lead-acid, lithium-ion and metal-hydride batteries, new types of batteries and supercapacitors have been developed in the recent years with improved characteristics for specific stationary and mobile applications, as the hydrogen electrochemical energy technologies have been recognized as the most attractive from the environmental point of view.

The hydrogen-based energy storage and conversion systems - electrolysis cells, fuel cells and reversible bifunctional devices are extremely promising. The hydrogen is often considered (along with electricity) as a 21st century energy vector that will play a key role in the future a sustainable circular economy. The mobile and stationary hydrogen-powered energy systems are zero-emission technologies which can be used to provide clean energy and heat in all sectors of the economy and households. In the recent years, there has been a growing interest in various bioelectrochemical systems - microbial fuel cells, bioelectrolysis cells, reversible and bifunctional systems that, in addition to hydrogen and/or electricity production, can be used for other practical applications - wastewater treatment, deposition of metals, etc. These systems are also a powerful tool for basic scientific research, including the study of the mechanisms of cellular metabolism.

The dissertation presented is a comprehensive and targeted research, which summarizes the results of the development and testing of 7 different types of electrochemical and bioelectrochemical systems, which are part of the latest trends in this field.

3. Characteristics of the thesis

The dissertation is written on 333 pages including: content; lists of 186 figures included, 36 tables and 5 schemes; list of abbreviations used; resume; introduction; purpose and tasks; two main chapters presenting and discussing the scientific results; conclusions; contributions; a list of references cited; annex; list of 42 publications on which the thesis is based.

The **Summary** presents in a synthesized and popular language the most important results of the author's many years of work. It is extremely useful for the reader to get an idea of the problems, the scope and the importance of the research performed.

The following is an **Introduction** that substantiates the relevance of the selected scientific topic and provides a brief but extremely meaningful historical overview of the development of the different types of fuel cells, their working principle, the specific characteristics and fields of application, as well as a summary of the challenges that have not yet been solved, hindering the massive deployment of these environmentally friendly energy systems into the household and industry. Very smoothly and logically, the introduction ends with the presentation of biological fuel cells and electrolyzers, which have become popular as microbial energy conversion systems.

The purpose of the dissertation is short and precisely formulated, and the setting of the specific tasks for its achievement, speak about the author's ability to plan competently and to carry out his scientific research effectively in the short and long term studies.

Chapter I consists of two parts - one on the development and study of fuel cells with direct oxidation of borohydride, and the second on those with sulfide electrooxidation. Judging from the publications presented, these studies cover an earlier stage of the author's research work, which, however, does not diminish their relevance.

The author has taken an interesting approach - in each part he starts with critical review on the state of the art of problem in the specialized literature, then presents and discusses his own results, and finally concludes with his vision of the perspectives and directions for future research. The latter is particularly valuable not only in view of his future work, but also extremely useful in helping his doctoral students and younger associates.

Without neglecting in the least the research presented in Chapter I, I am convinced that the main score of the dissertation is **Chapter II**, which in my opinion could be an independent and completed dissertation. I have already noted the relevance of the bioelectrochemical energy systems in the contemporary clean energy issue. However, it should also be emphasized that among the scientific colleges in our country only a few scientific teams work in this field and Prof. Mario Mitov undoubtedly plays a leading role. The bioelectrochemical systems are complex, nonlinear systems. Reproducibility with this type of measurements is often a problem. In-depth research requires an extended period of time. A multidisciplinary approach and knowledge of a wide range of analytical, biochemical and electrochemical methods, non-standard experimental techniques, statistical methods for processing and analysis of results are required. All this is present in the nine parts of Chapter II.

In Parts II.1 to II.4 the author provides a brilliant overview of the theoretical foundations of bioelectrochemical systems - nature and types; thermodynamic parameters and basic kinetic equations describing their behavior, including performance criteria; experimental methods for determining electrical and electrochemical characteristics; microbiological and biochemical methods for evaluation and analysis; modeling of ongoing processes and existing validated models describing the behavior of different types of bioelectrochemical systems. At the end of Part II.4, the author, following his approach adopted in Chapter I, again summarizes the unresolved problems and gives directions that must be followed in order to achieve an improvement in the bioelectrochemical energy generation technologies: improving reactor design; study of the impact of operating conditions; optimization of the conditions for the formation of an electrochemically active film; reverse operation for maximum performance; combined use of microbial fuel cells and electrolyzers. The author strictly adheres to these guidelines when conducting and presenting the results obtained, described and discussed in details in Parts II.5 to II.9 of the dissertation.

Part II.5 is devoted to yeast-based biofuel cells. As a result of many years of teamwork, a complex methodology has been developed to establish the origin of the electrochemical activity of various microorganisms. The conditions in the bioelectrochemical systems have been varied to optimize extracellular electron transfer, to improve the electrical performance, and to track the metabolic changes in the cells.

The microbial fuel cells have been used as a powerful tool to study the changes in the cellular yeast metabolism under specific conditions. The electrons derived from the mitochondrial substrate oxidation processes have been shown to be transported extracellular, participating in the current-generating processes in a yeast microbial fuel cell.

Stirylquinolinium dyes have been found to be suitable for use as exogenous mediators of extracellular electron transfer in a yeast microbial fuel cell. By electrodeposition of the dye 4-(E)-1-ethyl-4-(2-(4-hydroxy-naphthalen-1-yl) vinyl) quinolinium bromide on a carbon carrier, modified electrodes with increased electrocatalytic activity with respect to the anode half-reaction have been created.

Part II.6 presents an original, comprehensive study of sediment microbial fuel cells (SMFC), in which a large number of parameters are varied. Saltwater and freshwater sediments from different geographical areas with different physicochemical properties have been used. The influence of the environment (illumination, temperature), the diversity of the microorganisms, etc. have been monitored. Trends in changing the electrical characteristics of the systems have been identified. Particularly valuable in these studies is the demonstration of various applications of SMFC through laboratory and field experiments. For this purpose, original single cell designs have been developed that, when connected in parallel or in series, can provide the energy required for continuous autonomous meteorological measurements. Through the development of an automated data collection system, the application of outdoor stationed SMFC to power a sensor module for long-term environmental monitoring has been demonstrated.

In Part II.7. direct photosynthetic plant fuel cells have been presented - one of the newest types of microbial fuel cells that function on the basis of interaction between plants and soil microorganisms in the rhizosphere. Abiotic factors such as temperature, humidity and light intensity, as well as the day / night cycle have been found to influence the current generated in the cell. By irradiation with non-polarized and polarized poly- and monochromatic light, the involvement of higher aquatic plants in the direct extracellular electron transfer to the anode of the biofuel cell has been detected.

Part II.8. presents a specific application of microbial fuel cells, namely the ability to use them in combination for wastewater treatment and metal recovery. The conducted studies have confirmed the possibility of creating a technology for simultaneous purification of biodegradable organic products and regeneration of copper from wastewater, with simultaneous generation of electric current.

The research presented in the last **Part II.9** of the dissertation deals with microbial electrolysis cells. The focus of the experiments is on the selection of suitable electrocatalysts for bioelectrochemical hydrogen production. The electrocatalytic activity with respect to the partial hydrogen evolution reaction of 27 newly synthesized materials with different composition has been evaluated in a neutral phosphate electrolyte. Their potential application as cathodes in a microbial electrolysis cell has been considered. Using two types of modified cathode materials - NiW/Ni-foam and NiMo/Ni-foam, a higher cathodic efficiency with respect to hydrogen evolution reaction, as well as a higher energy efficiency of the microbial

electrolysis cell than those reported in the literature for non-platinum catalyst have been achieved. Particularly interesting directions for future research in this area have been outlined.

Traditionally, the dissertation ends with **Conclusions** and **Contributions**, which are well-formulated and objectively present the innovation and contribution of the research carried out to the further development of new alternative and environmental sources of energy.

4. Methods of examination and validity of the material

As already noted, in order to achieve the goal and fulfill the tasks set in the dissertation, a wide variety of mutually complementary experimental methods, which can generally be classified into four groups, have been skillfully selected and targeted:

- Methods for characterizing composition, morphology, surface and volume structure (analytical, physical, physicochemical, spectral), incl. X-ray structural analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), UV-VIS spectrophotometry, ionizing electrospray mass spectrometry (ESI-MS/MS), nuclear magnetic resonance (NMR), energy dispersive spectrometry (EDS)
- Electrochemical methods for investigation of the mechanism of the electrochemical reactions and determination of the electrical characteristics of the studied objects, such as cyclic and linear voltammetry, polarization curves, chrono amperometry, chronopotentiometry, electrochemical impedance spectroscopy
- Classical microbiological and molecular biological methods for identifying biological objects
- Statistical methods for processing and analysis of results - regression analysis, methods for estimation of probability density (Kernel density plot method, Huber method)

By means of these methods a large amount of experimental data on the characteristics of the studied materials, electrodes and systems have been yielded, the reliability of which is beyond any doubt. The experimental conditions are appropriately selected, which guarantees the successful conduct of the experiments. The logical consistency in conducting the research and presenting the results, as well as the emphasizing the role of teamwork where research has been done in collaboration with other researchers, leaves a very good impression.

6. Scientific and applied contributions of the dissertation

The contributions of the dissertation presented are objectively evaluated and clearly formulated by the author himself, and I will not repeat them. I will note only that the presented studies, although focused on a common topic - alternative environmentally friendly energy sources, are in fact quite different in terms of type of objects studied, methodologies for investigating the ongoing processes and phenomena, as well as the fields of their application.

The contributions listed by prof. Mitov have both a purely scientific significance - creation of new knowledge in an up-to-date prospective thematic area, as well as a pronounced applied character - construction of original micro-energy systems in regard to their composition,

design and application as well as demonstration of their operational characteristics in laboratory, in near to real and in-field conditions.

The dissertation presented is a complex scientific work that undoubtedly summarizes significant own research results and compares them with the existing state of the art in global aspect. The dissertation will strongly contribute to the further successful development of bioelectrochemical micro energy systems.

7. Critical notes and recommendations for future research

The dissertation presented is written in a concise, clear and balanced manner, and despite its large volume, it follows strictly the logic set by the author. The material is presented in a well-maintained and terminologically flawless style, which speaks to the high erudition and awareness of prof. Mitov.

I have no critical remarks. As a recommendation, I would like to draw attention to the heterogeneous designation of abbreviations used – for the same term the used acronyms are sometimes in Bulgarian and in othertimes in English. There are also different abbreviations used for one term. However, this discrepancy is compensated to great extent by the list of abbreviations added at the beginning of the dissertation.

I would particularly like to emphasize the importance of the results achieved regarding the design and investigation of sediment microbial fuel cells. Given the proven high level of the author's expertise on this subject, the constructed scaled-up real system, the long-term field tests performed and the very good results obtained, as well as the existing possibilities for expanding the areas of application of these systems, I strongly recommend the author to continue his research in this direction and also to consider patenting of his inventions.

8. Publications included in the dissertation and reflection in the scientific literature

The dissertation includes research results, most of which have been reported in a total of 42 scientific papers in the period 2006 - 2018. 27 of these articles have been published in reputed journals with impact factor (14 international and 13 national). The publications are co-authored with 3-5 authors, which is typical of research topics requiring a combination of scientists with complementary expertise. In 11 of these works prof. Mitov is the first author.

The total number of articles in refereed journals with an impact factor of the candidate is 112 and the noted quotations of his works exceed 660. This quantitative statistics is very good and is additional proof of the quality of the candidate's research and his well noticeable place in the international scientific community in this field of science.

9. Evaluation of the abstract

The abstract is made according to the requirements, fully reflecting the results and contributions received in the dissertation. The applicant has completed exactly all the documents required for the defense.

10. Conclusion

In conclusion, the dissertation presents prof. Mario Mitov as a well-established scientist with extensive knowledge and experimental skills in the theoretical and applied aspects of electrochemistry and bioelectrochemistry. He is undoubtedly an expert in the field of alternative electrochemical energy sources, in particular - fuel cells, microbial fuel cells and bioelectrolysis cells. He is proficient in a number of modern analytical and electrochemical methods, as well as in specific experimental research techniques. He applies skillfully statistical methods of analysis, which enables him to pose and successfully solve problems in this contemporary and important multidisciplinary scientific field.

In terms of volume, methodological level, quality of the conducted research, significance of the obtained results and contributions of the dissertation, as well as scientometric data, prof. Mario Mitov fully covers the requirements of the Law for the development of academic staff in Republic of Bulgaria and the Rules for its implementation.

Based on the all stated above, and primarily on the applied and methodological contributions of this dissertation to electrochemistry, bioelectrochemistry and research practice, as well as taking into consideration the fact that the applicant has already established himself as a highly qualified scientist with international recognition in the field, **I will confidently vote jury to award Prof. Dr. Mario Yordanov Mitov scientific degree DOCTOR OF SCIENCE** in Scientific field 4. Natural Sciences, Mathematics and Informatics, Scientific direction 4.2. Chemical Sciences, Scientific specialty “Inorganic Chemistry”.

Sofia, 19.08. 2019

/ Prof. DSc. E. Slavcheva/