

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научната степен "доктор на науките"
при Природо-математичния факултет на Югозападния университет „Неофит
Рилски“-гр. Благоевград,

Автор на дисертационния труд: проф. инж. д-р Марио Йорданов Митов

Тема на дисертационния труд: "Електрохимични източници на екологично чиста
енергия"

Научна област 4. Природни науки, математика и информатика

Научно направление 4.2. Химически науки

Рецензент: проф. д-тн Венко Николаев Бешков

I. КРАТКИ БИОГРАФИЧНИ ДАННИ ЗА КАНДИДАТА

Проф. инж. д-р Марио Йорданов Митов е роден на 2 март 1963 г. Висшето си образование като инженер-химик завършва през 1985 г. по специалността „Електрохимични производства“ във ВХТИ-София (сега ХТМУ). Защищава дисертация за научната степен „доктор“ в ЮЗУ през 2000 г. За периода 1987-2007 г. той е асистент и главен асистент в ЮЗУ; от 2007 до 2012 – доцент в същия университет. През 2012 г. той е избран за професор в ЮЗУ.

Преподавателската му дейност се е изразявала във водене на упражнения, четене на лекции и ръководство на дипломанти и докторанти по предметите обща и неорганична химия, физикохимия, електрохимия.

Проф. М. Митов е участвал в 18 изследователски проекта, от които пет са финансирани от европейски програми. В десет от тях той е или ръководител на екип или ръководител на самия проект.

Проф. М. Митов е автор (в съавторство) на 112 научни съобщения, от които 61 са в списания с импакт-фактор, тринадесет – в реферирани списания без импакт-фактор и двадесет и шест – в материали от конференции. По тях са забелязани 398 цитата, съгласно приложената справка от Scopus.

II. ПРЕЦЕНКА НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационният труд се основава на 42 научни труда, от които двадесет и седем са в списания с импакт-фактор (Bulgarian Chemical Communications, IF =

0.25). Останалите са отпечатани в други международни и национални списания в чужбина и в материали на научни форуми у нас и в чужбина. Дисертационният труд съдържа най-интересните резултати с научна стойност, изложени в публикациите.

Забелязани са общо около 400 цитата върху публикациите на автора, а само върху трудовете, включени в дисертацията – 178.

Наукометричните данни напълно задоволяват изискванията в Правилника на ЮЗУ и Правилника за прилагане на ЗРАСРБ за присъжданата научна степен “доктор на науките”.

III. ОСНОВНИ ПРИНОСИ В НАУЧНАТА, НАУЧНО-ПРИЛОЖНАТА И ПРЕПОДАВАТЕЛСКА ДЕЙНОСТ НА КАНДИДАТА

Актуалност на разработвания проблем

Разработването на нови екологично чисти и възобновяеми енергийни източници и процеси е основен приоритет в икономическата политика и изследователско-приложните дейности в развитите страни. Темата на рецензирания дисертационен труд напълно съответства на този приоритет. В него са разгледани нови възможности за добива на енергия в горивни клетки с новости във водородната енергетика, замяната на водорода със сероводород, прилагането на микробни горивни клетки с различни приложения, растителни горивни клетки с фотосинтеза, микробни електролизни процеси. Въпреки че някои от тези процеси засега имат само познавателно значение и научен интерес, те са обещаващи да станат практически значими в недалечно бъдеще. Затова тематиката, разработвана в дисертацията е актуална във висока степен.

2.Познава ли дисертантът състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал?

Дисертантът работи в областта на електрохимията и процесите в горивните клетки повече от 25 години. Прегледът на публикациите му за този период показват развитие и последователност в поставяните цели, използваната методология и апаратура. Цялостното впечатление от представения текст е, че дисертантът владее отлично литературния материал, експерименталните методи на изследване и извежда убедително работни хипотези за наблюдаваните явления.

Избраната методика може ли да даде отговор на поставената цел и задачи на дисертационния труд?

В публикациите по дисертационния труд са прилагани различни общоприети методи в електрохимичните изследвания и най-нови методи за охарактеризиране на материали. Наред с галваностатичните изследвания на поляризационните процеси, цикличната волт-амперометрия и електрохимичната импеданс-спектроскопия са използвани съвременни методи за охарактеризирането на приготвените нови катализатори и електроди (рентгено-структурен анализ-XRD, атомно-силова микроскопия-AFM, сканираща електронна микроскопия-SEM, EDS-анализ). Във връзка с изследването на микробните процеси са приложени методи за ензимен анализ и микробиологични и молекулярно-биологични методи за охарактеризиране и идентифициране на култивираните микроорганизми. Съчетаването на всички тези методи е залог за успешното извършване на експериментите и за формулиране на правдоподобни хипотези за естеството на процесите, протичащи в микробните горивни клетки.

В какво се заключават научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд?

Разглежданите теми в дисертацията се разпределят между няколко области:

1. Горивни клетки, използващи борохидридни аниони (BH_4^-), чрез които става пренос на водорода и възможност за неговото складиране и вторична употреба в традиционен водороден горивен елемент. Това е показано при волт-амперометричните изследвания. Обърнато е внимание на конкуриращите се хидролизни реакции в анолита, при които спада добивът по ток поради непълно протичане на електродната реакция на окисление на борохидридния йон. Изследвани са различни водород-задържащи фабрични сплави (означени като AB_5) като метал-хидридни електроди за целите на анодното окисление на борохидридни аниони в горивен елемент. След снемане на XRD-спектри на електродите се оказва, че водородът се включва в кристалната решетка на катализатора и може да служи като източник на водород за вторична употреба в горивен елемент. Предварителното третиране на електродите с натриев

борохидрид подобряват електрохимичните характеристики: потенциалът на отворената верига се премества към по-отрицателни стойности, а свърхнапрежението на анодния пренос. При работа в силно алкална среда (6 М КОН) се минимизират паразитните хидролизни процеси във водната среда за сметка на електродните процеси.

Приносите на дисертацията в тази част определям като „доказване с нови средства на съществени страни на вече съществуващи научни проблеми“.

2. Изследвана е възможността за използването на сероводород (или хидросулфидни йони) като редуктор в горивна клетка при използването на нитратни аниони като окислител. Идеята е примамлива от гледна точка на едновременното премахване на двата замърсителя, съчетано с добива на електроенергия. Макар и скромни като добив и плътност на мощността резултатите показват, че този подход заслужава внимание, поне за обезвреждането на замърсителите. Както се вижда по-нататък, използването на протон-обменна мембрана (Nafion) е за предпочитане пред солевия мост, при който вътрешното съпротивление на горивната клетка е недопустимо високо.

Приносите на дисертацията в тази част определям като „доказване с нови средства на съществени страни на вече съществуващи научни проблеми“.

3. Основната тежест на изследванията пада върху микробните горивни клетки (с използването на дрожди). Изследванията са проведени както с интактни дрождени клетки, така и с ензимни митохондриални фракции от рождените клетки. Сътрудничеството на електрохимици с микробиолози е допринесло за провеждането на изследванията на много високо научно ниво и за формулирането на правдоподобни хипотези за процесите, протичащи в живите микробни клетки, при екстрацелуларен пренос на електрони и електродни реакции.

Установено е с ЕИС, че електрохимичните характеристики на дрождите се променят във различните фази на растеж на културата. Този извод е интересен, а не е очевиден.

Особено внимание представляват изследванията с изкуствени екстрацелуларни медиатори-преносители на електрони (специално за целта синтезирани багрила), сравнени с поведението на микробните горивни елементи при естествени (NAD^+/NADH). Определен сериозен принос е заключението, че в присъствие на инхибитори някои от изкуствените медиатори (метиленово синьо, DANSQI, D3, съгласно означенията на автора) заменят естествените, блокирани от инхибитора и способстват за протичането на редокс-процесите в горивния елемент. Друг важен извод е, че някои багрила се включват в преноса на електрони (като електрон-акцептори) заедно с естествения ко-фактор NADH. Направени са успешни опити за нанасяне на багрилата (напр. D3) върху електродите на горивния елемент.

С помощта на циклична волт-амперометрия и електрохимична импедансна спектроскопия е изследвана биокаталитичната (ензимната) активност на дрождени клетки при три субстрата: ацетат, фруктоза и ацетат/малат. Установява се образуването на вторични въглехидрати и повишаване на малатната активност. Предложена е разумна хипотеза за синтезирането на модифицирани ендогенни медиатори в зависимост от субстрата с предполагаем биохимичен механизъм. Общо взето, биоелектрохимичните изследвания в условията на микробни горивни клетки се оказват много добро средство за установяването на метаболитните пътища при изследваните микроорганизми.

Приносите на дисертацията в тази част определям като „доказване с нови средства на съществени страни на вече съществуващи научни проблеми“ и „получаване и доказване на нови факти“.

4. Изследвани са т.нар. седиментни горивни клетки, при които става генериране на електродвижеща сила за сметка на биологичната активност на микробни съобщества в присъствие на въглеродни източници (най-често - замърсители на природни води). Опитите са извършени в горивни елементи без разделящи мембрани в естествени условия. Интерес представляват опитите за пулсационно водене на електрохимичния процес, при което микробните клетки проявяват капацитивни свойства, а потенциалът на отворената верига нараства значително. Обсъдени са възможностите за използване на седиментните горивни елементи за

поддържане на мониторинга на околната среда в природата в автономен режим. Показан е и ефекта на осветяване на микробната култура, при което се постига работа в цикличен режим. Положителният ефект се свързва (отчасти) с генерирания кислород в катодното пространство вследствие фотосинтеза.

На базата на собствени изследвания е предложен и метод за отстраняване на йони на тежки метали (мед, желязо, манган, кадмий, хром, кобалт и пр.), чиито разтвори се подават в анодното пространство на горивния елемент и там се редуцират.

Приносите на дисертацията в тази част определям като „Създаване на нови методи“ и „получаване и доказване на нови факти“.

5. Разгледани са възможностите за растителни горивни елементи на базата на фотосинтеза. Демонстрирани са възможностите на водни растения (*Lemna minuta*, *Lemna valdiviana*) за биокатализатори, като е установено, че мощността на горивния елемент (макар и скромна) се влияе от осветяването. Интересно е, че най-добър ефект има червената светлина. Неясен е терминът „поляризирана светлина“. Едва ли става дума за поляризация в смисъла на оптичната активност на органичните съединения.

С помощта на ЕИС е показано, че преносът на заряда става по различен механизъм при различно облъчване.

Приносите на дисертацията в тази част определям като „Създаване на нови методи“ и „получаване и доказване на нови факти“.

6. Накратко са разгледани възможностите за електролиза с помощта на микробиални електролизни клетки. ***Положителното в случая е, че разлагането на водата с получаване на водород става при по-ниско приложено напрежение, отколкото при абиотични условия.*** Като електроди са използвани и са изследвани новосинтезирани нано-композитни материали, представляващи сплави на никела, кобалта и желязото с примеси на бор, волфрам и форфор и дотирани с паладий и злато. Наблюдава се понижение на свръх-напрежението на катода в сравнение с не-дотирани сплави.

Приносите на дисертацията в тази част определям като „създаване на нови методи“ и „получаване и доказване на нови факти“.

Авторефератът направен ли е съгласно изискванията, правилно ли отразява основните положения и основните приноси на дисертационния труд?

Авторефератът правилно отразява съдържанието на дисертационния труд. В него липсва списък на цитатите на публикациите, върху които се гради дисертационния труд.

IV. КРИТИЧНИ ЗАБЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ

Дисертационният труд е написан в монографичен стил и затова понякога е трудно да се разграничат приносите на автора от известното в литературата. Освен това, добре би било да има приложен списък със съкращенията и аббревиатурите за улеснение на читателя.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Качеството на изпълнение на задачите, поставени в дисертационния труд, установените зависимости, изследването на наблюдаваните явления, развитите насоки за бъдещи приложения на горивните клетки (микробни, растителни) ми позволява убедено да препоръчам на почитаемото жури да присъди научната степен "доктор на науките" на проф. д-р инж. Марио Йорданов Митов.

София, 20 август, 2019 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

(проф. д-р Венко Н. Бешков)

REVIEW

on dissertation for obtaining the degree of Doctor of Science at the Faculty of Mathematics and Natural Sciences of South-West University "Neofit Rilski" -

Blagoevgrad,

Author of the dissertation: Prof. Dr. Mario Yordanov Mitov

Thesis topic: "Electrochemical Systems for Green Energy Production"

Scientific field 4. Natural sciences, mathematics and informatics

Scientific direction 4.2. Chemical Sciences

Reviewer: Prof. Dr. Venko Nikolaev Beschkov

I. SUMMARY OF CANDIDATE BIOGRAPHICAL DATA

Prof. Dr. Mario Yordanov Mitov was born on March 2, 1963. He completed his higher education as a chemical engineer in 1985 in the specialty "Electrochemical Productions" at Higher Institute of Chemical Technology - Sofia (now CTMU). He defended his dissertation for the doctorate degree at SWU in 2000. For the period 1987-2007 he was an assistant and chief assistant at SWU; from 2007 to 2012 - Associate Professor at the same university. In 2012, he was elected as professor at SWU.

His teaching activity consisted of conducting exercises, lecturing and directing graduate and doctoral students in the subjects of general and inorganic chemistry, physicochemistry, electrochemistry.

Prof. M. Mitov has participated in 18 research projects, five of which are funded by European programs. In ten of them, he is either the team leader or the project manager.

Prof. M. Mitov has authored (co-authored) 112 scientific papers, 61 of which are in Impact Factor journals, thirteen - in Non-Impact Factor refereed journals and twenty-six - in conference proceedings. 398 citations were noticed, according to the attached Scopus report.

II. ASSESSMENT OF PUBLICATIONS INCLUDED IN THE DISSERTATION

The dissertation is based on 42 scientific papers, twenty-seven of which are in Impact Factors (Bulgarian Chemical Communications, IF = 0.25). The rest are published in other international and national journals abroad and in materials in scientific forums in Bulgaria and abroad. The dissertation contains the most interesting results of scientific value set out in the publications.

A total of about 400 citations were noted on the author's publications, and only on the works included in the thesis - 178.

Scientometric data completely satisfy the requirements in the Regulations of the South-West University and the Regulations for the implementation of the Law for the Development of Academic Staff in the Republic of Bulgaria for the awarded scientific degree “Doctor of Sciences”.

III. MAJOR CONTRIBUTIONS TO THE CANDIDATE SCIENTIFIC, APPLIED AND TEACHING ACTIVITIES

The relevance of the problem being developed

The development of new clean and renewable energy sources and processes is a major priority in economic policy and research and development activities in developed countries. The topic of the dissertation reviewed corresponds entirely to this priority. It discusses new possibilities for energy production in fuel cells with innovations in hydrogen energy, replacement of hydrogen with hydrogen sulphide, application of microbial fuel cells with various applications, plant fuel cells with photosynthesis, microbial electrolysis processes. Although some of these processes are only of cognitive and scientific interest so far, they are promising to become practically significant in the near future. Therefore, the topics developed in the dissertation are highly relevant.

Does the candidate know the state of the problem and evaluate the literature material creatively?

The candidate has been working in the field of electrochemistry and processes in fuel cells for over 25 years. A review of his publications during this period shows the development and consistency of the goals set, the methodology and apparatus used. The overall impression of the presented text is that the candidate is fluent in literary material, experimental methods of research and convincingly working hypotheses about the phenomena observed.

Can the chosen methodology answer the set goal and tasks of the dissertation?

Various generally accepted methods in electrochemical research and the latest methods for characterization of materials have been applied in the dissertation publications. In addition to galvanostatic studies of polarization processes, cyclic voltametry and electrochemical impedance spectroscopy, modern methods have been used to characterize the prepared new catalysts and electrodes (X-ray structural analysis-XRD, atomic-force microscopy, AF-microscopy, EDS analysis). In connection with the study of microbial processes, methods for enzymatic analysis and microbiological and molecular biological methods have been applied to characterize and identify the cultured microorganisms. The combination of all these methods is the key to the successful completion of the experiments and the formulation of plausible hypotheses about the nature of the processes occurring in the microbial fuel cells.

What are the scientific and applied contributions of the dissertation?

The topics covered in the dissertation are divided into several areas:

1. Fuel cells using borohydride anions (BH_4^-), through which hydrogen transfer and the possibility of its storage and secondary use in a traditional hydrogen fuel cell are possible. This is shown in volt-amperometric studies. Attention is paid to competing hydrolysis reactions in the anolyte, in which the current yield decreases due to the incomplete electrode reaction of oxidation of the borohydride ion.

Various hydrogen-containing alloys (referred to as AB_5) as metal hydride electrodes have been investigated for the purpose of anodic oxidation of borohydride anions in a fuel cell. After the XRD spectra of the electrodes are taken, it turns out that hydrogen is incorporated into the crystal lattice of the catalyst and can serve as a source of hydrogen for secondary use in the fuel cell. Pre-treatment of the sodium borohydride electrodes improves the electrochemical characteristics: the open circuit potential is shifted to more negative values and the anode overpotential decreases. When working in a highly alkaline medium (6 M KOH), the parasitic hydrolysis processes in the aqueous medium are minimized at the expense of the electrode process.

I define the contributions of the dissertation in this section as "proving with new means on the essential sides of already existing scientific problems".

2. The possibility of using hydrogen sulphide (or hydrosulfide ions) as a reducer in a fuel cell using nitrate anions as an oxidizing agent has been investigated. The idea is tempting in terms of the simultaneous elimination of both pollutants, combined with power generation. Although modest in yield and power density, the results show that this approach is worthy of consideration, at least for the disposal of pollutants. As can be seen further, the use of a proton exchange membrane (Nafion) is preferable to a salt bridge where the internal resistance of the fuel cell is unacceptably high.

I define the contributions of the dissertation in this section as "proving with new means on the essential sides of already existing scientific problems".

3. The main focus of the studies is on microbial fuel cells (using yeast). Both intact yeast cells and enzyme mitochondrial fractions from birth cells were explored. The collaboration of electrochemists with microbiologists has contributed to conducting research at a very high scientific level and formulating plausible hypotheses about the processes occurring in living microbial cells during extracellular electron transfer and electrode reactions.

It has been established with the EIS that the electrochemical characteristics of yeast change at different stages of growth. This conclusion is interesting, not obvious.

Particular attention is paid to studies with artificial extracellular electron mediators (especially synthesized dyes) compared to the behavior of microbial fuel cells in natural (NAD⁺ / NADH). A significant contribution is the conclusion that in the presence of inhibitors, some of the artificial mediators (methylene blue, DANSQI, D3, according to the author's designation) replace the natural ones blocked by the inhibitor and facilitate redox processes in the fuel cell. Another important conclusion is that some dyes are involved in the electron transfer (such as electron acceptors) together with the natural co-factor NADH. Successful attempts have been made to deposit dyes (e.g. D3) on the electrodes of the fuel cell.

Cyclic voltametry and electrochemical impedance spectroscopy have been used to investigate the biocatalytic (enzyme) activity of yeast cells on three substrates: acetate, fructose, and acetate /malate. Formation of secondary carbohydrates and increased malate activity have been identified. A reasonable hypothesis has been proposed for the synthesis of modified endogenous mediators depending on the substrate with a putative biochemical mechanism. In general, bioelectrochemical studies under microbial fuel cell conditions have proven to be a very good means of establishing the metabolic pathways of the microorganisms under study.

I define the contributions of the dissertation in this section as "proving by new means the essential aspects of already existing scientific problems" and "obtaining and proving new facts".

4. The so-called sediment fuel cells that generate electromotive force at the expense of the biological activity of microbial communities in the presence of carbon sources (most often, pollutants of natural waters) have been explored. The experiments were performed in fuel cells without separating membranes in vivo. Of interest are the attempts at pulsating control of the electrochemical process, in

which the microbial fuel cells exhibit capacitive properties and the open circuit voltage is increasing significantly. Possibilities for using sediment fuel cells to maintain environmental monitoring in nature offline are discussed. The effect of illuminating the microbial culture is also shown, whereby cyclic operation is achieved. The positive effect is related (in part) to the oxygen generated in the cathode space due to photosynthesis.

Based on own research, a method for the removal of heavy metal ions (copper, iron, manganese, cadmium, chromium, cobalt, etc.) has been proposed, the solutions of which are fed into the anode space of the fuel cell.

I define the contributions of the thesis in this section as "Creating New Methods" and "Obtaining and Proving New Facts".

5. The possibilities of plant fuel cells based on photosynthesis are considered. The potential of aquatic plants (*Lemna minuta*, *Lemna valdiviana*) for biocatalysts has been demonstrated, and it has been found that the power of the fuel cell (though modest) is influenced by illumination. Interestingly, the red light has the best effect. The term "polarized light" is unclear. It is hardly a matter of polarization in the sense of the optical activity of organic compounds.

With the help of the EIS it has been shown that the charge transfer occurs by a different mechanism under different irradiation.

I define the contributions of the thesis in this section as "Creating New Methods" and "Obtaining and Proving New Facts".

6. The possibilities of electrolysis using microbial electrolysis cells are briefly discussed. The good thing about this case is that the decomposition of water to produce hydrogen occurs at a lower applied voltage than under abiotic conditions. Newly-synthesized nano-composite materials representing nickel, cobalt and iron alloys with additions of boron, tungsten and phosphorous and doped with palladium and gold were used as electrodes. A decrease in the cathode overvoltage is observed compared to non-doped alloys.

I define the contributions of the dissertation in this section as "creating new methods" and "obtaining and proving new facts".

Is the abstract made in accordance with the requirements, does it correctly reflect the basic principles and main contributions of the dissertation?

The abstract correctly reflects the content of the dissertation. It lacks a list of citations of the publications on which the dissertation is based.

IV. CRITICAL NOTES AND RECOMMENDATIONS

The dissertation is written in a monographic style, so it is sometimes difficult to distinguish the author's contributions from what is known in the literature. In addition, it would be good to have a list of abbreviations attached to facilitate the reader.

V. CONCLUSION

The quality of the tasks accomplished in the dissertation, the established dependencies, the study of the observed phenomena, the developed directions for the future applications of the fuel cells (microbial, plant) allow me to strongly recommend to the honored jury to award the scientific degree "Doctor of Science" to Prof. Dr. Eng. Mario Yordanov Mitov.

Sofia, August 20, 2019

Reviewer:

(Prof. DSc Venko N. Beschkov)