

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Стефан Георгиев Манев

член на научно жури за защита на дисертационен труд на

Иво Олег Бърдаров

на тема: „Седиментни горивни елементи – автономно храняващи
се системи за екологичен мониторинг”

за придобиване на образователната и научна степен „Доктор”

в област 4. Природни науки, математика и информатика,

Научно направление 4.2. Химически науки

01.05.02. Неорганична химия (електрокатализ)

ПРОЦЕДУРНИ БЕЛЕЖКИ

Процедурата за придобиване на образователната и научна степен „Доктор” от Иво Олег Бърдаров е разкрита на основание чл. 9.ал. от ЗРАСРБ, чл.30, ал.3 от Правилника за прилагане на ЗРАСРБ, чл.3, ал.4 от Вътрешните правила за развитие на академичния състав в ЮЗУ „Неофит Рилски” и решение на Факултетния съвет на Природо-математическия факултет (Протокол №1/11.12.2019). Със заповед №2889/11.12.2019 е назначен съставът на научното жури и е определена датата на защита.

Цитираните закони, правилници и заповеди, както и прегледът на документите по обявяване, провеждане на конкурса и разработването на темата показва, че са спазени всички законови изисквания и срокове.

ОБЛАСТ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

Промените в климата водят до нарастване на природните бедствия. Затова е необходимо постоянно следене на промените в околната среда, създаването на системи за ранно предупреждение при настъпване на пожари, наводнения, земетресения и др. Това ще допринесе за спасяването на човешки животи и до по-лесно справяне с нанесените щети.

За създаването на надеждни системи за ранно предупреждение, е необходимо изграждане на мрежи от сензори. Един от най-големите проблеми, при изграждането на сензорни станции на отдалечени места, е снабдяването им с автономни източници на електроенергия, работещи продължително време без намеса на човека. Все повече ресурси се отделят за разработване на алтернативни източници на електричен ток, които да бъдат едновременно възобновяеми, надеждни, щадящи околната среда и да не изискват поддръжка. Една сравнително нова възможност са седиментните микробиални горивни елементи (СМГЕ). При тях токът се генерира от метаболитните процеси протичащи в живи микроорганизми. СМГЕ могат да функционират на места, на които останалите алтернативни източници са неприложими. Във водните басейни протичащите биологични процеси водят до натрупване на седименти, богати на органични вещества. Тези седименти представляват практически неизчерпаем източник на енергия за СМГЕ. Съществуват, обаче, неизяснени въпроси, свързани с механизма на процесите, протичащи в СМГЕ и факторите, които влияят върху тях. Решаването на тези проблеми са обект на изследвания, част от които са намерили място в настоящия дисертационен труд.

Казаното до тук показва, че областта на изследване, обект на дисертационния труд е актуална и свързана с подобряване на възможностите за използване на СМГЕ. Тя е интересна не само като научен проблем, но и актуална и перспективна от практическа гледна точка.

АНАЛИЗ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационният труд е написан на 130 компютърни страници. Илюстриран е с 59 фигури, представляващи графики и снимки и 9 таблици. Прави много добро впечатление извеждането на отделни страници назоваването на фигурите и таблиците, както и използваните съкращения. Това подпомага по-лесното възприемане на текста. Литературната справка обхваща 123 източника, по-голямата част от които са публикувани в реномирани списания през последните 10 години. В цитирана литература няма български автори. Характера и количеството на литературните данни показват още един път, че темата на настоящата дисертация е актуална.

Резюме

Дисертационният труд започва малко нестандартно с резюме. Както може да се прецени в него на 3 страници е разгледано основното съдържание на дисертацията. По този начин се дава ясна представа за това, което след това ще бъде разгледано подробно в дисертацията и какво да се очаква като резултати. Лично на мен ми се струва, че този подход е удачен, тъй като позволява да се разбере логиката и съдържанието в следващото изложение.

Увод

Същността на дисертационния труд започва с увод, в който се поставя въпроса за необходимостта от създаване на сензорни станции на отдалечени места за ранно предупреждение свързани с неочаквани промени в параметрите на околната среда. Направен е кратък преглед на основните проблеми, възпрепятстващи въвеждането на такива системи. Показано е, че един от основните проблеми при конструирането им е снабдяването с автономни източници на електроенергия, които могат да работят без човешка намеса. Електрохимичните източници на ток не са способни да изпълнят тези изисквания. За това все повече ресурси се отделят за разработване на алтернативни източници на електричен ток, които да отговарят на необходимите условия. Към тази група принадлежат фотоволтаиците, турбините, задвижвани от вятъра и водните течения, термо- и пиезоелектричните генератори, генераторите използващи радиовълновия фон и др. Всеки един от тях притежава определени недостатъци, които затрудняват приложението му.

Уводът завършва с кратко разглеждане на възможностите на седиментните микробиални горивни елементи (СМГЕ) като източници на електрическа енергия. Обърнато е внимание на техните преимущества при използването им като източници на ток и по-специално в системите за ранно предупреждение, свързани с промени в околната среда. Показано е, че токът при тях се генерира чрез използване на метаболитните процеси протичащи в живи микроорганизми. Това определя и техните преимущества. Изследванията в тази област са в начален етап и са необходими допълнителни.

Резюмето и уводът въвеждат ясно в проблемите, които дисертантът ще решава и тяхното значение при съществуването на човечеството при новите условия на живот на Земята.

Литературен обзор

Поради спецификата на дисертационния труд, в литературния обзор са разгледани първо микробиалните горивни елементи. Разгледани са различните видове и възможности за приложението им. Показано е, че биоелектрохимичните ситеми (БЕС) намират все по-голямо приложение при пречистване и обезсоляване на вода, получаване на водород, електросинтез (получаване на метали).

Една от интересните възможности в развитието на БЕС са седиментните микробиални горивни елементи (СМГЕ). Основната част на литературния обзор е отделена на тях, тъй като те са обект на дисертационния труд. Разгледани са работите посветени на процесите, които протичат в СМГЕ и техните характеристики. Важен елемент е анализът на възможности за оптимизиране работата на елементите.

Разгледани са подробно литературните данни за конструкцията, електродите, процесите, които протичат в тях, както и подробности за термодинамиката и лимитиращите стадии в тези процеси.

Разгледани са също и основните характеристики на СМГЕ и видовете микроорганизми, които участват в процеса. Важен елемент от тази глава е анализ на методите за изследване на СМГЕ.

В литературната справка се разглеждат и основните методи за характеризиране на СМГЕ. Анализът показва, че основно това са стандартните методи за изследване на електрохимичните източници на ток. Приложението на тези методи е подробно разгледано върху СМГЕ. Към тях са прибавени микробиологични и молекулярно биологични методи.

Главата завършва с възможните приложения на СМГЕ. Показано е, че СМГЕ са лесен за изработка, ефективен и икономически изгоден източник на т. нар. „зелена енергия“, което представлява оптимистична картина за възможното използване на тези източници на електрическа енергия.

Цитираната литература показва добро познаване на състоянието на изследвания проблем, както и че изследванията в тази област са актуални и в момента се развиват интензивно. Главата е написана ясно, професионално и достатъчно подробно. Съдържанието, както и неговият анализ показва, че кандидатът не само се е запознал с литературата посветена на СМГЕ, но е и в състояние да провежда подходящи експерименти за достигане целта на дисертационния труд. Може да се направи заключението, че той е навлязъл сериозно в изследваната област.

Цел и задачи

Литературната справка показва до голяма степен състоянието на изследванията върху СМГЕ. Затова логично след нея са поставени целта и задачите на дисертационния труд. По-конкретно целта е да се изследва надеждността и устойчивостта на седиментните микробиални горивни елементи като автономни източници на електрическа енергия за хранене на

автоматизирана система за екологичен мониторинг. Според мен към целта трябва да се добави и «определяне оптималните характеристики и конструкция на тези елементи».

За постигане на целта са поставени задачите: да се разработят лабораторни и полеви СМГЕ с различни конструкции, работещи при различни условия; да се изследва влиянието на товарно съпротивление върху производителността на СМГЕ; да се оцени влиянието върху електрическите характеристики на СМГЕ на: физикохимичния състав на седименти и води, различни електродни материали, параметрите на околната среда през различните сезони, да се оцени надеждността и устойчивостта на работа при дългосрочна експлоатация, да се анализира състава на микробиалните съобщества. Решаването на всичко това ще покаже възможностите за практическата приложимост на разработените СМГЕ като източник на електричен ток за хранене на система за екологичен мониторинг.

Целта е поставена ясно и конкретно, което не винаги се отдава на докторантите. Общото заключение, което може да се направи, е че тя освен като фундаментално научно изследване има и конкретно практическо приложение. Формулираните задачи следват от поставената цел и от данните в литературния обзор. Според мен те са осъществими и ще позволят еднозначно постигането на целта.

Експериментална част

Експерименталната част от дисертацията обхваща четири глави. Първата от тях е посветена на конструирането на СМГЕ, втората на използваните за изследване методи, а третата на конструирането на системата за екологичен мониторинг. В четвъртата глава са събрани получените от експериментите резултати и дискусията към тях. Струва ми се, че тази част е по-удачно да бъде в отделна глава, то това разбира се е виждане на докторанта.

Експерименталната част на дисертацията започва с изготвянето на СМГЕ. Подробно са описани пробовземането на седимент и вода, състава на тоководите и електродните материали, конструкцията на клетките за различните серии. На изследване са подложени 5 различни по конструкция елементи. Конструкциите са съобразени с решаването на една или друга от поставените задачи.

Проведените след това експерименти позволяват да се оцени една или друга особеност на процеса и неговото оптимизиране. Разбира се преди това са подбрани процедурите и методите на изследване. Тук са включени: електрохимични методи за анализ, физикохимични методи за анализ, ДНК анализ. След редица от експерименти е подбрана подходяща електроника, осигуряваща оптимална работа на клетките. Тук влизат подходящ пробразувател на напрежение и безжична система за пренос на данни.

Така след трите глави на тази част са осигурени всички необходими данни за провеждане на експериментите.

В четвъртата част на главата резултатите от експеримента са обединени с дискусията. Това е удачно, тъй като резултатите се възприемат по-лесно, а и става ясно защо е проведен един или друг експеримент. Изследвано е влиянието на: товарното съпротивление, използвания електроден материал, състава на седиментите и водите, параметрите на околната среда, компонентите на електронната система върху различни параметри на СМГЕ. Проведени са циклични измервания, статистически анализи и ДНК анализи на микробиалните съобщества. По

този начин е получена пълна характеристика на конструираните СМГЕ. Обемът на изследванията е значителен, а получените резултати не будят съмнение и позволяват да се характеризира и оптимизира работата на изследваните клетки. Получените данни са илюстрирани с помощта на 8 таблици и 51 фигури, които позволяват да се оцени качеството на проведените изследвания. Трябва да се отбележи, че за разлика от предварителния вариант на дисертацията фигурите са с много добро качество и дават възможност за лесно запознаване с получените данни. Изключение прави само фиг.59.

В работата е намерена и интересна корелация между стойностите на генерирания от СМГЕ ток и интензитета на падащата светлина. Това дава основание за следващи изследвания, насочени към разработване на биосензори за осветеност на основата на седиментни микробиални горивни елементи. По този начин резултатите от дисертацията дават възможност за продължаване на изследване на други възможни приложения на разработените СМГЕ.

Проведените изследвания и получените резултати могат да се оценят като пълно изследване, което обхваща не само изследване на характеристиките на СМГЕ, но към него е добавено конструиране на електронна част, която позволява практическото използване на конструираните клетки. Интересен факт е, че тази електроника продължава да е действаща и се използва, като осигурява данни на университета. Предвижда се след допълнително оптимизиране на разработената автоматизирана система за екомониторинг по отношение на възможностите за предаване на данни тя да бъде тествана в отдалечени и труднодостъпни райони.

Тази част от дисертацията е написана ясно и достатъчно подробно. На подходящи места в текста са направени обобщения на резултатите, които се свързват с решаване на поставените задачи. Проведените изследвания са значителни по обем и професионално проведени. Получените резултати са оригинални и значими в изследваната област.

Може да се заключи, че докторантът е запознат и подбрал удачно методите, които използва за провеждане на емпиричното изследване и борави свободно с тях. Освен това притежава умения за конструиране на СМГЕ и електронно оборудване.

Изводи

В резултат на изследването са направени следните изводи, които следват от получените резултати и които могат да се резюмират накратко:

1. Поляризирането на СМГЕ с различни товарни съпротивления не води до статистически значими разлики във времето, необходимо за преразпределение и адаптиране на микробиалните съобщества и изходните електрически характеристики.

2. Използването на въглеродно кече като катоден материал в СМГЕ води до увеличение на плътността на генерирания ток с 50 % и на мощността със 73% в сравнение с графитови катода. Това не съответства на многократно по-голямата активна повърхност на въглеродното кече. Този факт следва да се свърже с установената по-голяма електрокаталитична активност на графита по отношение катодната редукция на кислорода.

3. Металургичният кокс е подходящ като аноден материал за СМГЕ поради съпоставимите изходни електрически характеристики и по-ниска цена от традиционно използвания графит.

4. Не съществува статистически значима корелация между електрическите параметри на СМГЕ и физикохимичните показатели на използваните седименти и води. Различията в поведението на СМГЕ, може да се отдаде на различните количества органична материя и разнообразната микробиална флора.

5. Температурните флуктуации, с изключение на екстремни стойности ($< -5^{\circ}\text{C}$ и $> +35^{\circ}\text{C}$), не оказват осезаемо влияние върху електрическите характеристики на СМГЕ, работещи на открито.

6. Установената значима корелация между стойностите на генерирания ток и интензитета на светлината се дължи на наличието на фотосинтезиращи микроорганизми в катодния биофилм, като произвежданият от тях кислород по време на фотопериодите подобрява кинетиката на катодната полуреакция чрез намаляване на транспортните затруднения.

Считам, че изводите са добре формулирани и следват от проведените изследвания и получените резултати.

Приноси на дисертационния труд

Изводите от изследванията, които характеризират подробно СМГЕ, позволяват според автора да се формулират следните научно-приложни приноси в дисертационния труд:

1. Доказана е надеждността и устойчивостта на СМГЕ с различна архитектура при използване на седименти от сладки и солени водоизточници като автономен източник на ток при дългосрочна експлоатация. Възпроизводимостта на получените резултати е удостоверена с методите на устойчивата статистика.

2. Установено е влиянието на 4 електродни материала и образуващия се на повърхността на катода биофилм върху изходните електрически характеристики на СМГЕ.

3. За първи път е доказана приложимостта на металургичния кокс като електроден материал в микробиални горивни елементи.

4. Установена е нелинейна корелация между силата на генерирания ток от СМГЕ и интензитета на светлината, което е основа за разработване на нов тип биосензори за осветеност.

5. Създадена е автономна телеметрична система за екологичен мониторинг, захранвана изцяло от СМГЕ.

Считам, че приносите са добре формулирани и отговарят на проведените изследвания и направените изводи. Приносите в дисертацията могат да се характеризират като научно приложни. Струва ми се, че към приносите може да се прибави и възможността за разработване на биосензори за осветеност, въпреки, че тази възможност не е реализирана.

Научните приноси в дисертационния труд са добре формулирани и насочени към развиване на възможностите за използване на СМГЕ. Получените данни са оптимистични и основа както на следващи изследвания в тази област, така и използване в уреди за ранно предупреждение при природни бедствия.

ПУБЛИКАЦИОННАТА ДЕЙНОСТ

Публикационната дейност на Иво Бърдаров е значителна за краткия период, през който той работи. Общият брой на научните съобщения по тематиката на дисертацията са 8, от които в дисертационния труд са включени 3, като две от трите са публикувани в престижното

списание Bioelectrochemistry. Една от статиите публикувана в Bioelectrochemistry е цитирана в литературата 17 пъти, а другата 3 пъти. При това втората статия е публикувана през 2019 г. Във 2 от публикуваните статии кандидатът е първи автор, в 3 съавтори са научните му ръководители и освен тях участва още 1 съавтор.

Участията в научни форуми са 8, от които 2 са проведени в чужбина, а останалите са с международно участие. Първите участия в конференции са още като студент.

От публикационната дейност на И. Бърдаров може да се заключи, че кандидатът за образователната и научна степен «доктор» е изграден изследовател със значителни резултати в областта на Седиментните микробиални горивни елементи, оценен от международната общност.

ЛИЧНИ ВПЕЧАТЛЕНИЯ

Познавам г-н Иво Бърдаров от неговото следване в ЮЗУ „Неофит Рилски“. Следя с интерес развитието му като студент и изследовател. Завършва специалността бакалавър по физика, след което завършва и магистратура по химия. От 2015г. е докторант в катедра Химия, а от 2018 асистент към катедрата. Образованията по физика и химия, позволяват на кандидата да провежда изследвания в една междинна област, в която са необходими знания и умения в областта на химията, физиката и биологията.

АВТОРЕФЕРАТ

Съдържанието на предоставения автореферат съответства на съдържанието на дисертацията и отразява правилно проведените изследвания, получените резултати и приносите на работата. В известна степен е променена структурата на текста, което позволява по-кратко и достатъчно ясно изложение. На практика в автореферата не е представена литературната справка, която не е свързана директно с проведените изследвания и получените резултати.

Общо впечатление от представената работа и забележки

Нямам принципни забележки към цялостния представен дисертационен труд. Дисертацията е оформена грижливо. Езикът е достатъчно ясен и достатъчно точен. Може да се отбележи, че авторът е любител на главните букви и ги използва по-често отколкото е необходимо. Някои технически неточности, както и възможности за прецизиране на отделни понятия и изводи бяха обсъдени с автора и коригирани.

Към дисертанта имам следните въпроси:

1. Как според него ще изглежда търговския седиментен микробиален горивен елемент по отношение на конструкция, брой на клетките, състав на електродите, електронна част?
2. Какви води и условия са оптимални за работа на седиментния микробиален горивен елемент разработен от докторанта?
3. В каква насока ще продължат бъдещите му изследвания?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общото заключение, което може да се направи е, че е работено в съвременна, интересна и перспективна научна област с практическа насоченост. Използвани са съвременни методи на изследване от различни области на природните науки. Получени са значителни по обем и качество интересни опитни резултати, които са обработени със съвременни статистически методи. Получените резултати и интерпретирането им не будят съмнение. Оценявам високо представената дисертационна работа. Част от тези резултати вече са намерили значително отражение в литературата. Резултатите от дисертацията очертават и възможността за бъдещи перспективни изследвания.

Въз основа на казаното дотук, считам, че ас. Иво Бърдаров се е справил успешно с поставената му задача. Представеният труд отговаря напълно на всички законови изисквания и изискванията на правилника на ЮЗУ „Неофит Рилски” за дисертация по отношение на образователната и научно изследователска част.

Ще гласувам убедено за присъждането на образователната и научна степен „Доктор” в научно направление „Химически науки”, Неорганична химия (електрокатализ) на ас. Иво Олег Бърдаров

8.01.2020 г.

София

Рецензент: