

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук»**

На правах рукописи

Аркадьева Ирина Николаевна



**Математическое моделирование и оптимизация процессов,
протекающих в биотопливном элементе**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

Василенко Виолетта Анатольевна

к.т.н., доцент

Научный консультант

Богдановская Вера Александровна

д.х.н., главный научный сотрудник

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Биотопливные элементы и их классификация	10
1.2. Анализ современного состояния научных исследований в области создания катодов на основе лакказы	20
1.3. Анализ современного состояния научных исследований в области создания анодов на основе золота.....	28
1.4. Обзор существующих математических моделей БТЭ.....	34
1.5. Выводы по главе 1	40
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	41
2.1. Объекты и методы экспериментальных исследований.....	41
2.1.1. Реагенты и рабочие растворы	41
2.1.2. Электрохимические измерения.....	41
2.1.3. Электроды и электродные материалы.....	44
2.1.4. Спектрофотометрические измерения.....	46
2.2. Результаты экспериментальных исследований.....	47
2.2.1. Исследование функционирования катода БТЭ на основе лакказы в реакции биоэлектровосстановления кислорода.....	47
2.2.2. Исследования электроокисления глюкозы на электроде с катализатором на основе сажи, модифицированной золотом	57
2.3. Выводы по главе 2	63
3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ И АЛГОРИТМОВ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ЭЛЕКТРОДАХ БТЭ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ САЖИ	65
3.1. Математическая модель процесса адсорбции лакказы на УМ.....	65
3.2. Математическая модель процесса биоэлектровосстановления кислорода лакказой, иммобилизованной на УНТ	72
3.2.1. Решение уравнения (3.2.17) для кислорода.....	76
3.2.2. Решение уравнения (3.2.18) для протонов.....	79
3.2.3. Решение уравнения (3.2.19) для лакказы	83
3.2.4. Решение уравнений (3.2.13), (3.2.14) для потенциалов.....	83
3.2.5. Решение уравнений (3.2.12), (3.2.15) и (3.2.16).....	86
3.3. Математическая модель процесса электроокисления глюкозы в слабокислом буферном растворе на электроде с катализатором на основе модифицированной золотом сажи.....	88

3.3.2. Решение уравнения (3.3.16) для протонов в активном слое анода	93
3.3.3. Решение уравнения (3.3.17) для активных центров анодного катализатора	96
3.3.4. Решение уравнения (3.3.13) и (3.3.14) для потенциалов	96
3.3.5. Решение уравнения (3.3.15) для токов	97
3.4. Выводы по главе 3	98
4. РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ БТЭ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ САЖИ	99
4.1. Результаты математического моделирования адсорбции лакказы на УМ....	99
4.2. Результаты математического моделирования биоэлектродокаталитического восстановления кислорода лакказой	104
4.3. Результаты математического моделирования процесса электроокисления глюкозы на электроде с катализатором на основе модифицированной золотом сажи.....	108
4.4. Выводы по главе 4	113
5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ И ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛАБОРАТОРНОГО МАКЕТА БТЭ С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ САЖИ.....	115
5.1. Экспериментальные исследования лабораторного макета ячейки БТЭ.....	115
5.2. Результаты экспериментальных исследований.....	118
5.3. Математическая модель процессов БТЭ с электродами на основе лакказы и модифицированной золотом сажи.....	121
5.4. Результаты математического моделирования.....	124
5.5. Выводы по главе 5	131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	133
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	135
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В соответствии с указом Президента Российской Федерации от 07.07.2011 № 899 технологии новых и возобновляемых источников энергии входят в перечень критических технологий Российской Федерации. Одним из перспективных направлений современной альтернативной энергетики являются биотопливные элементы (БТЭ) – устройства по преобразованию химической энергии топлива в электрическую с использованием катализаторов биологической природы (ферментов, микробов и др.). БТЭ являются устройствами, альтернативными традиционным топливным элементам (ТЭ) с катализаторами на основе драгоценных металлов, поскольку обладают по сравнению с ними рядом преимуществ: используют возобновляемые катализаторы и работают в мягких условиях – температурном диапазоне 20-40°C и pH, близких к нейтральным [1], при использовании в качестве топлива глюкозы, в то время как наиболее распространенные низкотемпературные водородно-воздушные ТЭ с твердым протонпроводящим полимерным электролитом и катализаторами на основе платины функционируют в диапазоне pH~1-3, температуре 60-80°C [2]. Основной областью применения БТЭ является возможность их использования в качестве источника питания, в том числе для имплантируемых устройств (например, кардиостимулятора, искусственной почки и др.). Кроме того, на основе БТЭ разрабатываются биосенсоры на широкий круг субстратов для целей медицинской и экологической областей [3,4].

Для содействия более глубокому пониманию основных закономерностей функционирования подобных систем и расширения потенциала их практического применения требуется формулировка математического аппарата, способного предсказывать параметры, от которых зависят выходные характеристики разрабатываемых БТЭ.

Одной из наиболее перспективных является конструкция без мембраны и без медиатора БТЭ, в которой участники и продукты электродных реакций являются возобновляемыми и экологически чистыми. В качестве субстратов были выбраны

глюкоза и кислород как наиболее доступные, широко распространенные и экологически чистые вещества. В качестве катализатора для катода выбрали лакказы - активный и стабильный фермент, ускоряющий реакцию электровосстановления кислорода до воды. В качестве катализатора на аноде использовали модифицированную золотом сажу, на котором глюкоза окисляется в условиях, благоприятных для функционирования катода на основе лакказы.

Степень разработанности темы. В настоящее время отсутствует единый подход к изготовлению электродов с катализатором на основе лакказы, как правило в конструкциях используют медиатор, а диапазон получаемых удельных токов крайне велик (до 700 мкА). Наиболее высокие удельные значения при близких величинах рН получают при использовании «плавающего электрода», на который наносят дисперсный углеродный носитель с иммобилизованной лакказой.

Моделированием процессов, протекающих в ТЭ, занимаются исследователи по всему миру, но очень немногие труды посвящены моделированию процессов БТЭ. Описанные в литературе математические модели предсказывают характеристики медиаторных БТЭ с разделительной мембраной, но без учета процесса адсорбции фермента на носитель.

Процесс электроокисления глюкозы в условиях щелочной среды был исследован с применением широкого круга металлических катализаторов. Однако поскольку использование лакказы в качестве катализатора на катоде БТЭ предопределяет требования к условиям функционирования анода – слабокислая среда и мягкие условия, то вопрос установления механизма электроокисления глюкозы на катализаторе в нейтральных и слабокислых растворах является актуальной задачей.

Цель работы – Разработать и исследовать материалы для электродов БТЭ глюкоза –кислород, получить экспериментальные данные, характеризующие работу БТЭ, и сформировать на их основе математический аппарат, описывающий данную систему, и позволяющий выделить основные закономерности, обеспечивающие эффективность его работы.

Задачи работы.

1) Выбор каталитических систем для токообразующих реакций в составе глюкозо-кислородного БТЭ на основании экспериментальных исследований в модельных условиях. Установление основных электрохимических характеристик, определяющих эффективность функционирования реакции восстановления O_2 и окисления глюкозы.

2) Разработка математических моделей процессов, протекающих на выбранных каталитических системах, определение параметров, оказывающих влияние на электродные процессы, в том числе на иммобилизацию лакказы.

3) Исследование процессов, протекающих в макете БТЭ без разделительной мембраны при использовании выбранных каталитических систем

4) Разработка математического аппарата, описывающего процессы, протекающие в БТЭ, установление основных закономерностей функционирования БТЭ и определение параметров, оказывающих влияние на его эффективность.

Научная новизна. Разработаны эффективные каталитические системы и создан биотопливный элемент глюкоза-кислород на их основе без использования мембраны и медиатора.

Впервые на основе математического аппарата дробного дифференцирования разработаны математические модели: 1) иммобилизации фермента с учетом пористой структуры углеродного носителя; 2) прямого биоэлектрокаталитического восстановления кислорода лакказой; 3) электроокисления глюкозы с учетом изменения числа активных центров катализатора, которые позволили установить основные закономерности протекания физико-химических процессов в исследуемых системах, провести оптимизацию количества углеродного материала на электродах и глюкозы в питающем растворе.

Теоретическая и практическая значимость работы. В данной работе проведены экспериментальные и теоретические исследования физико-химических процессов и явлений, протекающих в БТЭ без разделительной мембраны и без медиаторов с катализаторами на основе лакказы (катод) и модифицированной золотом сажи (анод). Определены основные закономерности процессов:

самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на углеродных материалах (УМ) с разной структурой (углеродные нанотрубки (УНТ) и сажа); электровосстановления кислорода в условиях прямого переноса электрона (без медиатора) на электроде с катализатором на основе лакказы; электроокисления глюкозы на электроде с катализатором 20Au/XC-72R при рН, близких к нейтральным.

Разработаны: 1) Математическая модель самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на УМ различной природы. На основе полученных данных определены структурные параметры УМ, влияющие на эффективность адсорбции. 2) Математические модели процессов электровосстановления кислорода на катоде на основе лакказы и электроокисления глюкозы на аноде с катализатором 20Au/XC-72R, способные предсказать электрохимические характеристики исследуемых электродных процессов. 3) Математическая модель БТЭ, способную предсказать электрохимические характеристики исследуемой системы.

Сформулированный на основе обширных экспериментальных исследований математический аппарат позволил создать теоретическую базу для последующего расширения возможностей практического применения БТЭ без мембраны и без медиаторов.

Методология и методы исследования. Для достижения целей диссертационной работы были использованы: спектрофотометрический метод анализа для определения количества лакказы; метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциодинамический метод регистрации поляризационных кривых для определения электрохимической активности электродов; технология 3-D печати методом послойного наплавления для изготовления концевых пластин БТЭ; методы математического моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований катодных и анодных каталитических систем на основе лакказы, иммобилизованной адсорбционным способом на различных УМ, и 20Au/XC-72R, соответственно.

2. Математические модели: процесса адсорбции лакказы на УМ; электровосстановления O₂ лакказой; электроокисления глюкозы на электроде с модифицированной золотом сажей; процессов функционирования БТЭ без мембраны и без медиатора при использовании разработанных катализаторов.

3. Результаты расчетов по указанным математическим моделям и их сопоставление с экспериментальными данными.

4. Результаты экспериментальных исследований макета БТЭ без мембраны и без медиатора при использовании созданных катализаторов. Исследование влияния состава АС электродов, концентрации субстратов и условий проведения испытаний на их активность при использовании в качестве топлива глюкозы и окислителя – кислорода.

Степень достоверности результатов обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, корректным применением методов математического моделирования, проверкой адекватности разработанных математических моделей и установленных зависимостей по результатам экспериментальных исследований.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: VI Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов» (Москва, 2014 г.); X конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2015» (Москва, 2015 г.); Российско-Швейцарский семинар «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей» (Москва, 2016 г.); XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016» (Москва, 2016 г.); II Международная конференция по технологиям зеленой энергии «ICGET 2017» (Рим, 2017 г.); XIII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017» (Москва, 2017 г.); XII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2017» (Москва, 2017 г.); XXI Конференция по интеграции, моделированию и

оптимизации процессов для сохранения энергии и сокращений загрязнений «PRES-2018» (Прага, 2018 г.); XVIII Международная междисциплинарная научная конференция «SGEM-2018» (София, 2018 г.); 4-я международная конференция зеленой энергетики и экологической инженерии «CGEEE-2020» (Сеул, 2020 г.); XXXI Международной научно-практической конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий» (Тула, 2022 г.); Международной научной конференции «Science. Education. Practice» (Дели, 2023 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 12 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 7 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 153 страницы, включая 83 рисунка, 11 таблиц, библиографию из 145 наименований.

Диссертация выполнена при поддержке РФФИ в рамках проекта 16-08-01140 «Исследование и математическое моделирование процессов функционирования биотопливного элемента на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы», программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030».

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям доценту кафедры ИКТ РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н. Виолетте Анатольевне Василенко и главному научному сотруднику лаборатории «Электрокатализ» ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, д.х.н. Вере Александровне Богдановской за помощь и поддержку на всех этапах подготовки диссертации, а также инженеру 1 категории лаборатории «Электрокатализ» ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина Судареву Георгию Михайловичу за помощь в подготовке и проведении лабораторных экспериментальных исследований макета БТЭ на основе лакказы и модифицированной золотом сажи.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Биотопливные элементы и их классификация

Хотя упоминание о первых образцах БТЭ датируется 1964 годом [5], данная область долгое время не привлекала внимания широкого круга исследователей. Развитие методов выделения и иммобилизации ферментов, а, следовательно, обеспечения эффективного и продолжительного контакта с поверхностью носителя стимулировали интенсификацию работ, ведущихся в данной области. В настоящее время можно выделить несколько направлений исследований БТЭ: создание новых катализаторов для БТЭ (ферментов, микроорганизмов и пр.); поиск подходящих носителей для иммобилизации ферментов и эффективных методов иммобилизации [4,6-8]; разработка конструкций БТЭ [9-12]; предложение возможных областей их использования [13-15].

В настоящее время БТЭ классифицируют в зависимости от:

1) Типа используемого катализатора (ферментные БТЭ, микробные БТЭ). Первые используют селективные ферменты для проведения окислительно-восстановительных реакций, в то время как вторые используют электроактивные микробы для окисления органических веществ и получения электричества. Как правило, ферменты обладают лучшей электрохимической и каталитической производительностью, но неустойчивы и менее долговечны по сравнению с микроорганизмами. Причем, катализатор биологической природы может быть использован как на обоих электродах БТЭ (полный БТЭ), так и только на одном из электродов (при этом на другом электроде, как правило, используют катализаторы на основе различных металлов). Хотя микробные БТЭ могут применяться в устройствах различных масштабов, однако конечная цель их использования отличается от цели БТЭ. Обычно в литературе предполагается применение микробных БТЭ для очистки сточных вод [134, 135] или в небольших масштабах для небольших и портативных устройств, в свою очередь предполагается, что БТЭ могут использоваться в качестве компактных, миниатюрных и гибких биоэлектрохимических биосовместимых имплантируемых устройств.

2)Используемого механизма передачи электронов с/на активные центры катализатора (прямой, медиаторный, рисунок 1.1). В случае безмедиаторного биоэлектрокатализа перенос электрона осуществляется непосредственно между активным центром фермента, где происходит превращение субстрата, и электродом (при этом электрод можно условно считать «вторым субстратом» фермента – донором или акцептором электронов). В случае использования медиаторного способа сопряжения ферментативного и электрохимического процессов обмен электронами между активным центром фермента и электродом осуществляется с помощью электрохимически активного низкомолекулярного соединения – медиатора, являющегося субстратом биокатализатора [16, 136, 138, 141]. Такой подход способствует получению бóльших значений удельного тока, однако, имеет место значительное падение потенциала и необходимость обеспечения стабильности медиаторов [17]. В этой связи использование прямого механизма передачи электронов является более предпочтительным.

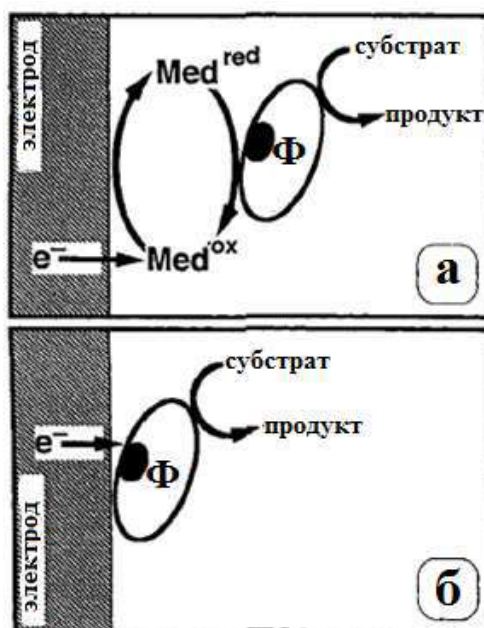


Рисунок 1. 1 - Возможные механизмы связывания ферментной и электрохимической реакций: а) медиаторный перенос электронов; б) прямой, безмедиаторный перенос электронов [18]

3)Наличия мембраны (мембранный, безмембранный).

4)Типа используемых субстратов: окислителя (кислород или пероксид водорода на катоде) и топлива (водород, спирты, глюкоза и т.п. на аноде).

На рисунке 1.2 представлена общая схема работы БТЭ – электроны анодного субстрата, высвобождаемые в результате процесса электроокисления, по внешней цепи достигают катода, где участвуют в электровосстановлении катодного субстрата. При этом протоны, образующиеся на аноде, также принимают участие в катодной реакции, куда перемещаются через объем электролита под действием градиента концентраций, а также в процессе электромиграции заряженных частиц под действием поля потенциалов.

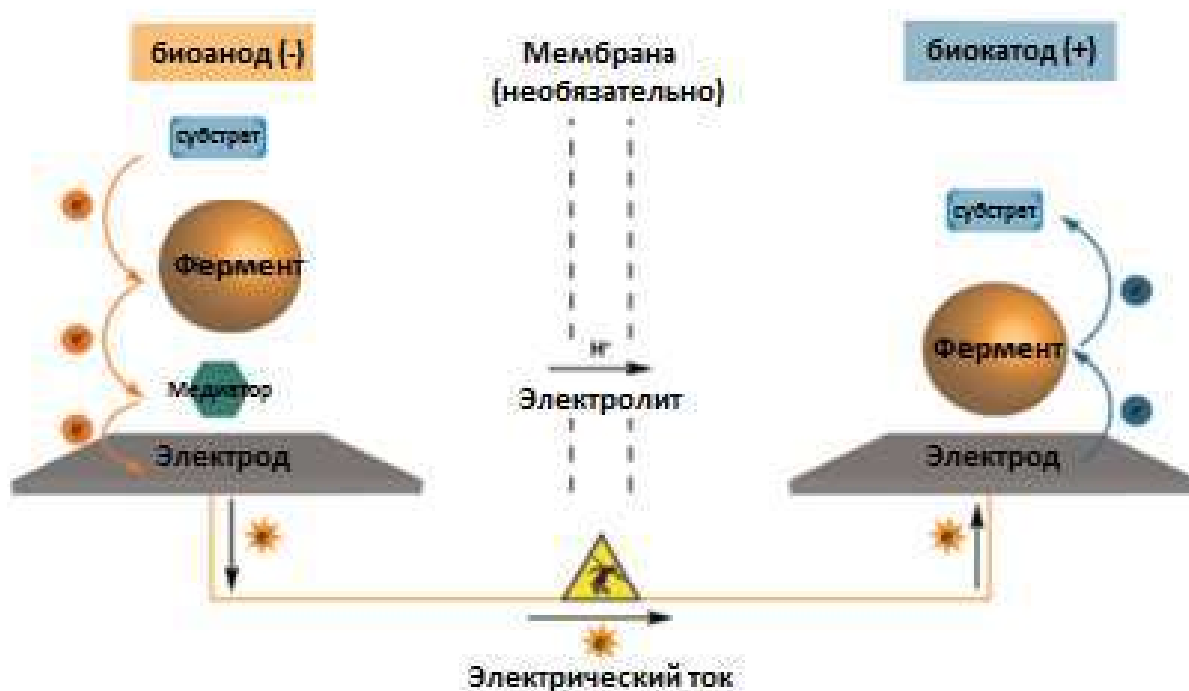


Рисунок 1. 2 - Схема работы БТЭ [17]

Катодное и анодное пространства электрода могут быть разделены ион-проводящей мембраной, которая при необходимости позволяет снизить или вовсе устранить нежелательные воздействия участников реакции противоположного электрода на катализаторы и протекающие электрохимические процессы.

В таблице 1.1 в порядке возрастания мощности устройств расположены представленные в литературе конструкции БТЭ. Как видно, эффективность БТЭ во многом определяется активностью биокаталитических систем, используемых для ускорения электродных реакций. Наиболее часто в качестве субстратов применяют глюкозу и различные спирты, а в качестве окислителя как правило используют кислород. В качестве анодных катализаторов БТЭ чаще всего применяют

глюкозооксидазу, глюкозодегидрогеназу или алкогольдегидрогеназу, а на катоде как правило используют лакказу или билирубиноксидазу. В качестве носителей ферментов используют модифицированные или немодифицированные углеродные материалы (графен, углеродные нанотрубки (УНТ), сажи), а также электропроводные полимерные материалы. Наиболее часто в литературе встречаются примеры конструкций БТЭ, функционирующих в щелочных условиях, а для достижения более высоких электрохимических характеристик разрабатываемых устройств многие исследователи применяют медиаторы.

Применение медиаторов в качестве переносчиков электронов усложняет систему БТЭ, а использование разделительной мембраны в разы усложняет задачу миниатюризации устройства, что ставит под сомнение возможность его имплантации в живой организм. Таким образом, наиболее приемлемым является такой БТЭ, который использует в качестве катализаторов анода и катода катализаторы, способные к прямому переносу электронов, функционирующие при близких условиях (температуре, рН, ионной силе рабочего буферного раствора и т.п.), отсутствие токсичных и способных влиять на процессы противоположного электрода реагентов и продуктов электродных реакций. Это позволит отказаться от разделительной мембраны в составе конструкции и открывает возможность миниатюризации и внедрения такого устройства в живой организм.

Несмотря на многообразие работ, в данной области отсутствует единый подход к иммобилизации ферментов, выбору носителя и конструкции всего БТЭ. Следует отметить, что, как правило, в опубликованных работах не приводят сведений о заполнении поверхности носителя ферментом, а величины тока относят к геометрической поверхности электрода. Кроме того, приводится тип фермента без указания его исходной ферментативной активности. Это не позволяет оценить эффективность использованных методов иммобилизации и величину тока на единицу молекулы фермента, что было бы важно при выборе того или иного метода иммобилизации и носителя.

Таблица 1.1 - Основные характеристики описанных к настоящему времени в литературе БТЭ (величины потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl)

№ п/п	Конструкционные особенности устройства			Условия работы электродов БТЭ	Основные э/х хар-ки БТЭ: ЭДС; мощность	Ссылка
	Анод (субстрат)	Катод (субстрат)	Прочие			
<i>БТЭ с мембраной</i>						
1	Компактированный графитовый дисковый электрод + убухинон + GOx + каталаза (глюкоза)	Компактированный графитовый дисковый электрод + хингидрон + полифенолоксидаза	Электроды помещали в диализные контейнеры из политетрафлуоро-этилена, которые затем помещались во внешний контейнер	БТЭ имплантировали в крысу Предварительные эксперименты проводили в растворе 5.5 мМ глюкозы 0.28 мМ фосфатный буферный раствор pH = 7.2	0.25 В 1.65 мкВт В крысе: 0.275 В 6.5 мкВт (max) (при 0.13 В)	[19]
2	Электрод из стеклоглерида + платиновые чернила (глюкоза)	Электрод из стеклоглерида + УНТ +полиэтиленэмин + AuNP + нафталинтиол + лакказы (кислород)	Мембрана Nafion	Анолит: 40 мМ глюкозы фосфатный буферный раствор Атмосфера азота Католит: 0.1 М ацетатный буферный раствор Атмосфера воздуха pH = 5	0.7 В 13 мкВт/см ² (при 0.65 В)	[20]
3	Золотая сетка + AuNPмодифицированные 4-аминотиофенолом + АДН (глицерин)	Золотая сетка+ AuNP + лакказы (кислород)	Диализная мембрана	50 мМ глицерин 50 мМ фосфатный буферный раствор pH = 7	0.725 В 130 мкВт/см ² (при 0.5 В)	[21]
4	Графитовая пластина +	Платиновая сетка с электроосажденным	Мембрана Nafion	Анолит: 0.1 М метанол + 0,1 М Tris	0.8 В 670мкВт/см ²	[22]

№ п/п	Конструкционные особенности устройства			Условия работы электродов БТЭ	Основные э/х хар-ки БТЭ: ЭДС; мощность	Ссылка
	Анод (субстрат)	Катод (субстрат)	Прочие			
	[ADH+AldDH+FDH +NAD ⁺] ^{p-p} (метанол)	и платиновыми чернилами + электроосажденная иафораза + бензилвиологен (кислород)		буфер + 5 U FDH + 40 U AldDH + 11 U ADH + 1.0 мМNAD ⁺ +50 мМ BV ²⁺ + 1.7 U diaphorase + 1 M LiCl (Атмосфера аргона) pH = 7.5 Католит: 1 M LiCl + 0.1 MTrisбуферный раствор (Атмосфера кислорода) pH = 7.5	(при 0.49 В)	
4	Электрод изуглеродного материала + GDH + NADH +диафораза + витамин К3 (глюкоза)	Электрод из углеродного материала + BOD+ К ₃ [Fe(CN) ₆] (кислород)	Мембрана целлофан	0,4 М глюкозы 1 М фосфатный буферный раствор pH = 7	0.8 В 1.45 мВт/см ² (при 0.3 В)	[23]
5	Углеродная бумага + УНТ + полиэтиленэмин + терефталевый альдегид + GOx + HRP (наилучшее соотношение 2:5) (глюкоза)	платиновые чернила, распыленные на протонпроводящую мембрану (кислород)	МембранаNafion	1 М фосфатный буфер pH = 7.4 Католит: Атмосфера кислорода Анолит: 0.2 М глюкозы Атмосфера азота	0.58 В 2 мВт/см ² (при 0.3 В)	[24]
БТЭ без мембраны						
6	Графитовый электрод + GOx +9,10-фенантролин-5,6-дион	Графитовый электрод + HRP (пероксид водорода)	Образующаяся в результате анодной реакции перекись	фосфатно-ацетатный буферный раствор 50 мМ pH = 6.0 Анолит:	0.64 В 4.2 мкВт/см ² (при 0.53 В)	[25]

№ п/п	Конструкционные особенности устройства			Условия работы электродов БТЭ	Основные э/х хар-ки БТЭ: ЭДС; мощность	Ссылка
	Анод (субстрат)	Катод (субстрат)	Прочие			
	(глюкоза)		водорода может расходоваться на катоде	200 мМ глюкозы Католит: 0.5 мМ пероксида водорода		
7	Электрод изуглеродной бумаги + связующий агент + PQQ-GDH (глюкоза)	Электрод изуглеродной бумаги + связующий агент + лакказы (кислород)	В панцире улитки были проделаны 2 дыры, сквозь которые электроды были помещены во внутренние органы	Электроды имплантировали в улитку 60 мкМ глюкозы	0.53 В 7.45 мкВт (max)	[26]
8	Золотой электрод + графен + кремниевая золь-гель матрица + GOx + медиатор ферроценметанол (глюкоза)	Золотой электрод + графен + кремниевая золь-гель матрица + BOD + медиатор ABTS (кислород)	Исследования БТЭ проводились в 25 мл мерном стакане	100 мМ глюкозы 0.1 М фосфатный буферный раствор (pH = 7.4)	0.58В 24.3 мкВт/см ² (при 0.38 В)	[27]
9	Графитовый электрод + осмисодержащий полимер + GOx (глюкоза)	Графитовый электрод + осмисодержащий полимер + лакказы (кислород)	Электроды помещали в термостатируемую при 37°C ячейку	10 мМ глюкозы 0.1 М фосфатный буферный раствор pH = 4.4 pH = 5.5 pH = 7.4 0.1 М NaCl	0.6 В 10 мкВт/см ² (при 0.3 В) 40 мкВт/см ² (при 0.4 В) 16 мкВт/см ² (при 0.25 В)	[28]
10	Углеродное волокно + осмисодержащий полимер (I) + GOx (глюкоза)	Углеродное волокно + осмисодержащий полимер (II) + лакказы (кислород)	В качестве электродов были использованы углеродные волокна диаметром 7 мкм	15 мМ глюкозы 200 мМ цитратный буферный раствор pH = 5	0.45 В (при 0.4 В) 64 мкВт/см ² (при 23°C) 137 мкВт/см ² (при 37°C)	[29]
11	Углеродные волокна + гидрогель из осмисодержащего полимера +	Углеродные волокна + гидрогель из осмисодержащего полимера	Электроды помещали в целлюлозный диализный мешок	Образцы человеческой крови по 50 мл (8.22 мМ глюкозы)	50 мВ 129 мкВт/см ² (max) (при 0.38 В)	[30]

№ п/п	Конструкционные особенности устройства			Условия работы электродов БТЭ	Основные э/хар-ки БТЭ: ЭДС; мощность	Ссылка
	Анод (субстрат)	Катод (субстрат)	Прочие			
	полиэтиленгликольдиглицидил + GDH (глюкоза)	+полиэтиленгликольдиглицидил +BOD (кислород)				
12	Прессованный электрод из УНТ + GOx+ каталаза (глюкоза)	Прессованный электрод из УНТ + лакказы (кислород)	Особенность метода – создание наноцветков из ферментов и УМ	50 мМ глюкозы Фосфатный буферный раствор pH = 7.4	0.49 В 200 мкВт/см ² (при 0.3 В)	[31]
13	Электрод из эластичного текстиля + УНТ + FDH (фруктоза)	Электрод из эластичного текстиля + УНТ +BOD (кислород)	Растягивающиеся электроды, между которыми находится гидрогель	Гидрогель: 0.1 М фруктоза 50 мМ McIlvane буферный раствор pH = 5	0.76 В 200 мкВт/см ² (при 0.4 В)	[32]
14	Электрод из никелевой пены + восстановленный оксидграфена + AuNP + легированные азотом УНТ + тетрагидрафульвален + GOx (глюкоза)	платина (кислород)	Особенность метода – 3D выращивание активного слоя электрода	10 мМ фосфатный буферный раствор (pH = 7.0) 60 мМ глюкозы атмосфера кислорода	0.32 В 235 мкВт/см ² (при 0.15 В)	[33]
15	Электрод из углеродного материала + осмийсодержащий полимер (I) + GOx (глюкоза)	Электрод из углеродного материала + осмийсодержащий полимер (II) +BOD (кислород)	Электроды имплантировали в виноград	Предварительные эксперименты проводили в растворе 15 мМ глюкозы 20 мМ фосфатный буферный раствор на воздухе pH = 7,4	0.68 В 280 мкВт/см ² (max) (при 0.52 В) В винограде: 240 мкВт/см ²	[34]
16	Углеродная бумага + ферроценсодержащи	Углеродная бумага + модифицированные	Катодит и анолит непрерывно подаются	Анолит: 10 мМлактат	0.73В	[35]

№ п/п	Конструкционные особенности устройства			Условия работы электродов БТЭ	Основные э/х хар-ки БТЭ: ЭДС; мощность	Ссылка
	Анод (субстрат)	Катод (субстрат)	Прочие			
	й полимер + диглицидиловый эфир этиленгликоля (связующий агент) + лактат оксидаза (глюкоза)	антраценом (или пирен-антраценом) МУНТ + лакказы (кислород)	каждый со стороны своего электрода, выводятся через общий сток	Фосфатный буферный раствор pH = 7.4 Катодит: фосфатный буферный раствор pH = 5.6 Кислород воздуха	404 мкВт/см ² (max) (при 0.7 В)	
17	Электрод из стеклоглерода + AuNP + полианилин + GOx (глюкоза)	Электрод из стеклоглерода + AuNP + полианилин + лакказы (кислород)	Исследования проводили в трехэлектродной ячейке	5 мМ глюкозы 0.2 М фосфатный буферный раствор pH = 7.4	0.76 В 685 мкВт/см ² (при 0.56 В)	[36]
18	Электрод из углеродного материала + сажа Ketjen + FDH (фруктоза)	Электрод из углеродного материала+ углеродный аэрогель + лакказы (лакказы)	Объем рабочей части 2 мл Расстояние м/у электродами 13 мм	200 мМ фруктозы McIlvane буферный раствор pH = 5	0.79 В 850 мкВт/см ² (при 0.41 В)	[37]
19	Цинк, покрытый слоем гопейта (пирокатехин)	Электрод из стеклоглерода + 9*(углеродная бумага + МУНТ) + BOD (кислород)	Непрерывная подача и отвод электролита	McIlvane буферный раствор pH = 5.3	1.7 В 2.5 мВт/см ² (при 0.88 В)	[38]
20	Электрод из стеклоглерода модифицированный полиметиленовым зеленым + карбоксилированы	Электрод из стеклоглерода модифицированный полиметиленовым зеленым + карбоксилированные	Эксперименты проводили в клетке Фарадея	0.1 М фосфатный буферный раствор (pH = 7.5) 1 мМ этанол 1 мМNAD ⁺ Атмосфера кислорода	504 мВ 3.98 мВт/см ² (при 0.5 В)	[39]

№ п/п	Конструкционные особенности устройства			Условия работы электродов БТЭ	Основные э/х хар-ки БТЭ: ЭДС; мощность	Ссылка
	Анод (субстрат)	Катод (субстрат)	Прочие			
	е УНТ + АДН + хлорид полидинилдиметила ммония (этанол)	УНТ + лакказа+ хлорид полидинилдиметила ммония (кислород)				

1.2. Анализ современного состояния научных исследований в области создания катодов на основе лакказы

Лакказа – наиболее активный и стабильный фермент, ускоряющий реакцию биоэлектrocatalитического восстановления кислорода в области потенциалов, близких к обратимому потенциалу кислородной реакции (~ 0.74 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl). Данный фермент впервые был выделен из лакового дерева, а также найден в насекомых и бактериях, но большинство лакказ получают из грибов. Грибные лакказы (рисунок 1.3) в основном являются мономерными белками, содержащими 4 атома меди, скоординированными в 3 активных центрах [40,41].

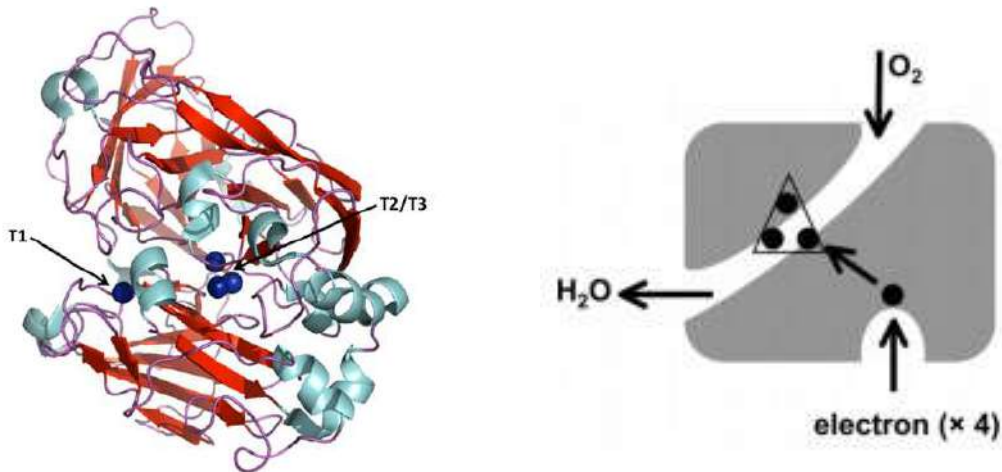


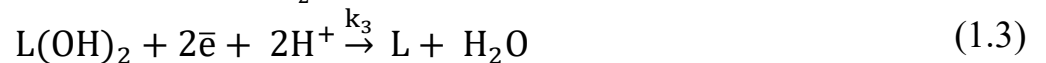
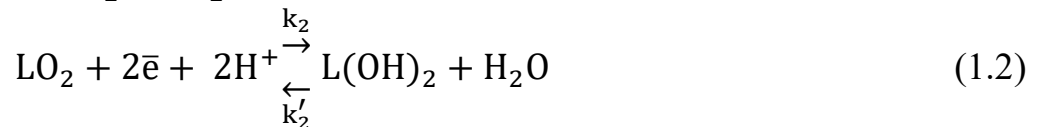
Рисунок 1.3 - Схематическое представление молекулы лакказы [42, 43]

В присутствии лакказы реакция электровосстановления кислорода протекает уже при перенапряжениях 0.10 – 0.15 В [44-50], чего не наблюдается даже на наиболее активном платиновом катализаторе. Молекула кислорода O_2 встраивается в трехъядерный центр T_2/T_3 , и после транспорта четырех электронов от электрода к трехъядерному центру молекулярный кислород восстанавливается до двух молекул воды [51]. Свойство фермента ускорять реакцию катодного восстановления кислорода в условиях прямого биоэлектrocatalиза впервые было показано на примере лакказы в работе [44] и в дальнейшем было распространено на ряд других медьсодержащих оксидаз: аскорбатоксидаза (~ 0.4 В относительно Ag/AgCl [52]), билирубиноксидаза (~ 0.5 В относительно Ag/AgCl [53]), церулоплазмин (~ 0.5 В относительно Ag/AgCl [54]) и пероксидаза (~ 0.5 В

относительно Ag/AgCl [55,56]).

Привлекательность использования лакказы в качестве катализатора на катоде БТЭ по сравнению с катализаторами на основе металлов, применяемых в традиционных ТЭ, обусловлена несколькими факторами. Основными из них являются способность фермента функционировать в мягких условиях (нейтральных pH и комнатной температуре) и высокая активность молекулы лакказы, значительно превосходящая активность атома платины [57]. Кроме того, к очевидным преимуществам катализа лакказой следует отнести селективность в отношении восстановления кислорода до воды, толерантность к присутствию широкого круга анодных субстратов и других примесей, благодаря чему становится возможным отказаться от разделительной мембраны в конструкции БТЭ.

Процесс биоэлектрокаталитического восстановления кислорода лакказой (L) может быть представлен схемой, которая включает: стадию образования фермент-субстратного комплекса LO_2 (1.1), стадию синхронного переноса двух первых электронов (1.2), стадию переноса еще двух электронов и диссоциации фермент-субстратного комплекса с образованием продуктов (1.3) [45]:



На рисунке 1.4 представлена зависимость активности солубилизованной и иммобилизованной лакказы от pH буферного раствора [58]. Как видно, наибольшую активность иммобилизованная лакказа проявляет в диапазоне pH~4-6. При этом несколько снижается ее активность, но повышается стабильность, а также сохраняются закономерности ферментативной кинетики [59].

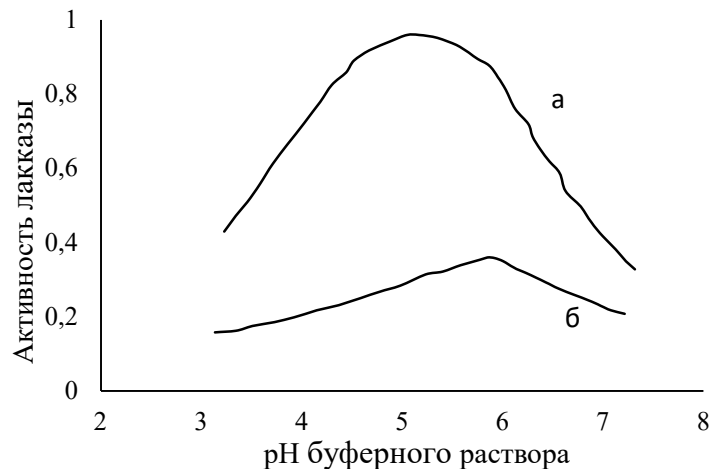


Рисунок 1.4 - Зависимость активности солубилизованной (а) и иммобилизованной (б) лакказ от pH буферного раствора [58]

Анализ опубликованных работ показывает, что активность фермента в реакции катодного восстановления кислорода иммобилизованной лакказой кроме того в значительной степени зависит от метода иммобилизации и природы используемого носителя. Как правило, в качестве носителей используют электропроводные полимеры или различные УМ, отличающиеся многообразием структуры и величиной удельной поверхности, относительно низкой стоимостью и химической инертностью в широком диапазоне потенциалов (рисунок 1.5).



Рисунок 1.5 - Носители для иммобилизации ферментов

Применяемые методы иммобилизации разнятся от исследователя к исследователю и представляют собой иммобилизацию путем адсорбции [4,60-65],

ковалентное связывание фермента с носителем посредством специальных соединений [65,66], включение в полимерные матрицы [67,68] (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 - Методы иммобилизации фермента на носитель [69]

В таблице 1.2 приведены методы изготовления электродов с катализатором на основе лакказы в порядке возрастания удельных токов, получаемых в результате реакции биоэлектровосстановления кислорода. Анализ представленных данных указывает на отсутствие единого подхода к изготовлению электродов данного типа, а диапазон получаемых удельных токов крайне велик (от 0.03 до 700 мкА). Наиболее высокие удельные значения ($A/cm^2_{\text{геом.}}$) при близких величинах pH и составе буферных растворов были получены при использовании «плавающего электрода» (ПЭ), на который наносили дисперсный углеродный носитель с иммобилизованной лакказой [61]. Вероятно, развитая пористая структура и большая удельная поверхность носителя обеспечивают значительную величину адсорбции, и как следствие, увеличение доли молекул фермента, адсорбированных в ориентации благоприятной для прямого биоэлектрокаталитического восстановления кислорода.

Конструкции электродов, изготовленных путем самопроизвольной адсорбционной иммобилизации, представляют интерес, поскольку используемый при их изготовлении подход является наиболее простым, доступным и имеет более высокий коммерческий потенциал по сравнению с другими методами. Вероятно, именно в этом случае фермент адсорбируется на поверхности УМ в максимально благоприятной ориентации для осуществления прямого биоэлектрокатализа. Кроме того, при таком методе иммобилизации фермент может быть полностью

удален с поверхности носителя кислотой, что позволяет его повторное использование [70].

Однако, большие размеры молекулы лакказы в сравнении с наночастицами металлов определяют более низкие значения удельной плотности тока (A/cm^2), ввиду чего необходим поиск методов, способствующих увеличению степени заполнения поверхности носителя ферментом. Поскольку электрокаталитическая активность лакказы во многом зависит от пространственного расположения молекул в объеме катализатора, актуальной задачей является выявление условий и факторов, способствующих повышению доли молекул фермента, адсорбированных на поверхности носителя в ориентации благоприятной для прямого переноса электрона носителем, активным центром фермента и кислородом.

Таблица 1.2 - Характеристики катодов на основе лакказы в реакции восстановления кислорода (величина плотности тока указана при потенциале $E=0.4$ В) (величины потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl)

№ п/п	Тип электрода-токоотвода для катода	Носитель	Тип лакказы	Способ иммобилизации лакказы	Буферный раствор (рН)	i , мкА/см ²	Ссылка
1	Золотой плоский электрод	Наночастицы золота $d = 20-95$ нм	<i>T. hirsuta</i>	Электрод последовательно выдерживали в растворе лакказы и наночастиц золота	цитратно-фосфатный (4)	0.3 - 0.9	[60]
2			<i>Tricaptumabietinum</i>			1-4.2	
3	Электрод из стеклоуглерода	Углеродные нанотрубки	<i>C. unicolor</i>	На поверхность электрода помещали носитель, высушивали, затем сверху наносили раствор фермента, высушивали	цитратно-фосфатный (5.2)	3	[63]
4		Углеродные микрочастицы (средний размер частиц 20 мкм)				15	
5	Золотой дисковый электрод	Осмий-содержащий полимер	<i>Trametes trogii</i>	Осмийсодержащий полимер наносили на поверхность электрода, на который сверху наносили раствор лакказы – повтор необходимое количество раз – верхний слой осмийсодержащий полимер	ацетатный (4.7)	50	[68]
6	Электрод из стеклоуглерода	Одностенные углеродные нанотрубки	<i>C. unicolor</i>	Электрод последовательно покрывали суспензией мультистенных углеродных нанотрубок и выдерживали в растворе фермента	цитратно-фосфатный (5.3)	70	[44]
7	Оптически прозрачный электрод	Мультистенные углеродные нанотрубки (20-50 нм)	<i>T. versicolor</i>	На электрод наносили послойно разветвленный полиэтиленмин → (нанотрубки → поли-L-лизин →	фосфатный (6)	70	[64]

№ п/п	Тип электрода-токоотвода для катода	Носитель	Тип лакказы	Способ иммобилизации лакказы	Буферный раствор (pH)	i , мкА/см ²	Ссылка
	(оксид олова, легированный индием ИТО)			лакказа → поли-L-лизин) → повтор 15 раз			
8	Электрод из стеклоуглерода	Осмий-содержащий полимер	<i>Melanocarpus albomyces laccase</i>	Смесь осмийсодержащего полимера, лакказы и poly(ethylene glycol) diglycidyl (кросс линкер) наносили на электрод и высушивали 24 ч. до образования пленки	фосфатный (7.4)	100	[67]
9	Электрод из стеклоуглерода	Нафтален модифицированные одностенные нанотрубки	?	Модифицированные нанотрубки в этаноле 60 мкл, содержащих 240 мкг нанотрубок, поместили на электрод и высушили. В течение 12 часов держали в растворе лакказы, растворив 20 мг фермента в 3 мл рабочего буферного раствора.	McIlvaine (5.3)	310	[66]
10	Графитовый электрод	-	<i>T.hirsuta</i>	1) Формирование амидной связи: амино-фенил модифицированный электрод выдерживали в растворе лакказы. Затем на электрод наносили N-hydroxysuccinimide с 1-(3-диметиламинопропил)3-этилкарбодиимидом чтобы активировать амидное связывание 2) Формирование иминной связи	ацетатный (4.2)	375 400 475	[65]

№ п/п	Тип электрода-токоотвода для катода	Носитель	Тип лакказы	Способ иммобилизации лакказы	Буферный раствор (рН)	i , мкА/см ²	Ссылка
				3) Pyrene modification: поверхность электрода обрабатывали 1-pyrenehexanoic acid в N,N-диметилформамид. После высыхания электрода, на него помещали раствор фермента			
11	Таблетка из тефлонизированной сажи (35% тефлона на XC72) $S=0.02 \text{ см}^2$	Сажа VulcanXC с добавкой тефлонизированной сажи	<i>T. hirsuta</i>	Смесь тефлонизированной сажи (10% масс.) с необработанной сажой впрессовывали в таблетку, обрабатывали раствором лакказы и сушили на воздухе	ацетатный (5)	600	[61]
12	Электрод из стеклоуглерода	Сажа (Vulcan)	Коммерческая лакказа (<i>Sigma</i>)	Суспензию лакказы, АБТС, сажи и нафiona в буферном растворе наносили на электрод	фосфатный (5.0)	700	[71]

1.3. Анализ современного состояния научных исследований в области создания анодов на основе золота

Использование лакказы в качестве катализатора на катоде БТЭ предопределяет требования к условиям функционирования анода – слабокислая среда и мягкие условия.

Процесс электроокисления глюкозы долгие годы привлекает интерес различных исследователей. В условиях щелочной среды он был исследован с применением медных, никелевых, железных, платиновых и золотых электродов. Среди них наиболее изученными являются платиновые, однако такие электроды крайне неселективны и легко подвержены отравлению. Золото является привлекательным металлом для окисления глюкозы, поскольку, напротив, является высокоселективным в отношении окисления глюкозы до глюконовой кислоты и нечувствительным к различного рода примесям, проявляет активность в широком диапазоне рН и нечувствителен к кислороду. Потенциал окисления глюкозы, устанавливающийся на таком катализаторе, отрицательнее в сравнении с потенциалами окисления катализаторов на основе других металлов [72]. Вместе с тем золото обладает свойством биосовместимости и может быть использовано в устройствах совместно с катализаторами на основе ферментов [73].

В таблице 1.3 в порядке возрастания удельных токов электроокисления глюкозы приведены методы изготовления электродов с катализатором на основе золота. Как правило, исследования электродов такого типа проводят в щелочных или нейтральных растворах. Наиболее распространенным является применение в качестве катализатора золотых наночастиц с различными углеродными материалами. Катализаторы такого типа проявляют каталитические свойства аналогичные чистому металлу, устойчивы к деградации частиц и выщелачиванию активного металла [74, 75], а их стоимость значительно ниже стоимости чистого металла [76].

Таблица 1.3 - Характеристики анодов на основе золота в реакции электроокисления глюкозы (величины потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения Ag/AgCl)

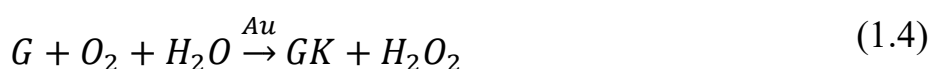
№ п/п	Тип электрода	Тип катализатора	Способ изготовления электрода	Условия функционирования	Ток окислительного пика (потенциал)	Ссылка
1	Электрод из стелкоруглерада	Золотые наночастицы + графен	Суспензию графена в воде наносили на электрод и высушивали. Затем на электрод методом электроосаждения наносили золотые наночастицы из раствора тетрахлораурата	0.1 М фосфатный буферный раствор (pH = 7.4) 5 мМ глюкозы	0.02 мА/см ² (0.25 В)	[77]
2	Золотой дисковый электрод	-	Электрод полировали глиноземом, затем помещали в раствор KCl и на 300 с задавали потенциал 1.29 В	0.1 М фосфатный буферный раствор (pH=7.4) 50 мМ глюкозы	0.3 мА/см ² (0.2 В)	[78]
3	Мембрана из пористого глинозема	Золотые наночастицы (d ≈ 7 нм)	Электрод готовили путем последовательного погружения мембраны в растворы, содержащие ионы олова, серебра и золота	фосфатный буферный раствор (pH = 7.4) 10 мМ глюкозы	0.48 мА (0.2 В)	[79]
4	Графитовый электрод	Золотые наночастицы	Поверхность электрода обрабатывали электрохимически до образования на его поверхности восстановленного оксида графена. Золотые наночастицы наносили на электрод методом электроосаждения.	0.3 М КОН 5 мМ глюкозы	0.75 мА/см ² (0.2 В)	[80]
5	Электрод из стелкоруглерада	Золотые наночастицы (d ≈ 4 нм)	Электрод на 2 ч. помещали в раствор коллоидного золота, затем споласкивали водой и сушили в атмосфере азота. Затем подготовленный электрод на 24 ч. помещали в раствор тетрахлораурата водорода для образования на его поверхности золотых нанокристаллов	10 мМ глюкозы 0.1 М NaOH	0.9 мА/см ² (0.25 В)	[81]

№ п/п	Тип электрода	Тип катализатора	Способ изготовления электрода	Условия функционирования	Ток окислительного пика (потенциал)	Ссылка
6	Электрод из стеклоугле-рода	Многостенные УНТ + золотые наночастицы	Суспензию многостенных УНТ с золотыми наночастицами в воде наносили на электрод, покрывали нафиеом, сушили	0.1 М фосфатный буферный раствор 50 мМ глюкозы	0.9 мА/см ² (0.3 В)	[82]
7	Электрод из стелкоруглерида	Золотые наночастицы + восстановленный оксид графена	Восстановленный оксид графена и золотые наночастицы наносили на электрод методом электроосаждения из раствора, содержащего суспензию оксида графена и тетрахлаураурат	0.1 М фосфатный буферный раствор (рН=7.4) 50 мМ глюкозы	0.18 мА/см ² (0.35 В)	[83]
8	Углеродная пластина	Золотые наночастицы (d ≈ 2 нм)	Суспензию золотых наночастиц в декантиолате наносили на электрод, высушивали при комнатной температуре, а затем нагревали до 300°C в течение 2 ч. для удаления декантиолата	фосфатный буферный раствор (рН=7) 5 мМ глюкозы	0.6 мА/см ² (0.3 В)	[84]
9				NaOH 5 мМ глюкозы	1.9 мА/см ² (0.3 В)	
10	Стекланная пластина, покрытая оксидом олова, легированным индием (ITO)	Золотые наночастицы (d ≈ 7 нм)	(Электрод после очистки помещали на 5 с в суспензию золотых наночастиц, затем высушивали на воздухе и помещали на 5 с в метанол) – повтор 9 раз - нагревали до 300°C в течение 30 мин.	0.05 М КОН 10 мМ глюкозы	2 мА/см ² (0.5 В)	[85]
11		Золотые наночастицы + углеродные наночастицы (d ≈ 7 нм)	Аналогичная процедура для суспензии золотых наночастиц с углеродными наночастицами		2.6 мА/см ² (0.4 В)	
12	Золотой контактный электрод	-	-	10 мМ глюкозы		[72]
				0.1 М фосфатный	-	

№ п/п	Тип электрода	Тип катализатора	Способ изготовления электрода	Условия функционирования	Ток окислительного пика (потенциал)	Ссылка
				буферный раствор (pH=7.5)		
				0.1 М фосфатный буферный раствор (pH=9.5)	0.3 мА/см ² (0.4 В)	
				0.1 М фосфатный буферный раствор (pH=11.5)	1.8 мА/см ² (0.48 В)	
				0.1 М КОН	3.5 мА/см ² (0.5 В)	
13	Углеродный войлок	Золотые частицы (d ≈ 500 нм)	Золотые частицы методом электроосаждения при нагревании до 1000°С наносили на углеродный войлок	10 мМ глюкозы 0.1 М КОН	8.5 мА/см ² (0.3 В)	[73]
14	Пористый графитовый электрод с добавкой платины	Микроорганизм Escherichia coli, медиатор метиленовый синий	Графитовая паста намазывалась на никелевую сетку, а затем подпрессовывалась	Раствор хлорида натрия в фосфатном буфере pH 6.9	-	[139]

В настоящее время механизм электроокисления глюкозы на золотом катализаторе в щелочной среде довольно подробно изучен [72,74,75,86,87], а большинство исследований в данной области направлены на повышение электрохимической активности [85,86,88] и стабильности электродов [75,84].

В [89] было показано, что в щелочных условиях и в присутствии кислорода глюкоза (G) на золоте окисляется до глюконовой кислоты (GK) с образованием пероксида водорода, который затем также принимает участие в реакции в качестве донора электронов или под действием гидроксил-ионов распадается до кислорода и воды:



Однако механизм электроокисления глюкозы в нейтральных и слабокислых растворах мало изучен [74,90].

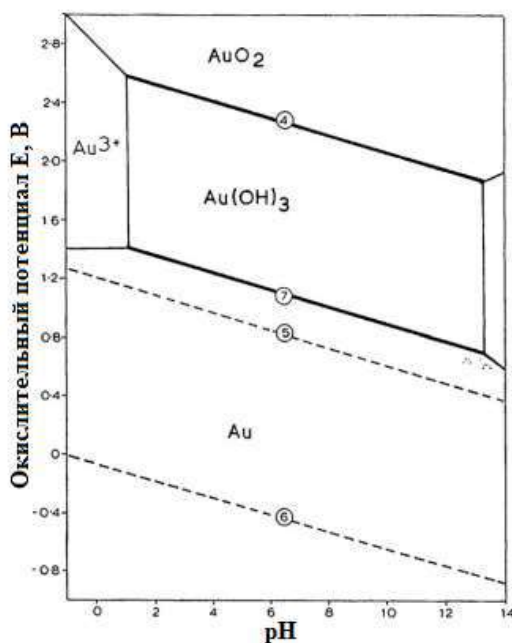


Рисунок 1.7 - Диаграмма Пурбе для золота в водном растворе при 25°C [91]

На рисунке 1.7 приведена диаграмма Пурбе для золота, наглядно отображающая термодинамические формы существования его соединений в водных растворах при различных рН и потенциалах. Из диаграммы очевидно, что с уменьшением рН увеличивается диапазон потенциалов, в которых устойчивой

является форма чистого золота (от 0.6 для щелочных растворов до 1.2 для кислых). При более высоких потенциалах в зависимости от pH раствора золото может окисляться до гидроксида золота (III), водорастворимого катиона Au^{3+} или оксида золота (IV).

В работе [74] авторы предполагают, что ключевой стадией в условиях отсутствия гидроксил-ионов является образование гидратированной глюкозы на поверхности атомов золота, которая активирует молекулу кислорода посредством нуклеофильной атаки с образованием глюконовой кислоты. Схематически механизм представлен на рисунке 1.8. Однако, по замечанию авторов, предложенный механизм является предварительным и нуждается в подтверждении.

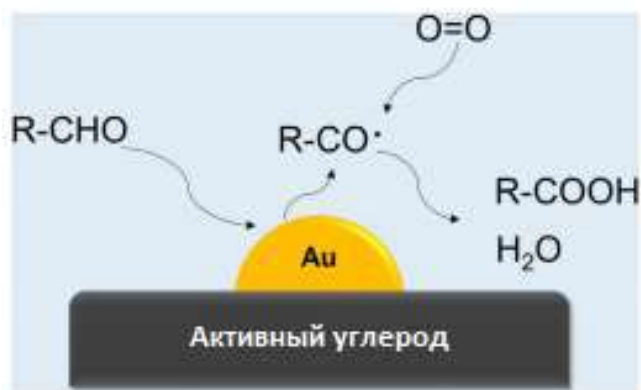


Рисунок 1.8 - Механизм электроокисления глюкозы на золоте в нейтральных и слабокислых условиях [74]

Таким образом, вопрос установления зависимостей функционирования систем подобного типа и определение механизма их работы является актуальной задачей исследования.

1.4. Обзор существующих математических моделей БТЭ

В то время как моделированием процессов, протекающих в ТЭ, занимаются исследователи по всему миру [143-145], очень немногие труды посвящены моделированию процессов БТЭ. Эта область исследования стала особо популярна лишь в последнее десятилетие, и опубликованные к настоящему времени работы данной тематики носят общий, стремящийся охватить все аспекты работы БТЭ, характер [92].

В литературе представлены различные подходы (аналитические и численные) к моделированию ТЭ различных типов, в том числе БТЭ [93-96, 137, 140, 142]. К настоящему времени сформулированы несколько типов математических моделей процессов, протекающих в БТЭ. К основному типу следует отнести модели, использующий подход, основанный на принципах формальной кинетики [97-100]. В таблице 1.4 приведены основные типы данных уравнений. Условно, используемые в развернутых математических моделях БТЭ основные блоки можно разделить на: описывающие кинетику протекающих в системе реакций, материальный баланс и баланс заряда, начальные и граничные условия.

Блок кинетики обычно включает в себя запись механизма протекающих на электродах реакций, а также выражения для определения их скорости. В некоторых моделях исследователи ограничиваются уравнением Михаэлиса-Ментен для определения скорости ферментной реакции, однако, во многих современных работах для определения скорости электродных реакций используют уравнение Баттлера-Фольмера совместно с уравнениями формальной химической кинетики.

Для записи материального баланса системы БТЭ используют дифференциальные уравнения, описывающие изменение концентрации вещества в заданной области в стационарном или динамическом режимах с учетом диффузии, конвекции, протекающих химических и/или электрохимических реакций, а также с учетом движения под действием электромагнитных сил для заряженных частиц.

В блок баланса заряда как правило входят уравнения распределения потенциала в системе и уравнения расчета локальной и общей плотностей тока. Некоторые модели ограничиваются расчетом величины удельной плотности тока, связанной со скоростями электрохимических реакций, протекающих на электроде, уравнением Фарадея, что, однако, подразумевает отсутствие большого количества информации об исследуемой системе.

Таблица 1.4 - Основные уравнения математических моделей процессов, протекающих в БТЭ

№ п/п	Уравнения модели	Описание	Ссылка
Уравнения кинетики			
1	$S + E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E$ $R_{enz} = \frac{k_{cat}C_E}{1 + \frac{K_S}{C_S}}; k_{cat} = k_2; K_S = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$	Для скоростей безмедиаторных реакций в стационарном режиме; кинетика Михаэлиса-Ментен; S и P – субстрат и продукт; ES – фермент-субстратный комплекс; C _i – концентрация соответствующих участников реакции; k ₁ , k ₋₁ и k ₂ – константы скорости соответствующих реакций.	[99]
2	$S + E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E$ $R = R_{max} \frac{C_S}{K_S + C_S}$ $R_{max} = k_{cat}C_E = \frac{k_{cat}}{A_c N_a}; k_{cat} = v \cdot M; v = \frac{v_{max}C_S}{K_S + C_S} \cong \frac{v_{max}}{2}$	Для скоростей безмедиаторных реакций в стационарном режиме; кинетика Михаэлиса-Ментен; A _c – площадь поперечного сечения молекулы фермента; N _a – число Авогадро; M – молекулярная масса фермента; v – число оборотов фермента (специфическая активность)	[101]
3	$S + E_{ox} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E_{red}$ $M_{ox} + E_{red} \xrightarrow{k_{med}} M_{red} + E_{ox}$ $R_{enz} = \frac{k_{cat}C_E}{1 + \frac{K_S}{C_S} + \frac{K_M}{C_{M_{ox}}}}; k_{cat} = k_2; K_S = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}; K_M = \frac{k_2}{k_{med}}$	Для скоростей медиаторных реакций в стационарном режиме; E _{ox} , E _{red} – окисленная и восстановленная формы фермента; M _{ox} , M _{red} – окисленная и восстановленная формы медиатора.	[102]
4	$S + E_{red} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E_{ox}$ $E_{ox} + 2H^+ + 2e^- \xrightarrow{k_e} E_{red} + H_2O$ $R_1 = k_1 C_S C_{E_{red}} - k_{-1} C_{ES}$ $R_2 = k_2 C_{ES}$ $R_e = -k_e C_{E_{ox}} C_{H^+} \exp\left(-\frac{n\alpha F\eta}{RT}\right)$	Для скоростей безмедиаторных реакций. Процесс разделен на 2 стадии: ферментную и электрохимическую. Скорости ферментных стадий описаны с использованием уравнений формальной кинетики. Скорость электрохимической стадии описана с использованием усеченного уравнения Баттлера-Фольмера. n – число электронов, принимающих участие в реакции; α – коэффициент переноса; F – постоянная Фарадея; η – перенапряжение (разность между потенциалом в	[103]

№ п/п	Уравнения модели	Описание	Ссылка
		данной точке БТЭ и равновесным потенциалом э/х реакции); R – газовая постоянная; T – температура.	
5	$S + E_{ox} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} P + E_{red}$ $M_{ox} + E_{red} \xrightarrow{k_{med}} M_{red} + E_{ox}$ $R_1 = k_1 C_S C_{E_{ox}}$ $R_{med} = k_{med} C_{M_{ox}}^{\alpha_a} C_{M_{red}}^{\alpha_c} \left[\exp\left(\frac{n\alpha_a F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{n\alpha_c F \eta_c}{RT}\right) \right]$	<p>Для скоростей медиаторных реакций. Скорость электрохимической стадии описана с использованием полного уравнения Баттлера-Фольмера.</p> <p>α^a, α^c – коэффициент переноса прямой и обратной реакций.</p>	[104]
Уравнения материального баланса			
6	$D_i \frac{d^2 C_i}{dx^2} - u \frac{dC_i}{dx} = \sum s_{ij} R_j$	<p>Для равновесного режима. индекс i обозначает участников реакций; индекс j обозначает реакции; D – коэффициент диффузии; R – скорость соответствующей реакции; s – стехиометрический коэффициент; u – скорость потока</p>	[105]
7	$\epsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \left(-D_i^{eff} - \frac{z_i F D_i^{eff} C_i}{RT} \nabla \varphi_l \right) = \sum s_{ij} R_j$ $D_i^{eff} = \epsilon^{2/3} D_i$	<p>Для динамического режима. ϵ – пористость среды (активного слоя); z – заряд частицы; φ_l – потенциал жидкой (ион-проводящей) фазы.</p>	[106]
Уравнения баланса заряда			
8	$i_t = i_{ox} - i_{red} = a i_0 \left[\frac{C_{M_{red}}}{C_M} \exp\left(\frac{\alpha^a n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_{M_{ox}}}{C_M} \exp\left(\frac{\alpha^c n F \eta}{RT}\right) \right]$ $\eta = \varphi_s - \varphi_l - E_0$ $\frac{\partial}{\partial x} \left[\epsilon \kappa_s \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right] = -i_t$ $\frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \epsilon) \kappa_l \frac{\partial \varphi_l}{\partial x} \right] = i_t$ $I_t = \int_0^L i_t dx$	<p>i_t – локальная плотность тока в данной точке активного слоя; a – отношение площади поверхности электрода к его объему; i_0 – плотность тока обмена; E_0 – стандартный потенциал реакции; ϵ – порозность активного слоя электрода; κ_s, κ_l – электропроводность твердой и жидкой фаз; φ_s, φ_l – потенциалы твердой (электрон-проводящей) и жидкой (ион-проводящей) фаз; I_t – общая плотность тока, генерируемая электродом; L – толщина активного слоя электрода; x – координата по толщине электрода.</p>	[107]

№ п/п	Уравнения модели	Описание	Ссылка
9	$i = nFA_{rp}D_M \frac{\partial C_{Mred}}{\partial x}$	Определение плотности тока в равновесном режиме	[99]
10	$I_{cell} = I_{0,ref}^{O_2} \frac{C_{O_2}}{C_{O_2,ref}} \exp\left(\frac{\alpha\eta F}{RT}\right)$	Уравнение Тафеля для кислородной реакции; $I_{0,ref}^{O_2}$ – плотность тока обмена кислорода; $C_{O_2,ref}$ – справочная концентрация кислорода.	[92]
11	$E_{cell} = \varphi_s^c - \varphi_s^a$	Потенциал БТЭ равен разнице потенциалов твердых (электрон-проводящих) фаз на границах катода и анода	[104]
Начальные условия			
12	$C_i = C_i^0$	В начальный момент времени концентрации участников реакций на границе электрод-раствор соответствуют исходному содержанию участников в растворе	[104]
Граничные условия			
13	Для потенциалов твердой фазы: г.у.1: $\varphi_s = E_a$ при $x=0$ г.у.2: $\frac{\partial \varphi_s}{\partial x} = 0$ при $x=L$ Для потенциалов жидкой фазы: г.у.1: $\frac{\partial \varphi_l}{\partial x} = 0$ при $x=0$ г.у.2: $\varphi_l = 0$ при $x=L$	Для твердой фазы: потенциал на левой границе (катод) соответствует приложенному потенциалу E_a ; через правую границу потенциал твердой фазы не распространяется. Для жидкой фазы: через левую границу потенциал жидкой фазы не распространяется; на правой границе (анод) потенциал жидкой фазы равен 0.	[107]

В [92] авторы кроме того рассчитывают теплоперенос внутри БТЭ на основе уравнений сохранения энергии и учитывают тепловые потери в окружающую среду со стороны анода и катода, а также тепло, генерируемое в ходе электрохимических реакций и переносимое анодными и катодными потоками.

Описанные в литературе математические модели предсказывают характеристики медиаторных БТЭ с разделительной мембраной. Вместе с тем, в разработанных математических моделях не уделяется внимание процессу адсорбции фермента на носитель, а величина рабочей концентрации фермента принимается равной изначально нанесенному количеству. Это допущение способно оказать существенное влияние на результаты расчета по модели, поскольку только часть адсорбированных молекул фермента участвует в протекающей электрохимической реакции. К тому же, более глубокое понимание процессов адсорбции позволит сократить время лабораторных исследований на поиск подходящего для иммобилизации материала.

Для решения описанных в литературе математических моделей БТЭ исследователи используют коммерческие программные пакеты (COMSOL Multiphysics, ANSYS FLUENT, CFD-ACE, FEM-LAB и др.) [101,102,107,108], либо используют для расчетов специальное программное обеспечение (MATLAB) [103,104]. В [109] и [110] авторы использовали аналитический метод для решения нелинейных дифференциальных уравнений математической модели.

Моделирование и имитация, раскрывающие суть физико-химических явлений электродных процессов, могут сыграть основополагающую роль в дальнейшем понимании и развитии БТЭ. Адекватные модели совместно с лабораторными исследованиями могут быть использованы для исследования реакционной среды, проектирования новых конструкций электродов и ускорения разработки применимых на практике систем.

1.5. Выводы по главе 1

Проведен анализ научно-технической литературы. Описаны основные принципы функционирования БТЭ и их классификация, представлены описанные к настоящему времени в литературе рабочие конструкции БТЭ, показана необходимость разработки конструкции БТЭ без мембраны и без медиатора. Обоснован выбор субстратов БТЭ (кислород и глюкоза), а также лакказы в качестве катодного катализатора, приведены основные особенности функционирования электродов на ее основе и методы их изготовления, обоснован выбор метода самопроизвольной адсорбционной иммобилизации как наиболее перспективный, показана необходимость проведения дополнительных исследований по повышению доли активных молекул фермента в активном слое катода. Предложен катализатор на основе золота для анода разрабатываемого БТЭ, проведен анализ конструктивных особенностей анодов, показана необходимость проведения дополнительных исследований по установлению закономерностей их функционирования в кислых и нейтральных средах. Рассмотрены существующие подходы к построению уравнений математических моделей БТЭ, показана необходимость формулировки математического аппарата, который позволит создать теоретическую базу для последующего расширения возможностей практического применения БТЭ без мембраны и без медиаторов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты и методы экспериментальных исследований

2.1.1. Реагенты и рабочие растворы

В исследованиях по определению активности электродов на основе лакказы в реакции биоэлектровосстановления кислорода использовали лакказу *Trametes versicolor*, выделенную по методике [111]. Концентрация фермента составляла 7.7 мг/мл при активности $0.225 \cdot 10^{-3}$ ммоль АБТС \cdot мин⁻¹ \cdot мг⁻¹ (АБТС - 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6) сульфоновая кислота).

В исследованиях по определению электрохимической активности электрода на основе модифицированной золотом сажи использовали β -D-глюкозу.

Измерения проводили в фосфатно-ацетатном (pH = 4~5) буферном растворе, приготовленном из $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, уксусной кислоты марки «х.ч.» и деионизованной воды, а также в фосфатном буферном растворе (pH~8), приготовленном из Na_2HPO_4 и KH_2PO_4 и деионизованной воды. Для приготовления раствора заданного pH использовали уравнение Гендерсона-Гассельбаха. pH растворов определяли на pH-метре иономере «Экотест 120» фирмы «Эконикс».

2.1.2. Электрохимические измерения

В работе использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) и потенциодинамический метод регистрации поляризационных кривых, которые позволяют исследовать кинетику и механизм электрохимических реакций. Методы основаны на непрерывном изменении потенциала E по линейному закону от потенциала E_1 до E_2 и обратно согласно уравнению:

$$E_2 = E_1 \pm \vartheta \tau$$

где ϑ – скорость развертки потенциала, τ – время. Информацию о процессе получали, регистрируя зависимости I - E , где I – мгновенное значение тока.

Для регистрации значений тока и потенциала использовали потенциостат IPC-Pro 3A. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl, относительно которого приведены все значения потенциалов.

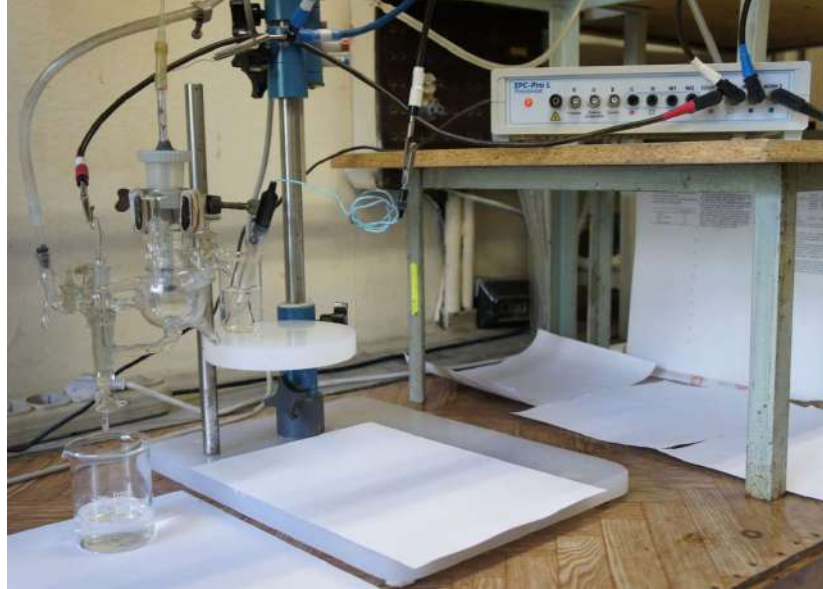


Рисунок 2.1 - Система для определения электрохимической активности катализаторов

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами (рисунки 2.1, 2.2). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока.

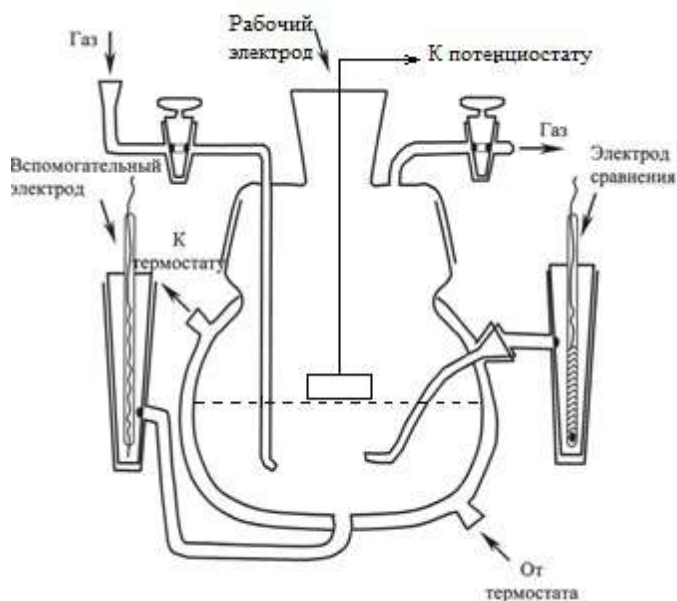


Рисунок 2.2 - Трехэлектродная электрохимическая ячейка с разделенными электродными пространствами

Исследования прототипов электродов БТЭ («полуэлементов») (рисунок 2.3), работающих по двух или трех-электродной схеме (в зависимости от способа подключения клемм потенциостата), проводили при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой и подаче кислорода или воздуха. В качестве вспомогательного электрода использовали углеродную бумагу.

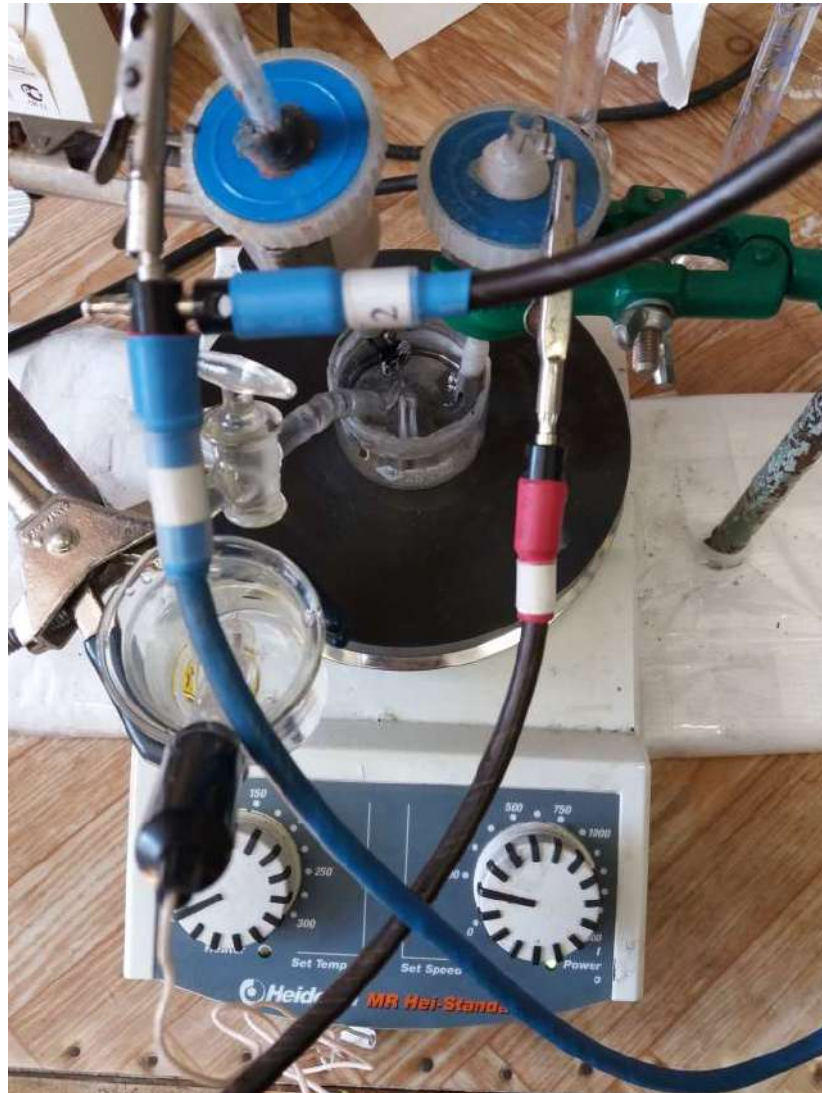


Рисунок 2.3 - Лабораторный макет для проведения исследований прототипов электродов БТЭ («полуэлементов»)

2.1.3. Электроды и электродные материалы

Исследования проводили на ПЭ, а также на электроде, изготовленном из углеродной бумаги Toray.

ПЭ изготавливали в виде таблетки (рисунок 2.4) из навески гидрофобизированной сажи (ГФС), содержащей 35 % масс. фторопласта, полученной путем термообработки (300 °С) смеси ацетиленовой сажи и фторпластовой эмульсии [112].

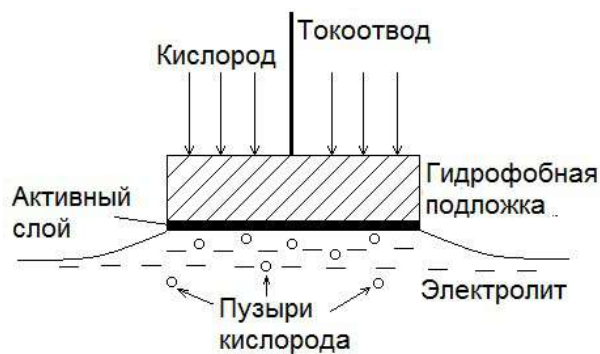


Рисунок 2.4 - Плавающий газодиффузионный электрод

Навеску ГФС помещали в прессформу диаметром 1 см и прессовали при давлении 5 МПа/см². Одновременно впрессовывали в таблетку платиновую сетку в качестве токоотвода. Толщина электрода составляла 2 мм, площадь контакта с электролитом – 1 см². Электрод такой конструкции моделирует газодиффузионный электрод, обеспечивает эффективную подачу кислорода при исследовании высокодисперсных каталитических материалов активного слоя электрода [113] и позволяет отказаться от использования связующих агентов в системе электрод – катализатор, необходимых в случае использования вращающегося дискового электрода.

Влияние дисперсности углеродного материала на электрокаталитическую активность лакказы в реакции биоэлектровосстановления кислорода было

исследовано на коммерческих сажах: XC-72 (230 м²/г), KJ-300 (800 м²/г), KJ-600 JD (1200 м²/г) и углеродных мультистенных нанотрубках с различной величиной удельной поверхности по БЭТ: УНТ1 (130 м²/г), УНТ4 (210 м²/г), предоставленных РХТУ им. Д.И. Менделеева (методика получения описана в работе [114]), а также коммерческих - фирмы Bayer (215 м²/г). Исследование прямого электроокисления глюкозы проводили на УМ 20Au/XC-72R, изготовленного по методике [115].

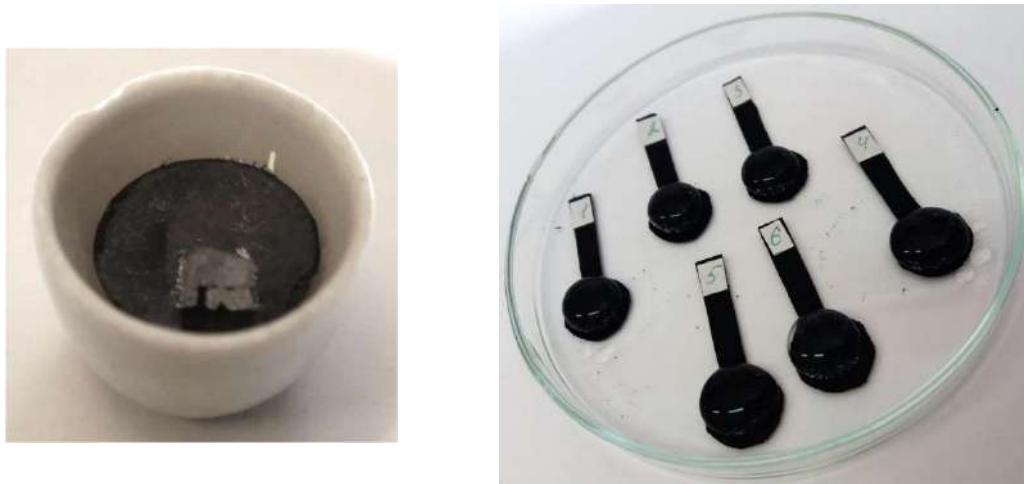
Изучение влияния типа дисперсного носителя и толщины активного слоя электрода на каталитическую активность лакказы проводили на ПЭ, на поверхность которого наносили УМ и прессовали при давлении 5 МПа в течение 30 секунд. Для лучшего закрепления частиц дисперсного носителя на поверхности электрода готовили композитную смесь, состоящую из углеродного материала и ГФС, смешанных в определенных соотношениях по массе.



Рисунок 2.5 - Электроды на основе углеродной бумаги Toray с впрессованным УМ

Электрод из углеродной бумаги Toray вырезали, формируя активную поверхность электрода площадью 1 см² и токоотвод (рисунок 2.5). Для нанесения активного слоя на электрод данного типа готовили суспензию, состоящую из навески УМ и изопропилового спирта. Суспензию равномерно распределяли по поверхности электрода и сушили в течение 15 минут, после чего для лучшего закрепления слой УМ подвергали прессованию.

В предварительных экспериментах было установлено, что максимальное количество лакказы адсорбируется на дисперсном носителе после двух часов выдержки в растворе фермента (рисунок 2.6). В связи с этим все измерения на ПЭ и на электроде из углеродной бумаги Toray с нанесенным дисперсным углеродным материалом проводили через 2 часа после его выдерживания в контакте с буферным раствором, содержащим лакказу заданной концентрации. После проведения самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы электрод ополаскивали буферным раствором для удаления непрочно связанных молекул фермента и проводили измерения.



а)

б)

Рисунок 2.6 - Проведение самопроизвольной адсорбционной иммобилизации на а) ПЭ; б) на электроде из углеродной бумаги Toray

2.1.4. Спектрофотометрические измерения

Количество лакказы, адсорбированной на углеродном материале, нанесенном на ПЭ, определяли спектрофотометрически по разности содержания фермента в растворе до и после адсорбции. Интенсивность окраски измеряли на спектрофотометре Specord M40 при 420 нм по предварительно построенному калибровочному графику (рисунок 2.7) зависимости оптической плотности раствора АБТС после добавления фермента от концентрации лакказы.

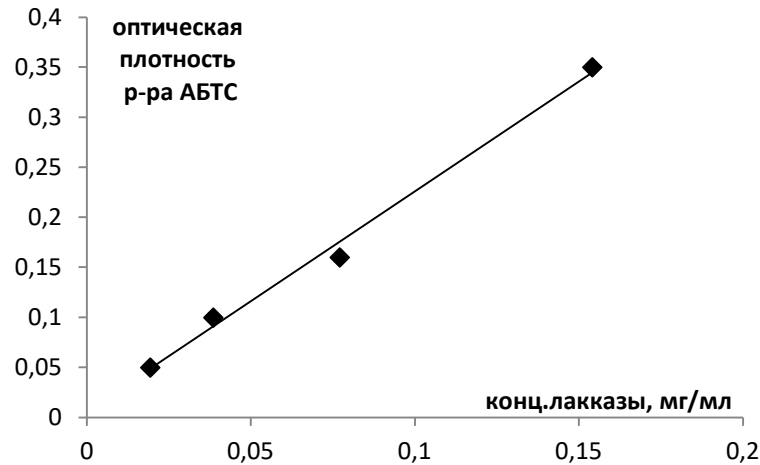


Рисунок 2.7 - Зависимость величины оптической плотности раствора АБТС (через 6 минут после добавления раствора фермента) от концентрации лакказы в растворе

Для построения калибровочной прямой 500 мкл 2 мМ раствора АБТС помещали в 3 мм кювету, добавляли 1 мкл раствора фермента известной концентрации и регистрировали изменение оптической плотности раствора при длине волны $\lambda = 420$ нм ($\epsilon_{\text{АБТС}} = 36 \text{ мМ}^{-1} \text{ см}^{-1}$) в течение 6 минут (время выхода на максимальное значение оптической плотности).

2.2. Результаты экспериментальных исследований

2.2.1. Исследование функционирования катода БТЭ на основе лакказы в реакции биоэлектровосстановления кислорода

Важную роль в работе БТЭ играет концентрация компонентов в рабочем буферном растворе. Так, в ходе исследований мы наблюдали зависимость стационарного потенциала электрода от концентрации буферного раствора – при уменьшении его концентрации возрастало значение стационарного потенциала рабочего электрода. При исследованиях на ПЭ с лакказой, иммобилизованной на композите ХС72+15% ГФС, получен следующий ряд зависимости. В атмосфере кислорода для буферного раствора с рН 4.5 при концентрации, моль/л: 0.05, 0.50, и 1.0 величины стационарного потенциала, рассчитанные как средние значения по трем независимым измерениям, составляют (E^0 , В): 0.685, 0.673 и 0.664. Эти данные

согласуются с результатами работы [110], где авторами получена математическая зависимость, подтвержденная экспериментально, согласно которой повышение концентрации буферного раствора в БТЭ, приводит к снижению V_{oc} .

Кроме того, с увеличением концентрации буферного раствора наблюдалось уменьшение ферментативной активности лакказы (рисунок 2.8), чем, по всей видимости, и обусловлено снижение величины стационарного потенциала (а, следовательно, и V_{oc}).

На основании полученных данных в качестве оптимальной концентрации раствора, обеспечивающей электропроводность электролита и не вызывающей значительного снижения ферментативной активности, была выбрана 0.2 М концентрация фосфатно-ацетатного буферного раствора с рН 4.5, который также является оптимальным по данным работы [116].

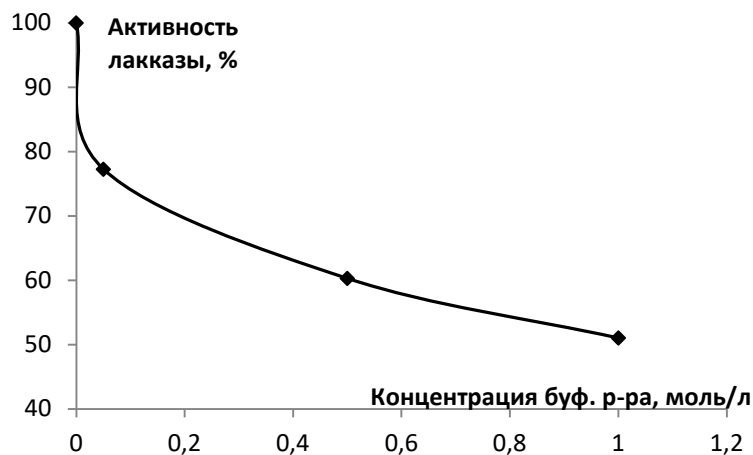
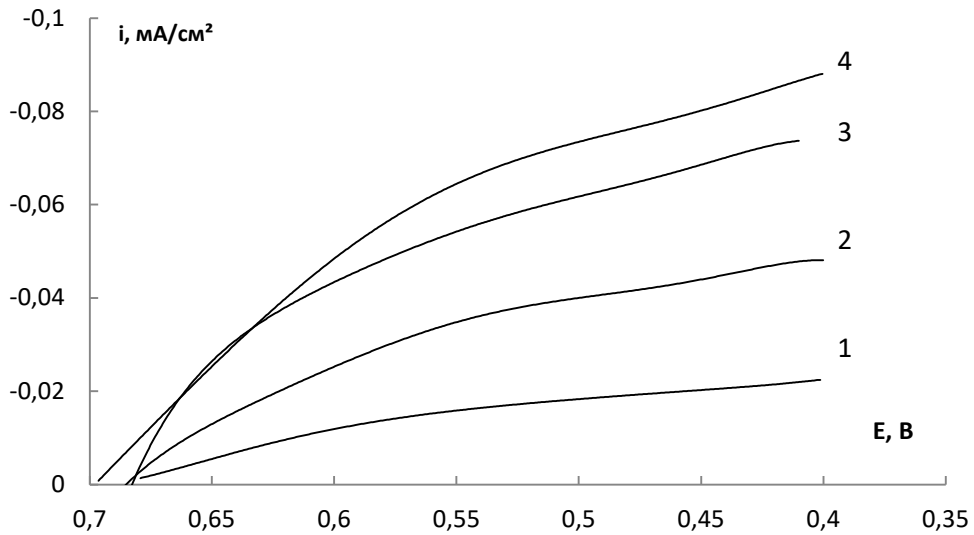
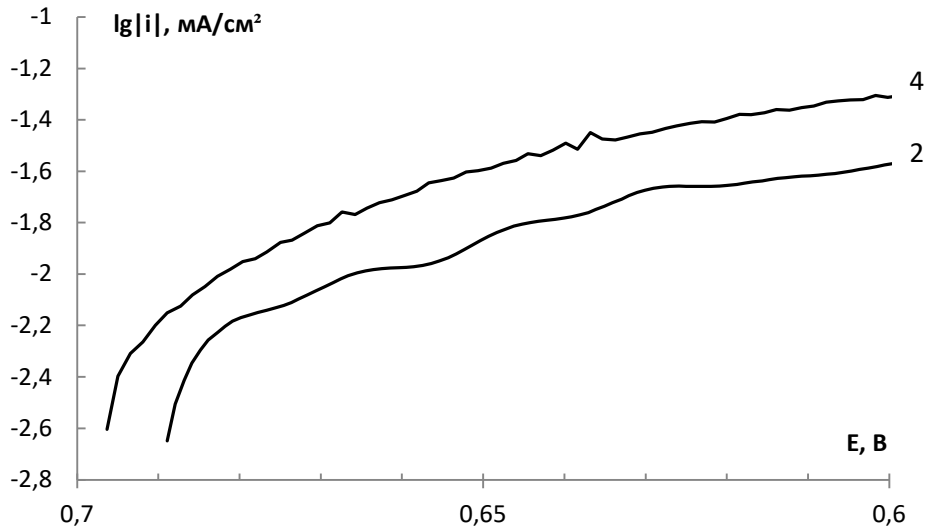


Рисунок 2.8 - Зависимость активности лакказы от концентрации буферного раствора (за 100% принята активность фермента в воде). Фермент выдерживали в растворе 2 ч, после чего спектрофотометрическим методом определяли его активность

На рисунке 2.9 (а) представлены поляризационные кривые электровосстановления кислорода при различном составе нанесенного на электрод композита, который включал сажу XC72 с добавкой ГФС. Было установлено, что добавление ГФС к дисперсному носителю способствует увеличению плотности тока. На это указывает наиболее высокое значение удельной активности лакказы, адсорбированной на композите состава 1:1 (XC72 + ГФС) и наиболее высокое значение стационарного потенциала (рисунок 2.9 (а), кривая 4).



а)



б)

Рисунок 2.9 - а) Поляризационные кривые электровосстановления O_2 на ПЭ с адсорбированной лакказой. Приведены величины токов на геометрическую поверхность электрода. Адсорбцию лакказы на ПЭ осуществляли из ее раствора с концентрацией 0.154 мг/мл. Состав композита (1 мг) на электроде: 1- 100 % ГФС; 2 – 100 % ХС72; 3 - 90 % ХС72 + 10% ГФС; 4 – 50 % ХС72 + 50 % ГФС. Условия проведения измерений: фосфатно-ацетатный буферный раствор, рН 4.5, атмосфера – кислород, скорость изменения потенциала 0.001 В/с, комнатная температура. б) Кривые 2, 4 в полулогарифмических координатах

Вероятно, присутствие ГФС на контактирующей с жидкостью поверхности электрода улучшает транспорт кислорода к активным центрам фермента за счет некоторой гидрофобизации поверхности.

В предварительных экспериментах было показано, что при нанесении на ПЭ 1 мг композита (углеродный материал с добавкой 15% ГФС) обеспечивает равномерное покрытие поверхности таблетки композитным материалом и равнодоступность поверхности активного слоя для кислорода. В связи с этим в дальнейшем на ПЭ площадью 1 см² наносили 1 мг композита.

На рисунке 2.10 представлены поляризационные кривые электровосстановления кислорода лакказой, адсорбированной на различных дисперсных углеродных материалах. Как видно, наибольший стационарный потенциал (таблица 2.1) и наибольшая удельная активность (мА/см²) наблюдаются на электроде с лакказой, иммобилизованной на углеродных нанотрубках типа УНТ4.

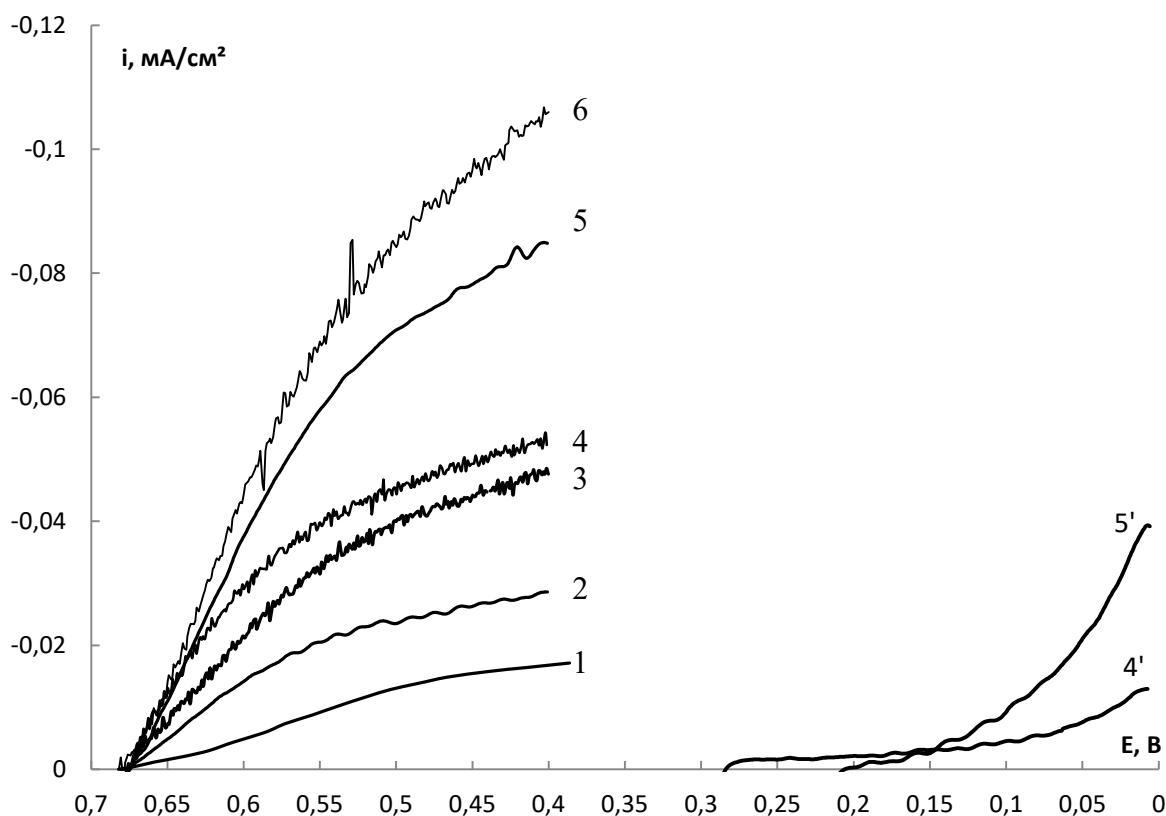


Рисунок 2.10 - Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на электроде с лакказой: 1 - в композите с нафионом; 2 – 6 – адсорбированной на различных УМ, содержащих 15% ГФС, и впрессованных в электрод в количестве ≈ 1 мг: 2 – УНТ1, 3 – Bayer; 4 - XC72; 5 – KJ - 300; 6 – УНТ4 (фосфатно-ацетатный буферный раствор рН 4,5, комнатная температура). Скорость развертки потенциала 0,001 В/с. Кривые 4' и 5' представляют поляризационные кривые, записанные на соответствующих УМ в отсутствие фермента

В таблице 2.1 представлены характеристики ПЭ с иммобилизованной на композитных материалах лакказой по активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Используемые углеродные материалы отличаются величиной удельной поверхности по БЭТ и пористой структурой. Нанотрубки УНТ4 являются мезопористыми. Объем пор ($\text{см}^3/\text{г}$; суммарный и мезопор) в УНТ4 (Σ 3.929; 3.889) больше, чем в Bayer (2.65; 2.64), при этом в первом случае диаметр пор составляет от 30 до 100 нм, а во втором максимальное количество мезопор имеет диаметр 45 нм. Вероятно, для адсорбции молекул лакказы доступны поры с диаметром больше 45 нм. Как следует из таблицы 2.1 наибольшее количество лакказы адсорбировалось на УНТ4, имеющих наибольший объем мезопор.

Таблица 2.1 - Электрохимические характеристики электродов в зависимости от типа УМ (масса композита на электроде $m \approx 1$ мг, включая 15 % ГФС)

Тип дисперсного носителя	XC72	Ketjen EC-300J	Ketjen EC-600JD	Bayer	УНТ4
мг лакказы/г УМ	29.25	38.38	55.46	23.721	70.39
$E_{\text{стац}}$, В (атм. O_2)	0.67	0.69	0.66	0.68	0.72
$j \cdot 10^{13}$, мкА/молекулу лакказы	1.87	2.2	1.43	1.26	1.62
поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$ // $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	250 // 2.0	800	1270	215	210 // 3.8
f , м^2 лакказы/ м^2 носителя по БЭТ// i , мкА/ см^2 геом.	1.17 // 55	0.48 // 20	0.44 // 80	1.12 // 30	2.62 // 115
$d_{\text{пор}}$, нм	6	-	-	30-100	45

Коэффициент f (табл. 2.1) представляет собой отношение площади поверхности, занятой молекулами адсорбированной лакказы к соответствующей величине поверхности УМ (поверхность, занимаемая одной молекулой лакказы, принята за 1000 нм^2 на основании геометрических размеров молекулы фермента [117] и допущения, что при адсорбции молекула лакказы несколько «развертывается» на поверхности, а занимаемая ею площадь увеличивается).

Этот коэффициент характеризует степень заполнения поверхности носителя лакказой в предположении ее монослойного распределении по поверхности. Из данных таблицы 2.1 следует, что в случае УНТ4 только часть адсорбированных молекул лакказы находится в электрохимически активном состоянии, поскольку

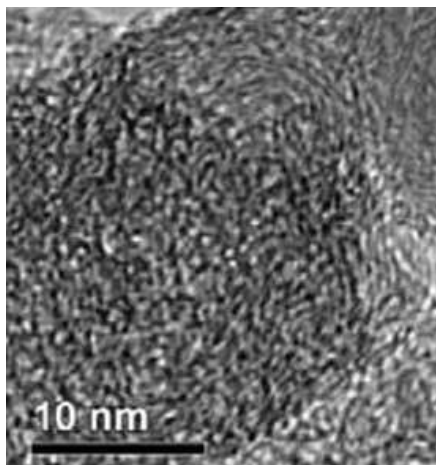
имеет место полислоистая адсорбция молекул фермента (коэффициент f составляет 2.62). Возможно, это обусловлено структурой УМ.

Таблица 2.2 - Структурные характеристики материалов

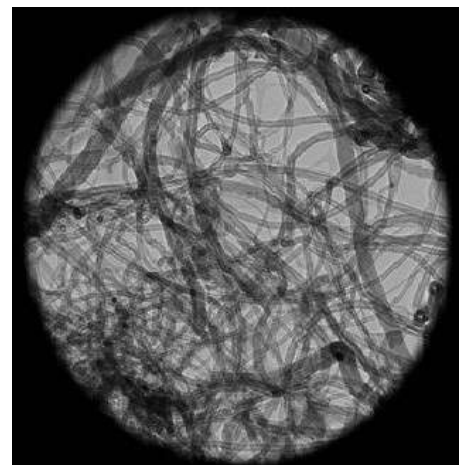
Материал	ХС-72	УНТ 4
$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	230	216
$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	2	3.8
$S_{\text{наружная}}, \text{м}^2/\text{г}$	150	198
$i, \text{мкА}/\text{см}^2$	55	115

В таблице 2.2 представлены структурные характеристики материалов сажи ХС72 и нанотрубок УНТ4. Как видно, обладая примерно одинаковой поверхностью по БЭТ, материалы имеют разный удельный объем пор, и, при нанесении одинакового количества УМ на электрод, толщина активного слоя различается почти в 2 раза, чем, по всей видимости, и обусловлена почти в 2 раза большая адсорбция и удельный ток (рисунок 2.10, табл. 2.1).

Однако при адсорбции на УНТ4, по всей видимости, менее половины молекул лакказы находятся в электрохимически активном состоянии и участвуют в реакции восстановления кислорода в условиях прямого биоэлектрокатализа. Возможно, молекулы фермента вместе с буферным раствором входят в крупные поры УНТ4 (рисунок 2.11) и не принимают участия в токообразующей реакции.



а)



б)

Рисунок 2.11 - Фотографии материалов а) ХС-72; б) УНТ-4, выполненные с помощью электронного микроскопа

Если предположить, что в электрохимически активном состоянии находится только часть молекул лакказы, адсорбированных на УНТ4, то активность на одну молекулу составит более $3.0 \cdot 10^{-13}$ мкА. Это согласуется с наиболее высокой удельной плотностью тока, полученной на композите УНТ4 + ГФС с адсорбированной лакказой (табл. 2.1).

Поскольку активность биоэлектрода во многом определяется количеством фермента, адсорбированного в его активном слое, в том числе распределением фермента по толщине, что необходимо также при расчетах по математической модели процесса биоэлектрокатализа, провели дополнительную серию экспериментов по влиянию количества УМ, нанесенного на поверхность электрода, на активность биоэлектродов на основе лакказы в реакции электровосстановления кислорода до воды. Влияние толщины активного слоя на биоэлектрокаталитическую активность лакказы в реакции восстановления кислорода исследовали на саже XC72 и на нанотрубках УНТ4. Различная толщина слоя достигалась нанесением различного количества УМ на поверхность электрода, которую определяли по формуле:

$$h = \frac{V_{\text{УМ}} m_{\text{УМ}}}{S_{\text{эл-да}}} \quad (2.1)$$

где $V_{\text{УМ}}$ – удельная пористость УМ, см³/г; $m_{\text{УМ}}$ – масса УМ, г; $S_{\text{эл-да}}$ – площадь электрода, см².

Все остальные условия как в предыдущих экспериментах.

В результате исследования установили зависимость активности биоэлектрода на основе лакказы от толщины каталитического слоя и типа УМ (рисунок 2.12). Как показано на рисунке, величина адсорбции для двух материалов примерно одинакова, однако ее эффективность уменьшается с увеличением толщины каталитического слоя для двух типов УМ. По-видимому, это обусловлено ограничениями доступа фермента к более глубоким слоям УМ.

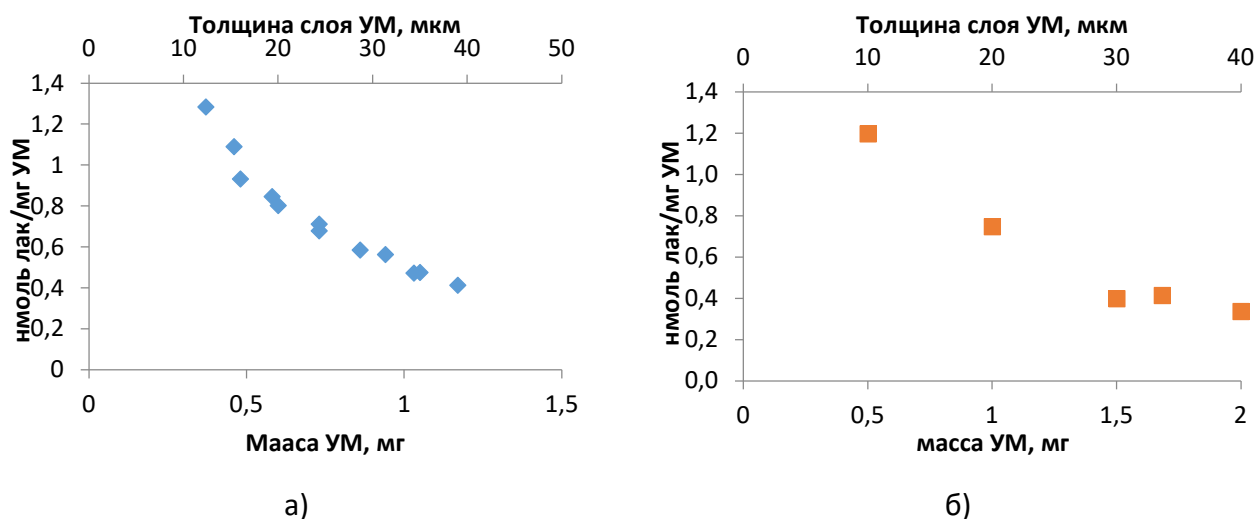


Рисунок 2.12 - Зависимость эффективности адсорбции лакказы от массы (толщины) активного слоя для: а) УНТ-4; б) XC-72

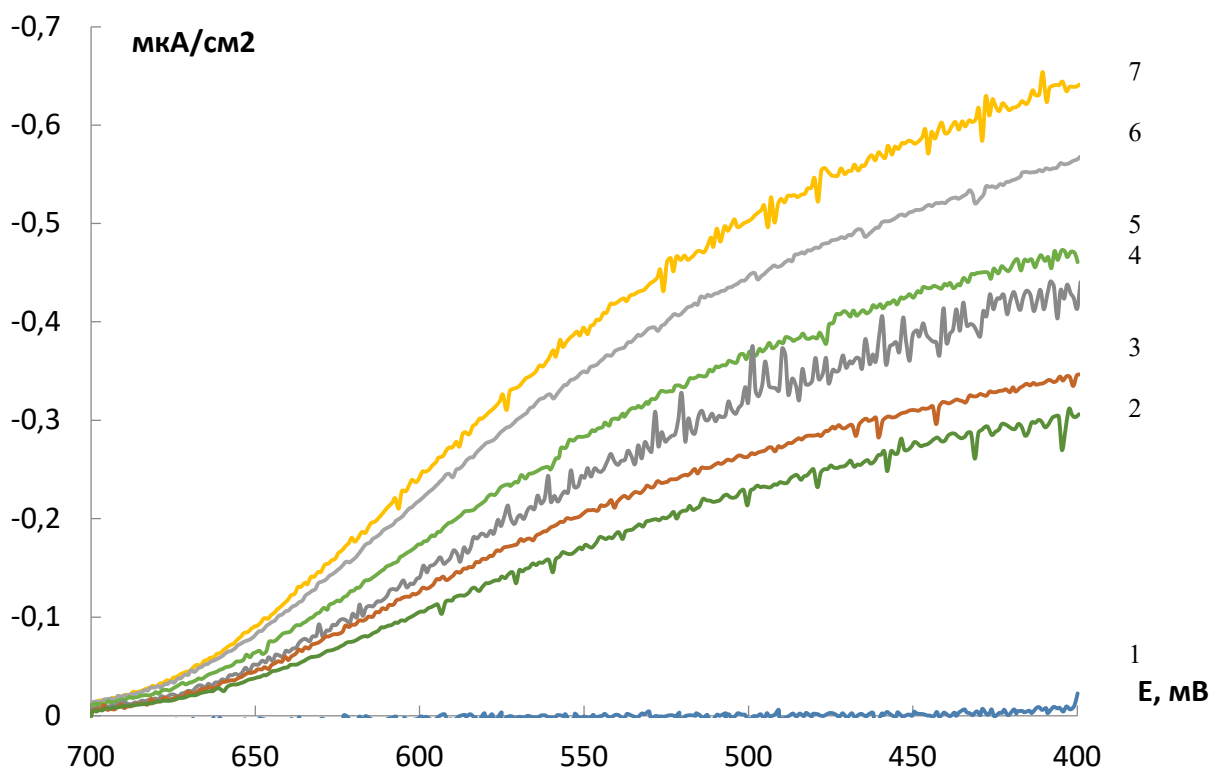


Рисунок 2.13 - Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на электроде с лакказой, адсорбированной на УНТ4, впесованных в электрод в количестве: 1 – 0,94 мг без лакказы; 2 - 0,37 мг; 3 – 0,46 мг; 4 – 0,48 мг; 5 – 0,73 мг; 6 - 0,86 мг; 7 - 0,94 мг. Скорость снятия развертки потенциала 1 мВ/с

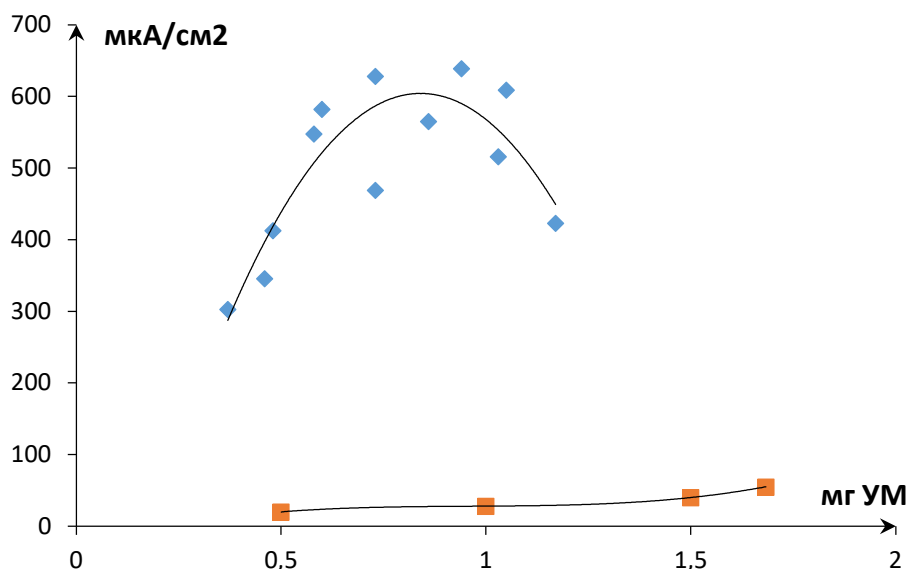


Рисунок 2.14 - Зависимость удельной активности электрода от массы (толщины) активного слоя для: а) УНТ-4; б) ХС-72 при потенциале 0.4 В. Скорость снятия развертки потенциала 1 мВ/с; атмосфера – кислород

На основе представленных данных сделано предположение, что фермент вследствие своих размеров не проникает вглубь слоя УМ, а адсорбируется лишь на доступной поверхности. Однако активность электрода на основе нанотрубок на порядок выше активности электрода на основе сажи. Учитывая примерно одинаковое заполнение УМ ферментом (рисунок 2.12), предположили, что на нанотрубках доля фермента, адсорбированного в благоприятном для проведения прямого биоэлектрокатализа положении, больше, чем на саже.

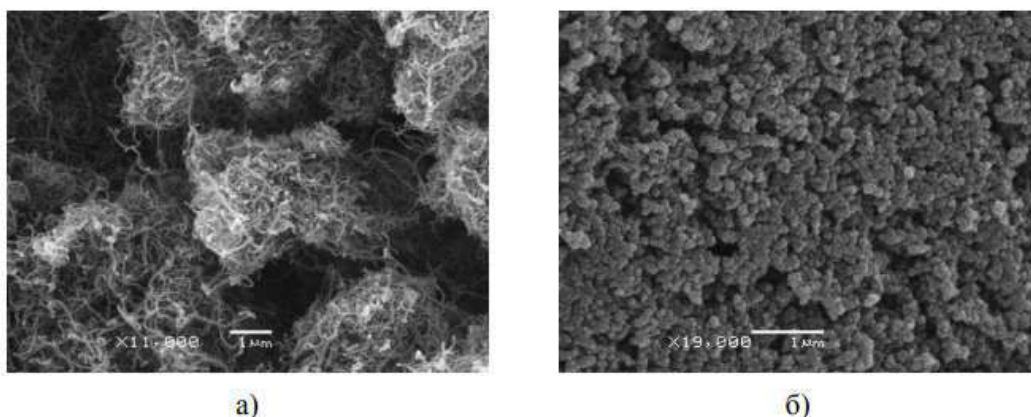


Рисунок 2.15 - Микрофотографии поверхности электродов с УМ : а) УНТ, б) сажа ХС-72

На рисунке 2.15 приведены микрофотографии, выполненные в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева, на которых изображены

электроды с нанесенными на поверхность УМ.

Вероятно, большое количество мезопор материала (поры между агломератами нанотрубок или частичек сажи) позволяет ферменту проникать вглубь слоя, окружая его и увеличивая возможность его прикрепления центром связывания второго субстрата, ответственного за передачу электронов с поверхности электрода к активным центрам лакказы. Как видно из рисунка 2.15, величина наружной поверхности сажи значительно меньше размера пор нанотрубок, поэтому фермент вынужден адсорбироваться только в поверхностном слое материала, в связи с чем доля молекул фермента, адсорбированных в положении, благоприятном для прямого переноса электронов, значительно меньше по сравнению с активным слоем на основе УНТ4.

На фотографиях отчетливо видны мезопоры материалов (поры между агломератами нанотрубок или частичек сажи). При этом видно, что мезопористость УНТ выше, чем у сажи, что соответствует данным о структурных характеристиках материалов, представленных в таблице 2.2.

Вместе с тем для УНТ4 удельная активность электрода резко возрастает с увеличением толщины слоя УМ до 1 мг, а затем начинает постепенно убывать (рисунок 2.14). Вероятно, данное значение загрузки электрода УМ обусловлено количеством материала, необходимым для полного покрытия поверхности электрода.

На рисунке 2.16 приведены данные по зависимости эффективности адсорбции от концентрации фермента в исходном растворе. Эффективность адсорбции возрастает с увеличением концентрации исходного раствора фермента.

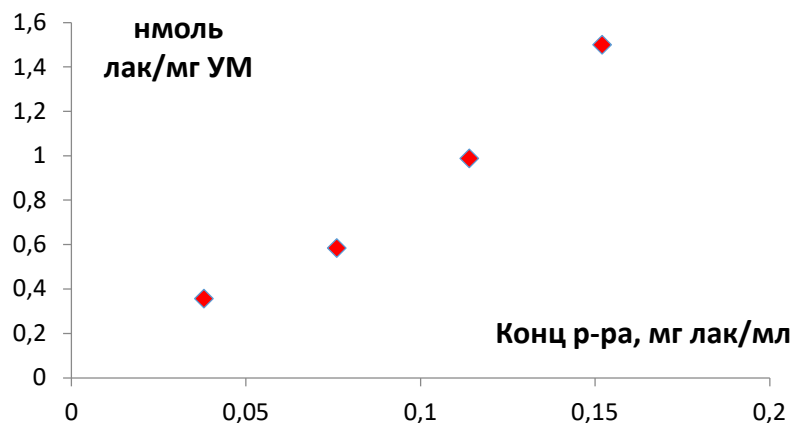


Рисунок 2.16 - Зависимость величины адсорбции лакказы от концентрации исходного раствора фермента, масса УМ (УНТ4) ~ 0.8 мг

2.2.2. Исследования электроокисления глюкозы на электроде с катализатором на основе сажи, модифицированной золотом

Электроокисление глюкозы можно наблюдать на ЦВА, записанных на электроде с УМ, содержащим наночастицы золота (рисунок 2.17). Как видно из рисунка, с увеличением содержания глюкозы в растворе высота пика в районе 400 мВ увеличивается, что свидетельствует о вовлеченности глюкозы в электрохимический процесс, протекающий на электроде при данном потенциале.

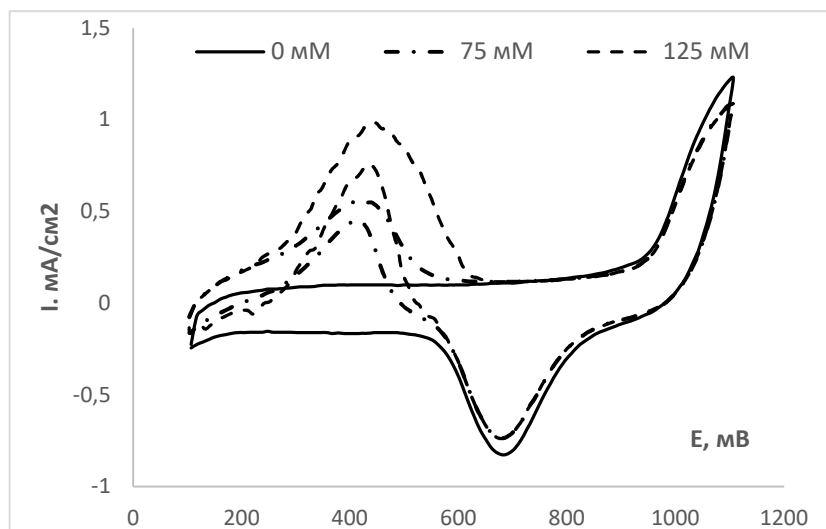


Рисунок 2.17 - ЦВА, записанные на плавающем электроде с впрыснутым УМ (ХС-72R+20%Au, $m = 1$ мг) относительно Ag/AgCl электрода сравнения в фосфатно-ацетатном буферном растворе (pH=4.5), содержащем разные концентрации глюкозы, атмосфера аргона, скорость снятия развертки 5 мВ/с

Максимальный ток порядка 1 мА/см^2 удалось зафиксировать на электроде, с 1 мг УМ при потенциале 414 мВ для буферного раствора, содержащего 125 мМ глюкозы (рисунок 2.17). Стоит отметить, что дальнейшее увеличение концентрации глюкозы в растворе не привело к возрастанию тока. Очевидно, данная концентрация позволяет преодолеть диффузионные ограничения, связанные с доставкой глюкозы к активным центрам электрода.

Кроме того, наблюдали снижение стационарного потенциала системы с увеличением количества глюкозы в растворе (рисунок 2.18). Как видно из рисунка, наименьший стационарный потенциал (148 мВ) устанавливается в растворе с наибольшим количеством глюкозы. Возможно причиной такой зависимости может быть адсорбция продуктов окисления глюкозы на поверхности электрода, блокирующая активные центры для протекания реакции, а также изменение рН раствора в результате образования глутаровой кислоты.

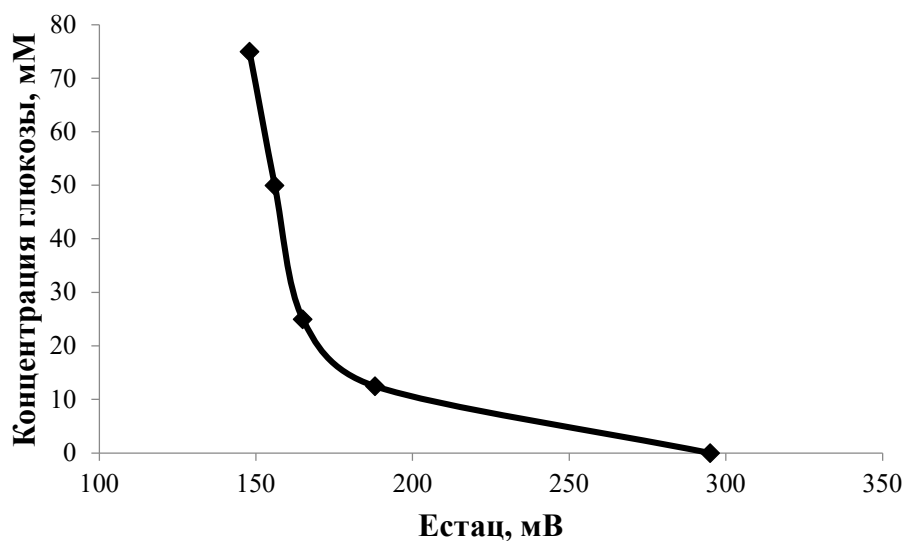


Рисунок 2.18 - Зависимость стационарного потенциала электрода с впесованным УМ (ХС-72R+20% Au, $m = 1 \text{ мг}$) от содержания глюкозы (фосфатно-ацетатный буферный раствор рН~4.5, атмосфера аргона)

Как известно из предыдущих экспериментов, на катоде с иммобилизованной лакказой устанавливается стационарный потенциал порядка 700 мВ (относительно хлорсеребряного электрода сравнения). То есть, при использовании данных систем в качестве анода и катода в ячейке БТЭ, между электродами установится напряжение порядка 550 мВ .

На рисунке 2.19 приведены микрофотографии электродов с катализатором на основе XC-72R+20%Au, выполненные в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Электроокисление глюкозы протекает не на всей поверхности катализатора, а только на так называемых «активных центрах» - золотых участках, с одной стороны доступных для глюкозы, а с другой – соединенных с образуемыми частичками сажи кластерами для передачи на катод высвобождаемых в результате реакции электронов. Долю этих участков (более светлые) необходимо учитывать при построении математической модели процесса электроокисления глюкозы на катализаторе на основе модифицированной золотом сажи.

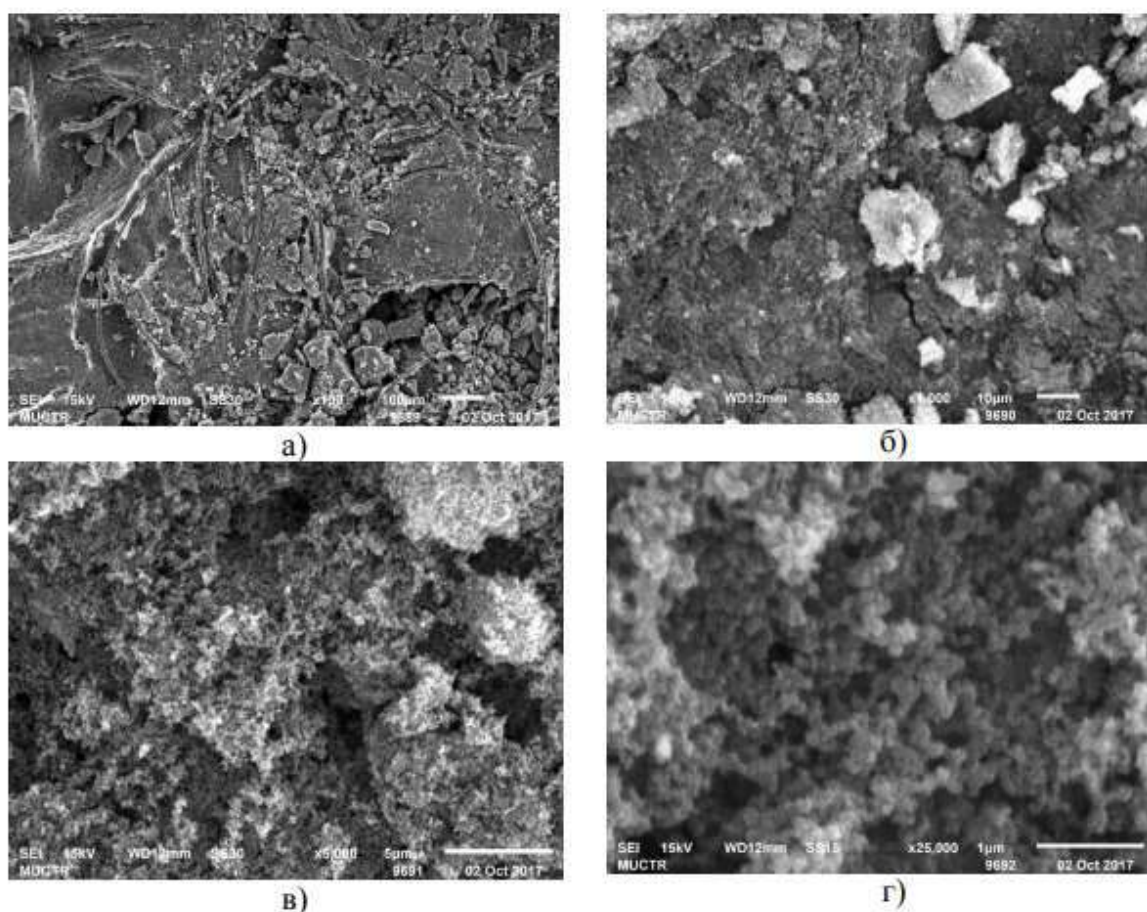


Рисунок 2.19 - Микрофотографии электрода с катализатором на основе сажи, модифицированной золотом (XC-72R+20% Au) при различном увеличении: а) в 100 раз; б) в 1 000 раз; в) в 5 000 раз; г) в 25 000 раз

В настоящем исследовании мы изучали влияние количества катализатора, концентрации глюкозы, а также условий функционирования электрода на активность анода в реакции электрохимического окисления глюкозы

в присутствии и в отсутствии кислорода. Основная причина наличия разделительной мембраны в конструкциях БТЭ – влияние присутствия кислорода на процессы, протекающие на аноде. Чаще всего кислород является конкурирующим субстратом и полностью вытесняет другой субстрат ввиду более низкой энергии активации реакции. Однако для катализатора ХС-72R+20% Au подобная тенденция не наблюдается. На рисунке 2.20 представлены типичные ЦВА окисления глюкозы в слабощелочных условиях (фосфатный буферный раствор pH=8) в присутствии кислорода. На представленных графиках видно, что в присутствии глюкозы на катодной кривой (нижней) в районе 400 мВ появляется окислительный пик, величина которого линейно зависит от концентрации глюкозы в растворе.

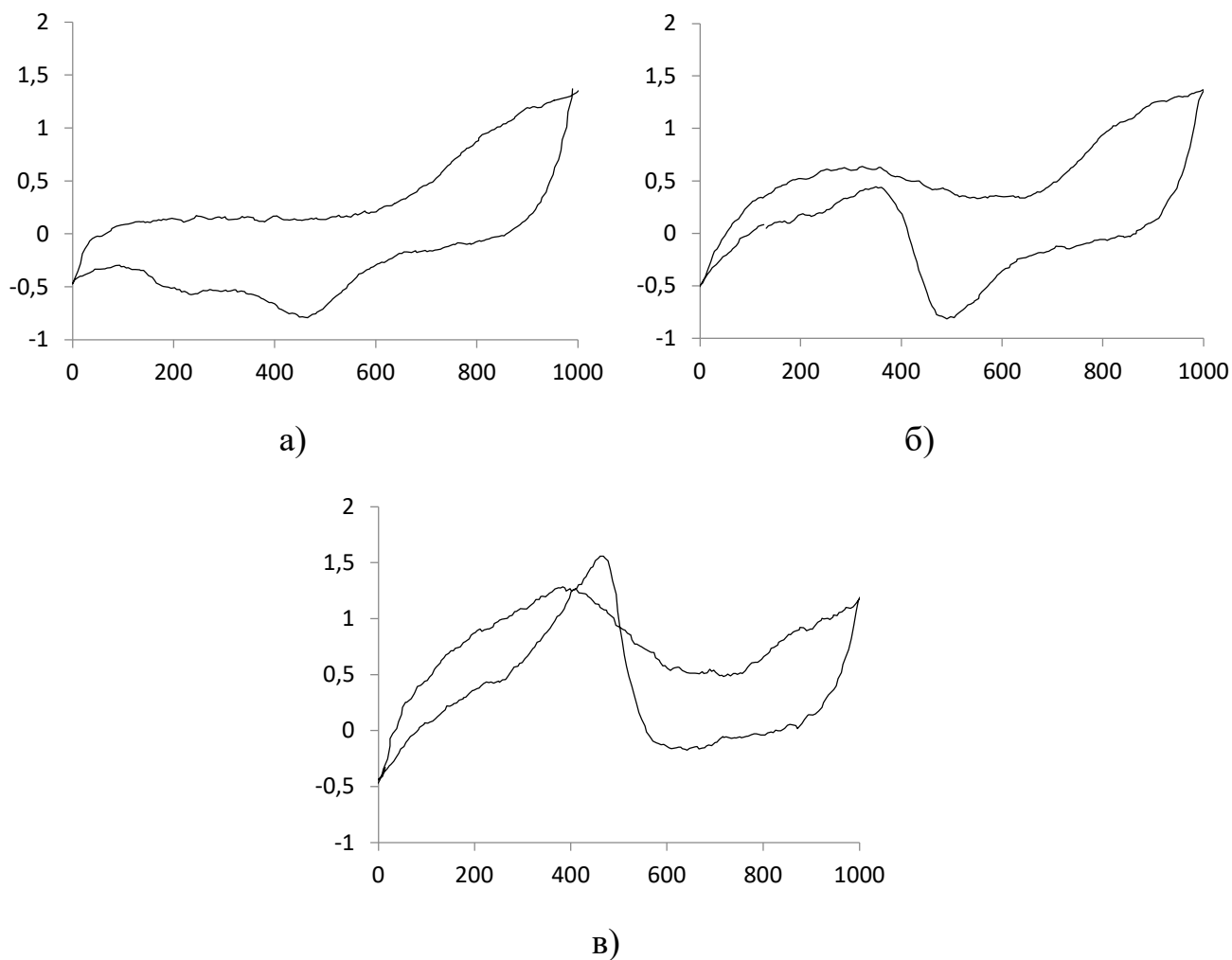


Рисунок 2.20 - ЦВА электроокисления глюкозы на ХС-72 R + 20% (1 мг) в фосфатно-ацетатном буферном растворе (pH=8) в атмосфере кислорода: а) без глюкозы; б) 25 мМ глюкозы; в) 50 мМ глюкозы. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с

В [72] предложен механизм, объясняющий появление подобного окислительного пика. Молекулы глюкозы при участии гидроксил-ионов электрохимически адсорбируются на поверхности электрода посредством дегидрогенации, затем окисляются до глюконата с высвобождением протона и десорбируют в объем раствора.

Электроокисление глюкозы в слабокислом буферном растворе (рисунок 2.21) также протекает при 200-400 мВ, о чем свидетельствует возникновение заметного пика окисления в данном диапазоне потенциалов после добавления глюкозы. Указанный процесс имеет место как в присутствии, так и в отсутствие кислорода. Это, в свою очередь, говорит о том, что кислород не принимает участия в реакции окисления глюкозы. Однако, при потенциалах, отрицательнее 200 мВ, наблюдается его активное восстановление, которое, вероятно, протекает на доступной для адсорбции молекулярного кислорода поверхности сажи.

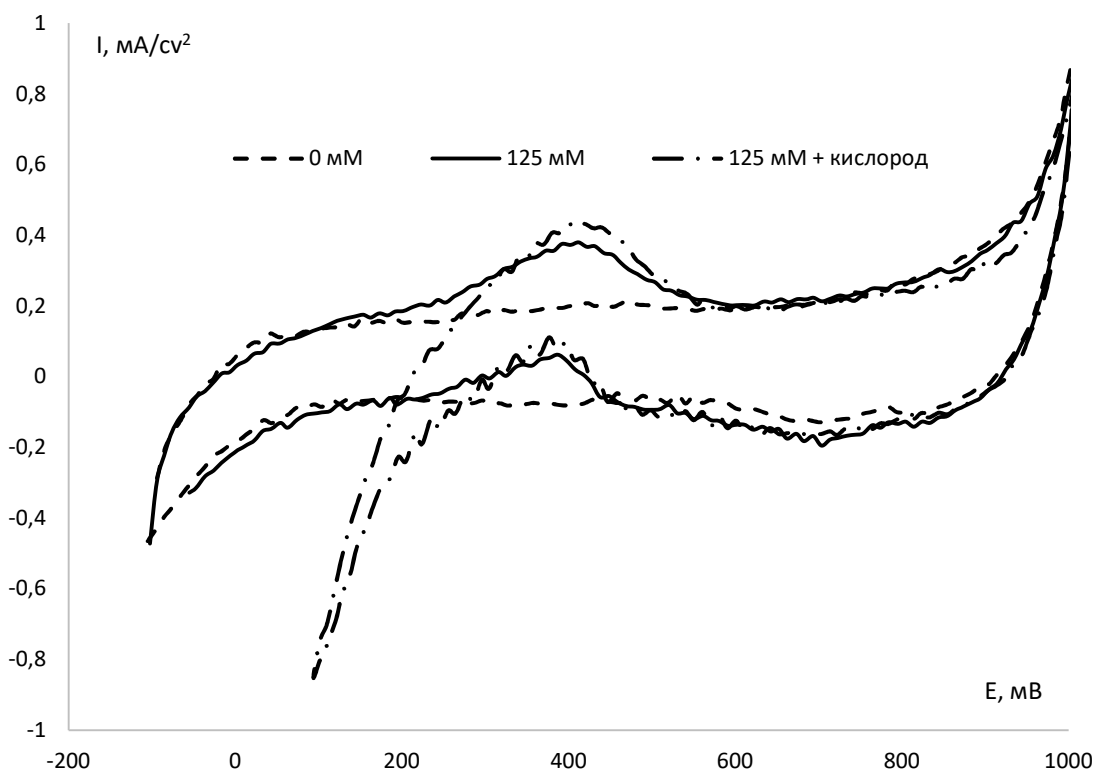


Рисунок 2.21 - ЦВА, записанные на плавающем электроде с впрыснутым УМ (ХС-72R+20% Au, $m = 1$ мг) относительно Ag/AgCl электрода сравнения в фосфатно-ацетатном буферном растворе (pH=4.5), содержащем разные концентрации глюкозы, атмосфера аргона и кислорода, скорость снятия развертки 5мВ/с

Активность электрода данного типа линейно зависит от содержания глюкозы в растворе (рисунок 2.22).

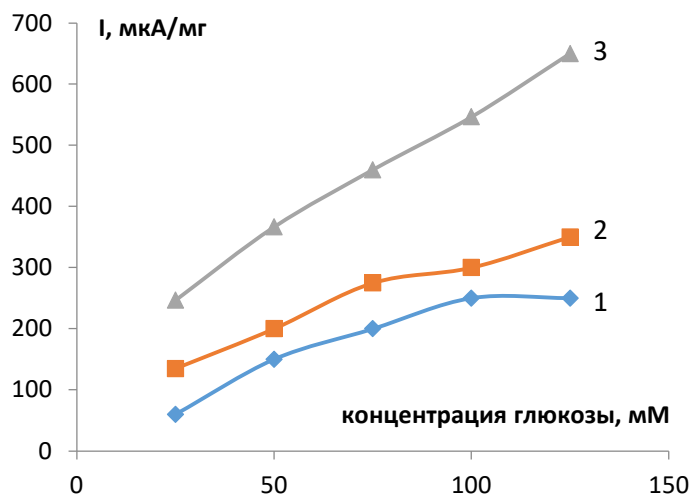


Рисунок 2.22 - Зависимость активности электрода в реакции электроокисления глюкозы при $E=400$ мВ в присутствии кислорода с разным количеством нанесенного катализатора на основе ХС-72R+20% Au от концентрации глюкозы в фосфатно-ацетатном буферном растворе (pH=4.2): 1) 0.5 мг; 2) 1 мг; 3) 1.5 мг

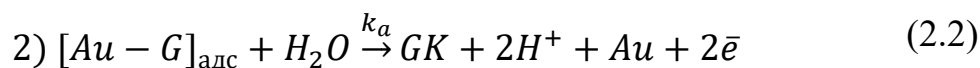
В атмосфере кислорода максимальный ток порядка 700 мкА/см^2 при потенциале 400 мВ был зафиксирован на электроде, содержащем 1.5 мг катализатора в буферном растворе при концентрации глюкозы 125 мМ. Дальнейшее увеличение загрузки электрода катализатором (толщины активного слоя) не привело к повышению плотности тока.

В [91] авторы приводят диаграмму Пурбе для золота, наглядно отображающую термодинамические формы существования его соединений в водных растворах при различных pH и окислительно-восстановительных потенциалах (рисунок 1.7).

По всей видимости, исследуемая реакция электроокисления аналогично слабощелочным условиям протекает посредством адсорбции молекул глюкозы на поверхности золота, которое в данном диапазоне потенциалов не образует других соединений, а остается в своей исходной форме. Отсутствие значительных анодных токов на катодном ходе кривой свидетельствует о том, что в результате реакции образуются нейтральные частицы (скорее всего δ -глюколактон или глюконовая кислота), десорбция которых не приводит к возникновению восстановительных токов. Более детальное исследование механизма реакции требует проведения

дополнительных исследований по влиянию на реакцию окисления глюкозы ряда факторов: рН и состава раствора, атмосфера (аргон или кислород), использование вращающегося электрода и установление зависимости токов окисления глюкозы от скорости изменения потенциала, получение стационарных кривых. Однако эти исследования не являлись предметом данной работы.

Предположительно, реакция электроокисления глюкозы на золоте в слабокислом растворе протекает по следующей схеме: 1) адсорбция глюкозы на активных центрах золотого катализатора и распад образовавшихся комплексов; 2) Реакция электроокисления глюкозы, адсорбированной на активных центрах золотого катализатора:



где G – глюкоза, GK – глюконовая кислота.

2.3. Выводы по главе 2

Представлены результаты проведенных экспериментальных исследований процессов и явлений, протекающих на электродах БТЭ.

Определены условия, обеспечивающие наибольшее заполнение поверхности УМ ферментом в процессе самопроизвольной адсорбционной иммобилизации и способствующие получению наиболее высоких удельных характеристик при использовании «плавающего» электрода (ПЭ): 0.2 М концентрация фосфатно-ацетатного буферного раствора, атмосфера кислорода, материал носителя УНТ 4 - нанотрубки с поверхностью по БЭТ 210 м²/г и объемом мезопор - 3.8 см³/г.

Также показано, что при массе активного слоя в 1 мг на см² достигается наибольший стационарный потенциал и высокая удельная активность молекул фермента на этом носителе.

Наибольшая активность электрода была достигнута с активным слоем, содержащим 0.94 мг УНТ4, максимальные значения удельных токов составили порядка 640 мкА/см² при потенциале 400 мВ. Полученные значения существенно превышают токи на электродах с лакказой для большинства случаев, описанных в литературе при данном методе иммобилизации фермента на поверхности носителя (от 0.03 до 310 мкА), что стало возможным благодаря отсутствию связующих веществ между ферментом и поверхностью электрода и эффективной подаче O₂.

Показано, что глюкоза окисляется на катализаторе 20Au/XC-72R в условиях, благоприятных для функционирования катода на основе лакказы. Максимальный ток порядка 1 мА/см² при потенциале 400 мВ был зафиксирован на электроде из углеродной бумаги, содержащем 1.5 мг катализатора, в буферном растворе, при концентрации глюкозы 0.125 М.

Установлено, что кислород оказывает незначительное влияние на анодный процесс. На аноде (показано на рисунке 4) в присутствии глюкозы устанавливается стационарный потенциал около 150 мВ. При его использовании в качестве анода в макете БТЭ с катодом на основе лакказы (стационарный потенциал 700 мВ) между электродами будет достигнуто напряжение разомкнутой цепи порядка 550 мВ, что является достаточным для функционирования БТЭ без мембраны и без медиатора.

3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ И АЛГОРИТМОВ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ЭЛЕКТРОДАХ БТЭ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ САЖИ

3.1. Математическая модель процесса адсорбции лакказы на УМ

При построении математической модели процесса самопроизвольной адсорбционной иммобилизации фермента лакказы были использованы полученные экспериментальные зависимости.

Разработанная математическая модель предполагает 2 области, в которых присутствует лакказа – объем раствора и активный слой УМ (рисунок 3.1).

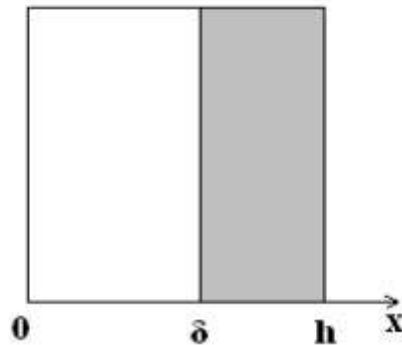


Рисунок 3.1 - Схематичное изображение областей протекания адсорбции: $0 < x < \delta$ – объем раствора; $0 < x < h$ – активный слой

Область активного слоя представляет собой УМ, который, как предполагается, вследствие шероховатостей, пористости и других неоднородностей может быть описан с использованием математического аппарата, разработанного для фрактальных структур.

При моделировании адсорбции считаем, что отток вещества (лакказы) из фазы электролита происходит лишь за счет ухода адсорбированных молекул и может быть описан моделью идеального смешения, т.е. в данной области отсутствуют градиенты концентраций, а убыль вещества происходит только за счет адсорбции:

$$V_{\text{ж}} \frac{dC_L^{p-p}}{dt} = -aW_{\text{ад}} \quad (3.1.1)$$

где $V_{\text{ж}}$, м^3 – объем раствора, из которого осуществляется адсорбция; $C_L^{\text{p-p}}$, $\text{моль}/\text{м}^3$ – концентрация фермента в растворе; a , м^2 – площадь поверхности УМ, доступная для адсорбции фермента; $W_{\text{ад}}$, $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ – скорость процесса адсорбции, описывается уравнением по аналогии с [118]:

$$W_{\text{ад}} = p \cdot J_p = p \cdot C_L^{\text{p-p}} \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.2)$$

где p – вероятность адсорбции; J_p , $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ – поток адсорбата к поверхности; k_B , Дж/К – постоянная Больцмана; T , К – температура; m , кг – масса молекулы адсорбата.

Подставляем (3.1.2) в (3.1.1) и решаем полученное уравнение аналитически:

$$\begin{aligned} V_{\text{ж}} \frac{dC_L^{\text{p-p}}}{dt} &= -a \cdot p \cdot C_L^{\text{p-p}} \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \frac{dC_L^{\text{p-p}}}{dt} &= - \frac{a \cdot p \cdot C_L^{\text{p-p}} \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{\text{ж}}} \\ \frac{dC_L^{\text{p-p}}}{C_L^{\text{p-p}}} &= - \frac{a \cdot p \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{\text{ж}}} dt \\ \int_{C_L^{\text{p-p}}_{t=0}}^{C_L^{\text{p-p}}_t} \frac{dC_L^{\text{p-p}}}{C_L^{\text{p-p}}} &= - \frac{a \cdot p \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{\text{ж}}} \int_0^t dt \\ \ln |C_L^{\text{p-p}}| \Big|_{C_L^{\text{p-p}}_{t=0}}^{C_L^{\text{p-p}}_t} &= - \frac{a \cdot p \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{\text{ж}}} t \Big|_0^t \\ \ln \frac{C_L^{\text{p-p}}(t)}{C_L^{\text{p-p}}(t=0)} &= - \frac{a \cdot p \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{\text{ж}}} t \\ C_L^{\text{p-p}}(t) &= C_L^{\text{p-p}}(t=0) \cdot \exp \left[\frac{-a \cdot p \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{\text{ж}}} t \right] \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Уравнение (3.1.3) отражает зависимость содержания лакказы в растворе электролита от времени адсорбции t , с; $C_L^{(t=0)}$ – концентрация лакказы в растворе в начальный момент времени.

Величина поверхности, доступной для адсорбции, определяется, исходя из известных данных по удельной внешней поверхности материала $S_{\text{внеш}}$, м²/г и загрузки углеродного материала $m_{\text{УМ}}$, г:

$$a = S_{\text{внеш}} m_{\text{УМ}} \quad (3.1.4)$$

Вероятность адсорбции p на стадии разработки модели являлась параметром, величину которого подбирали из условия соответствия экспериментальных и расчетных данных.

Учитывая фрактальность геометрии спрессованного УМ, диффузию молекул лакказы по его толщине описывали уравнениями в дробных производных, причем показатель дробной производной соответствует доле каналов, открытых для протекания электролита γ , $0 < \gamma < 1$, так как уже было показано, что в таких структурах могут реализовываться сверхмедленные процессы переноса [119]:

$$\frac{\partial^\gamma C_L^{\text{адс}}}{\partial t^\gamma} = D_{L\gamma} \frac{\partial^2 C_L^{\text{адс}}}{\partial x^2} \quad (3.1.5)$$

где x , м – координата по толщине активного слоя; $D_{L\gamma}$, м²/с ^{γ} – коэффициент диффузии фермента в пористой среде, определяют по следующему соотношению:

$$D_\gamma = D_L^\gamma \cdot S^{(1-\gamma)} \quad (3.1.6)$$

D_L , м²/с – коэффициент диффузии фермента; S , м² – площадь сечения канала, доступного для протекания электролита.

Значение доли каналов, доступных для протекания электролита определяли из соотношения значений площади доступной для адсорбции поверхности ($S_{\text{внеш}}$) к общей поверхности материала, определенной методом БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$):

$$\gamma = \frac{S_{\text{внеш}}}{S_{\text{БЭТ}}} \quad (3.1.7)$$

Решение уравнений модели адсорбции лакказы

Дифференциальное уравнение (3.1.5) решали методом прогонки со следующими начальными и граничными условиями:

1) в начальный момент времени фермент в слое УМ отсутствует:

$$C_L^{\text{адс}}(x, t = 0) = 0 \quad (3.1.8)$$

2) концентрация адсорбированного фермента на границе электролит/УМ равна текущей концентрации фермента в объеме электролита:

$$C_L^{\text{адс}}(x = \delta, t) = C_L^{(t)} \quad (3.1.9)$$

3) на правой границе градиент концентраций отсутствует:

$$D_{L\gamma} \frac{\partial C_L^{\text{адс}}(x = h, t)}{\partial x} = 0 \quad (3.1.10)$$

Уравнение (3.1.5) является дифференциальным уравнением параболического типа и решается разностным методом с помощью следующей абсолютно устойчивой неявной разностной схемы [119]:

$$\frac{C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j - \gamma C_L^{\text{адс}^n}_j}{\Gamma(1 - \gamma)(1 - \gamma)\Delta t^\gamma} = D_{L\gamma} \cdot \frac{C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j+1} - 2C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j + C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j-1}}{\Delta x^2} \quad (3.1.11)$$

где Δt – шаг расчета по времени, Δx – шаг расчета по координате.

Данная схема абсолютно устойчива и аппроксимирует уравнение (3.1.5) $(2-\gamma)$ порядком по времени и 2 порядком по координате [119]. Порядок аппроксимации по времени $(2-\gamma)$ показывает, что уравнение с дробной производной более точно описывает процесс массопереноса, чем уравнение в частных производных, где данный порядок равен 1.

Преобразуем схему (3.1.11) к виду, удобному для использования прогонки:

$$\begin{aligned} & - \frac{D_{L\gamma} \cdot \Gamma(1 - \gamma)(1 - \gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \cdot C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j+1} + \\ & + \left(1 + 2 \frac{D_{L\gamma} \cdot \Gamma(1 - \gamma)(1 - \gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2}\right) C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j - \\ & - \frac{D_{L\gamma} \cdot \Gamma(1 - \gamma)(1 - \gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j-1} = \gamma C_L^{\text{адс}^n}_j \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} a_j &= - \frac{D_{L\gamma} \cdot \Gamma(1 - \gamma)(1 - \gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \\ b_j &= 1 + 2 \frac{D_{L\gamma} \cdot \Gamma(1 - \gamma)(1 - \gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

$$c_j = -\frac{D_{LY} \cdot \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2}$$

С учетом обозначений (3.1.13) равенство (3.1.12) будет иметь вид:

$$a_j \cdot C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j+1} + b_j \cdot C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j + c_j \cdot C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j-1} = \gamma C_L^{\text{адс}^n}_j \quad (3.1.14)$$

Достаточное условие сходимости прогонки

$$|a_j| + |c_j| < |b_j|$$

то есть:

$$\begin{aligned} \frac{D_{LY} \cdot \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \frac{D_{LY} \cdot \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} < \\ < 1 + 2 \frac{D_{LY} \cdot \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \end{aligned}$$

или

$$0 < 1$$

выполняется, схема абсолютно устойчива.

Для решения неявной разностной схемы (3.1.11) требуется ввести некоторое дополнительное условие, связывающее значения функции $C_L^{\text{адс}}$ на $(n+1)$ -ом шаге по времени. Это дополнительное условие представляется в виде линейной зависимости:

$$C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j = \alpha_j C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j+1} + \beta_j \quad (3.1.15)$$

где α_j и β_j – прогоночные коэффициенты.

Для определения прогоночных коэффициентов соотношение (3.1.15) запишем в виде:

$$C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j-1} = \alpha_{j-1} C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j + \beta_{j-1}$$

Подставим данное выражение в (3.1.14) и выразим из полученного равенства $C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j$:

$$C_L^{\text{адс}^{n+1}}_j = -\frac{a_j}{(b_j + c_j \cdot \alpha_{j-1})} \cdot C_L^{\text{адс}^{n+1}}_{j+1} + \frac{\gamma C_L^{\text{адс}^n}_j - c_j \cdot \beta_{j-1}}{(b_j + c_j \cdot \alpha_{j-1})} \quad (3.1.16)$$

Сравнивая (3.1.15) и (3.1.16) получаем:

$$\alpha_j = -\frac{a_j}{(b_j + c_j \cdot \alpha_{j-1})}$$

$$\beta_j = \frac{\gamma C_L^{\text{адс}^n} - c_j \cdot \beta_{j-1}}{(b_j + c_j \cdot \alpha_{j-1})} \quad (3.1.17)$$

Прогоночные коэффициенты на 1-ом шаге по координате определяются из левого граничного условия (3.1.9):

$$\alpha_1 = 0$$

$$\beta_1 = C_L^{n+1} \quad (3.1.18)$$

Запишем ПГУ (3.1.10) в виде правой конечной разности:

$$D_\gamma \frac{C_L^{\text{адс}^{n+1}} - C_L^{\text{адс}^{n+1}}}{\Delta x} = 0$$

Учитывая, что

$$C_L^{\text{адс}^{n+1}} = \alpha_{N-1} C_L^{\text{адс}^{n+1}} + \beta_{N-1}$$

значение функции на правой границе:

$$C_L^{\text{адс}^{n+1}} = \frac{\beta_{N-1}}{(1 - \alpha_{N-1})} \quad (3.1.19)$$

При решении уравнения (3.1.15) учитывали увеличение толщины промокшего слоя УМ со временем, при этом достижение полного промокания служило условием прекращения расчета.

Алгоритм последовательности расчета распределения концентрации фермента по толщине активного слоя представлен на рисунке 3.2.

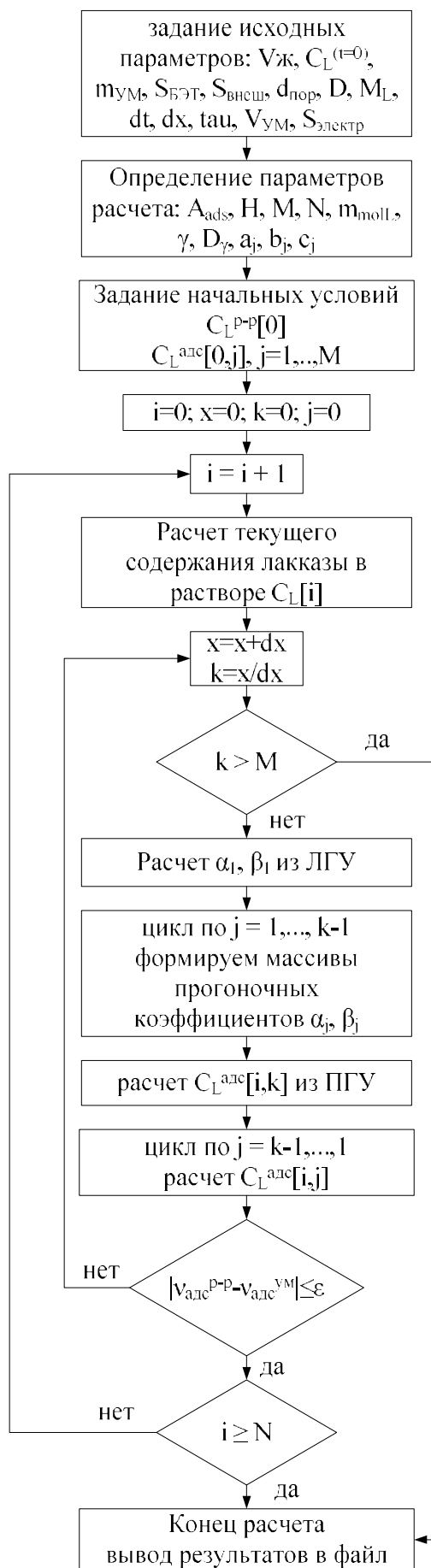


Рисунок 3.2 - Алгоритм расчета уравнения диффузии (3.1.5) методом прогонки

3.2. Математическая модель процесса биоэлектровосстановления кислорода лакказой, иммобилизованной на УНТ

Разработанная математическая модель также предполагает две области протекания процесса (рисунок 3.3): объем электролита ($0 < x < \delta$) и активный слой ($\delta < x < h$).

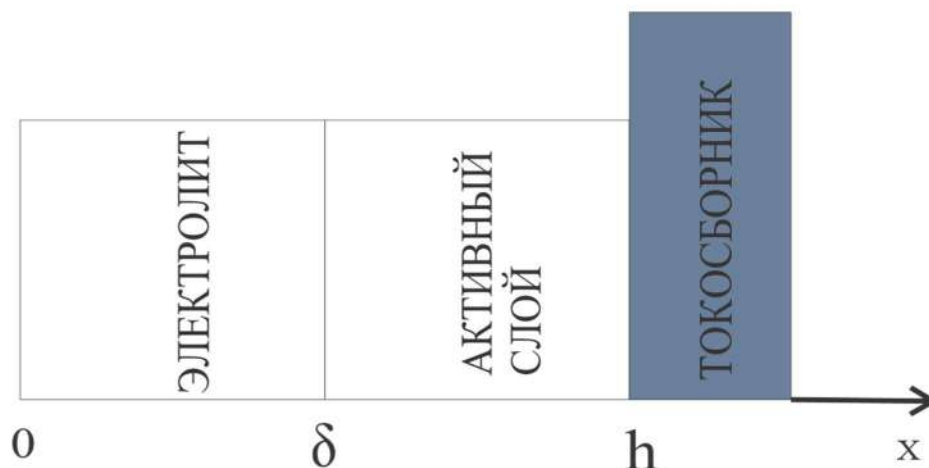
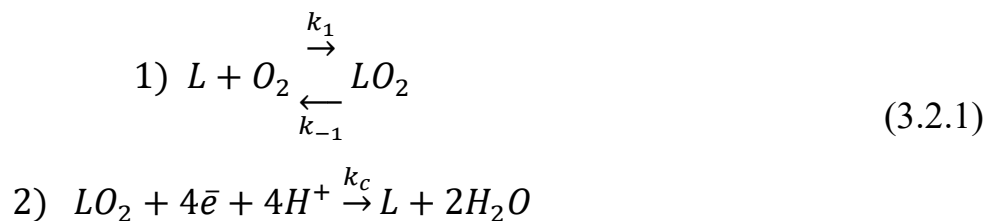


Рисунок 3.3 - Схематическое изображение областей протекания процесса биоэлектродокатализа на катоде БТЭ

Объем электролита может быть описан моделью идеального смешения, т.е. в данной области отсутствуют градиенты концентраций. Вместе с тем, поскольку процесс протекает в буферном растворе при постоянной подаче кислорода, то значения концентраций протонов и кислорода в данной области остаются постоянными. Кроме того, в этой области не протекают электрохимические реакции.

В активном слое электрода протекает реакция биоэлектровосстановления кислорода лакказой (L), которая схематически может быть представлена как:



и включает стадию формирования фермент-субстратного комплекса (1), стадии переноса электронов и диссоциацию фермент-субстратного комплекса с образованием продукта реакции (2).

Скорости рассматриваемых электродных реакций не могут быть описаны с использованием уравнения Михаэлиса-Ментен [130], поскольку только первая стадия является ферментативной. Вторая – электрохимическая, в общем виде может быть описана уравнением Баттлера-Фольмера. При разработке математической модели, предполагали, что величина перенапряжения равна величине поляризации.

Скорости реакций (1) и (2) соответственно (индекс «с» характеризует катодный процесс):

$$W_1 = k_{1\gamma} C_L C_{O_2} \quad (3.2.2)$$

$$W_{-1} = k_{-1\gamma} C_{LO_2} \quad (3.2.3)$$

$$W_c = k_{c\gamma} C_{LO_2} C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_s^c}{RT}\right) \quad (3.2.4)$$

где C_j , моль/м³ – концентрации компонентов; L, LO₂, O₂, H⁺ – участники электродных реакций – фермент (лакказа), фермент-субстратный комплекс, кислород, протон (далее – j); α – коэффициент переноса заряда; n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; η_s^c – локальное перенапряжение, В; $k_{1\gamma}$, $k_{-1\gamma}$, $k_{c\gamma}$ – модифицированные константы скорости реакций, связаны с соответствующими константами скорости соотношением: $k_{1\gamma} = k_1^\gamma k_\gamma \left[\frac{\text{мЗ}}{\text{моль} \cdot \text{с}^\gamma} \right]$, $k_{-1\gamma} = k_{-1}^\gamma \left[\frac{1}{\text{с}^\gamma} \right]$, $k_{c\gamma} = k_c^\gamma \left[\frac{1}{\text{с}^\gamma} \right]$ подстрочный индекс γ характеризует протекание процесса в слое пористого УМ, а значение надстрочного γ соответствует "порозности" материала (определяет долю пор, открытых для протекания электролита), $0 < \gamma < 1$ [119]; F, Кл/моль – постоянная Фарадея; R, Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T, К – температура.

Было сделано допущение, что молекулы фермента присутствуют только в области активного слоя электрода, при этом они прочно адсорбированы на поверхности УМ и не могут переходить в раствор. Количество фермента и

фермент-субстратного комплекса связаны с общим количеством лакказы, адсорбированной на электроде, следующим соотношением:

$$C_{L^0} = C_{L(t,x)} + C_{LO_2(t,x)} \quad (3.2.5)$$

где C_{L^0} , моль/м³ – концентрация лакказы, распределенной по толщине активного слоя в начальный момент времени (получено в предыдущем разделе, $C_{L^{adc}}$).

Вместе с тем поток растворенных частиц кислорода и протонов в электролите возникает за счет их миграции в электрическом поле (для протонов) и диффузии вследствие градиента концентраций и может быть описан уравнением Нернста-Планка:

$$N_j = -z_j D_j \frac{F}{RT} c_j \nabla \Phi_l - D_j \nabla c_j \quad (3.2.6)$$

где z_j – заряд частицы; D_j – коэффициент диффузии частицы, м²/с; Φ_l – потенциал жидкой (ион-проводящей) фазы.

Уравнение материального баланса для элемента малого объема активного слоя по аналогии с [120] с применением математического аппарата, разработанного для фрактальных структур, имеет вид:

$$\frac{\partial^\gamma C_j}{\partial t^\gamma} = -\nabla N_j + S_j \quad (3.2.7)$$

где S_j – источник j -ых частиц (произведение стехиометрического коэффициента частицы на скорость реакции с соответствующим знаком – «-» для реагентов, «+» для продуктов), t , с - время.

На основании уравнений (3.2.6) и (3.2.7) общее дифференциальное уравнение, описывающее в элементе малого объема изменение концентраций участников процесса, имеет вид:

$$\frac{\partial^\gamma C_j}{\partial t^\gamma} = z_j D_{j\gamma} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_j}{\partial x} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + S_j \quad (3.2.8)$$

где $D_{j\gamma}$, м²/с ^{γ} – коэффициент диффузии компонента в пористом активном слое, связан с коэффициентом диффузии компонента соотношением: $D_{j\gamma} = D_j^\gamma S^{(1-\gamma)}$, S , м – площадь сечения канала, доступного для протекания; x , м – координата по толщине электрода.

В соответствии с (3.2.8), уравнения изменения концентрации компонентов в активном слое катода имеют вид:

$$\frac{\partial^\gamma C_{O_2}}{\partial t^\gamma} = D_Y^{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - W_1 + W_{-1} \quad (3.2.9)$$

$$\frac{\partial^\gamma C_{H^+}}{\partial t^\gamma} = z_{H^+} D_Y^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + D_{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} - 4W_c \quad (3.2.10)$$

$$\frac{\partial^\gamma C_L}{\partial t^\gamma} = -W_1 + W_{-1} + W_c \quad (3.2.11)$$

$$\eta_s^c = \Phi_s - \Phi_l - V_{oc} \quad (3.2.12)$$

где V_{oc} – напряжение разомкнутой цепи.

Связь потенциала с плотностью тока выражается уравнением Пуассона и для потенциалов твердой Φ_s (УМ, электрон-проводящей) и жидкой Φ_l (ион-проводящей) фаз аналогично [103] с применением корреляции Бруггеманна для разницы в проводимости ионной и электронной фаз:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right] = -i_c \quad (3.2.13)$$

Для потенциала ионной (жидкой) фазы:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right] = i_c \quad (3.2.14)$$

где ε – объемная доля жидкой фазы в активном слое электрода; κ_s , κ_l , А/(В·м) – проводимость электрон (s) и ион (l) проводящих фаз; i_c , А/м³ – локальная плотность тока.

Локальная плотность тока связана со скоростью электродной реакции соотношением Фарадея:

$$i_c = -n \cdot F \cdot W_c \quad (3.2.15)$$

Значение суммарной плотности тока получали пространственным интегрированием локальных плотностей тока по толщине активного слоя электрода:

$$I_c = \int_0^H i_c(t, x) dx \quad (3.2.16)$$

где H, m – толщина поверхности; $i_c, A/m^2$ – локальная плотность тока в зависимости от толщины и времени.

Запишем уравнения (3.2.9) – (3.2.11) с учетом (3.2.2) – (3.2.5):

$$\frac{\partial^\gamma C_{O_2}}{\partial t^\gamma} = D_\gamma^{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - k_{1\gamma} C_L C_{O_2} + k_{-1\gamma} C_{L^0} - k_{-1\gamma} C_L \quad (3.2.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^\gamma C_{H^+}}{\partial t^\gamma} = & z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + D_\gamma^{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} - \\ & - 4k_{c\gamma} C_{L^0} \cdot C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_s^c}{RT}\right) + 4k_{c\gamma} C_L \cdot C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_s^c}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.2.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^\gamma C_L}{\partial t^\gamma} = & -k_{1\gamma} C_L C_{O_2} + k_{-1\gamma} C_{L^0} - k_{-1\gamma} C_L + +k_{c\gamma} (C_{L^0} \\ & - C_L) C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_s^c}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.2.19)$$

Уравнения (3.2.17) и (3.2.18) являются дифференциальными уравнениями параболического типа, решаются методом прогонки. Уравнение (3.2.19) – обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, решается неявным методом Эйлера. Уравнения (3.2.13) и (3.2.14) являются уравнениями эллиптического типа, решали с использованием метода установления, добавив производную по времени.

3.2.1. Решение уравнения (3.2.17) для кислорода

Запишем разностную схему:

$$\begin{aligned} \frac{C_{O_2j}^{n+1} - \gamma C_{O_2j}^n}{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma} = & D_\gamma^{O_2} \frac{C_{O_2j+1}^{n+1} - 2C_{O_2j}^{n+1} + C_{O_2j-1}^{n+1}}{\Delta x^2} - \\ & - k_{1\gamma} C_{Lj}^n C_{O_2j}^{n+1} + k_{-1\gamma} C_{L^0} - k_{-1\gamma} C_{Lj}^n \end{aligned} \quad (3.2.20)$$

Начальные и граничные условия:

1) В начальный момент времени концентрация кислороде в слое УМ соответствует концентрации кислорода в растворе электролита:

$$C_{O_2j}^0 = C_{O_2}^{p-p} \quad (3.2.21)$$

2) ЛГУ – концентрация кислорода в приграничном слое УМ равна концентрации кислорода в растворе электролита (в связи с тем, что кислород подается непрерывно, данная величина является постоянной):

$$C_{O_2}|_{x=\delta,t} = C_{O_2}^{p-p} = const \quad (3.2.22)$$

3) ПГУ - правая граница слоя УМ непроницаема:

$$D_\gamma^{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} \Big|_{x=h,t} = 0 \quad (3.2.23)$$

Преобразуем схему (3.2.20) к виду, удобному для использования прогонки:

$$\begin{aligned} & - \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} C_{O_{2j+1}}^{n+1} + \\ & + \left(1 + 2 \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{1\gamma} C_{Lj}^n \right) \\ & \quad \cdot C_{O_{2j}}^{n+1} \\ & - \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} C_{O_{2j-1}}^{n+1} = \\ & = \gamma C_{O_{2j}}^n + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{-1\gamma} C_{L^0} \\ & \quad - \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{-1\gamma} C_{Lj}^n \end{aligned} \quad (3.2.24)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} a_j^{O_2} &= - \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \\ b_j^{O_2} &= 1 + 2 \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{1\gamma} C_{Lj}^n \\ c_j^{O_2} &= - \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

$$\xi_j^{O_2^n} = \gamma C_{O_{2j}}^n + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{-1\gamma} C_{L^0} - \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{-1\gamma} C_{Lj}^n$$

С учетом обозначений (3.2.25) равенство (3.2.24) будет иметь вид:

$$a_j^{O_2} \cdot C_{O_{2j+1}}^{n+1} + b_j^{O_2} \cdot C_{O_{2j}}^{n+1} + c_j^{O_2} C_{O_{2j-1}}^{n+1} = \xi_j^{O_2^n} \quad (3.2.26)$$

Достаточное условие сходимости прогонки

$$|a_j| + |c_j| < |b_j|$$

то есть:

$$\begin{aligned} \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} < \\ < 1 + 2 \frac{D_\gamma^{O_2} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{1\gamma} C_{Lj}^n \end{aligned}$$

или

$$0 < 1 + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma \cdot k_{1\gamma} C_{Lj}^n$$

выполняется, схема абсолютно устойчива.

Для решения неявной разностной схемы (3.2.20) требуется ввести некоторое дополнительное условие, связывающее значения функции C_{O_2} на $(n+1)$ -ом шаге по времени. Это дополнительное условие представляется в виде линейной зависимости:

$$C_{O_2j}^{n+1} = \alpha_j^{O_2} C_{O_2j+1}^{n+1} + \beta_j^{O_2} \quad (3.2.27)$$

где $\alpha_j^{O_2}$ и $\beta_j^{O_2}$ – прогоночные коэффициенты.

Для определения прогоночных коэффициентов соотношение (3.2.27) запишем в виде:

$$C_{O_2j-1}^{n+1} = \alpha_{j-1}^{O_2} C_{O_2j}^{n+1} + \beta_{j-1}^{O_2}$$

Подставим данное выражение в (3.2.26) и выразим из полученного равенства $C_{O_2j}^{n+1}$:

$$C_{O_2j}^{n+1} = -\frac{\alpha_j^{O_2}}{(b_j^{O_2} + c_j^{O_2} \alpha_{j-1}^{O_2})} \cdot C_{O_2j+1}^{n+1} + \frac{\xi_j^{O_2 n} - c_j^{O_2} \beta_{j-1}^{O_2}}{(b_j^{O_2} + c_j^{O_2} \alpha_{j-1}^{O_2})} \quad (3.2.28)$$

Сравнивая (3.2.28) с (3.2.27) имеем:

$$\begin{aligned} \alpha_j^{O_2} &= -\frac{\alpha_j^{O_2}}{(b_j^{O_2} + c_j^{O_2} \alpha_{j-1}^{O_2})} \\ \beta_j^{O_2} &= \frac{\xi_j^{O_2 n} - c_j^{O_2} \beta_{j-1}^{O_2}}{(b_j^{O_2} + c_j^{O_2} \alpha_{j-1}^{O_2})} \end{aligned} \quad (3.2.29)$$

Прогоночные коэффициенты на 1-ом шаге по координате определяются из левого граничного условия (3.2.23):

$$\begin{aligned}\alpha_1^{O_2} &= 0 \\ \beta_1^{O_2} &= C_{O_2}^{p-p}\end{aligned}\quad (3.2.30)$$

Запишем ПГУ (3.2.23) в виде правой конечной разности:

$$D_\gamma^{O_2} \frac{C_{O_2N}^{n+1} - C_{O_2N-1}^{n+1}}{\Delta x} = 0$$

Учитывая, что

$$C_{O_2N-1}^{n+1} = \alpha_{N-1}^{O_2} C_{O_2N}^{n+1} + \beta_{N-1}^{O_2}$$

значение функции на правой границе:

$$C_{O_2N}^{n+1} = \frac{\beta_{N-1}^{O_2}}{(1 - \alpha_{N-1}^{O_2})} \quad (3.2.31)$$

3.2.2. Решение уравнения (3.2.18) для протонов

Запишем разностную схему:

$$\begin{aligned}\frac{C_{H^+j}^{n+1} - \gamma C_{H^+j}^n}{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma} &= z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{C_{H^+j+1}^{n+1} - C_{H^+j-1}^{n+1}}{2\Delta x} \cdot \frac{\Phi_{lj+1}^{n+1} - \Phi_{lj-1}^{n+1}}{2\Delta x} + \\ &+ D_{H^+} \frac{C_{H^+j+1}^{n+1} - 2C_{H^+j}^{n+1} + C_{H^+j-1}^{n+1}}{\Delta x^2} - 4k_{c\gamma} C_{L^0} \cdot C_{H^+j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{sj}^{cn}}{RT}\right) \\ &+ \\ &+ 4k_{c\gamma} C_{L_j}^n \cdot C_{H^+j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{sj}^{cn}}{RT}\right)\end{aligned}\quad (3.2.32)$$

Начальные и граничные условия:

1) В начальный момент времени в слое УМ отсутствуют протоны:

$$C_{H^+j}^0 = 0 \quad (3.2.33)$$

2) ЛГУ – концентрация протонов в приграничном слое УМ равна концентрации протонов в растворе электролита (в связи с тем, что в качестве электролита используется буферный раствор, данная величина является постоянной):

$$C_{H^+ x=\delta,t} = C_{H^+}^{p-p} = const \quad (3.2.34)$$

3) ПГУ - правая граница слоя УМ непроницаема:

$$D_{\gamma}^{H^+} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \Big|_{x=h,t} = 0 \quad (3.2.35)$$

Преобразуем схему (3.2.32) к виду, удобному для использования прогонки:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \right) C_{H^+ j+1}^{n+1} \\ & + \\ & + \left(1 + 2 \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \right) C_{H^+ j}^{n+1} + \\ & + \left(\frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \right) C_{H^+ j-1}^{n+1} \quad (3.2.36) \\ & = \\ & = -4\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma} k_{c\gamma} C_{L^0} \cdot C_{H^+ j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{s j}^{c n}}{RT}\right) + \\ & + 4\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma} k_{c\gamma} C_{L j}^n \cdot C_{H^+ j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{s j}^{c n}}{RT}\right) + \gamma C_{H^+ j}^n \end{aligned}$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} a_j^{H^+} &= -\frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \\ b_j^{H^+} &= 1 + 2 \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \\ c_j^{H^+} &= \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \quad (3.2.37) \\ \xi_j^{n H^+} &= -4\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma} k_{c\gamma} C_{L^0} \cdot C_{H^+ j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{s j}^{c n}}{RT}\right) + \\ & + 4\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma} k_{c\gamma} C_{L j}^n \cdot C_{H^+ j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{s j}^{c n}}{RT}\right) + \gamma C_{H^+ j}^n \end{aligned}$$

С учетом обозначений (3.2.37) равенство (3.2.36) будет иметь вид:

$$a_j^{H^+} \cdot C_{H^+ j+1}^{n+1} + b_j^{H^+} \cdot C_{H^+ j}^{n+1} + c_j^{H^+} C_{H^+ j-1}^{n+1} = \xi_j^{H^+ n} \quad (3.2.38)$$

Достаточное условие сходимости прогонки

$$|a_j| + |c_j| < |b_j|$$

то есть:

$$\begin{aligned} \text{а) если } \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} > \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2}, \text{ то} \\ \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} + \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} + \\ + \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} < \\ < 1 + 2 \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} 2 \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} \\ < 1 + 2 \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \end{aligned} \quad (3.2.39)$$

В случае истинности выражения (3.2.39) прогонка сойдется, схема условно устойчива.

$$\begin{aligned} \text{б) если } \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} < \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2}, \text{ то} \\ \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} + \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} - \\ - \frac{z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{2\Delta x} \cdot \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} + \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} < \\ < 1 + 2 \frac{D_{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^{\gamma}}{\Delta x^2} \end{aligned}$$

или

$$0 < 1$$

выполняется, схема абсолютно устойчива.

Для решения неявной разностной схемы (3.2.32) требуется ввести некоторое дополнительное условие, связывающее значения функции S_{H^+} на $(n+1)$ -ом шаге по времени. Это дополнительное условие представляется в виде линейной зависимости:

$$C_{H^+ j}^{n+1} = \alpha_j^{H^+} C_{H^+ j+1}^{n+1} + \beta_j^{H^+} \quad (3.2.40)$$

где $\alpha_j^{H^+}$ и $\beta_j^{H^+}$ – прогоночные коэффициенты.

Для определения прогоночных коэффициентов соотношение (3.2.40) запишем в виде:

$$C_{H^+ j-1}^{n+1} = \alpha_{j-1}^{H^+} C_{H^+ j}^{n+1} + \beta_{j-1}^{H^+}$$

Подставим данное выражение в (3.2.38) и выразим из полученного равенства $C_{H^+ j}^{n+1}$:

$$C_{H^+ j}^{n+1} = -\frac{\alpha_j^{H^+}}{(b_j^{H^+} + c_j^{H^+} \alpha_{j-1}^{H^+})} \cdot C_{H^+ j+1}^{n+1} + \frac{\xi_j^{H^+ n} - c_j^{H^+} \beta_{j-1}^{H^+}}{(b_j^{H^+} + c_j^{H^+} \alpha_{j-1}^{H^+})} \quad (3.2.41)$$

Сравнивая (3.2.41) с (3.2.40) имеем:

$$\alpha_j^{H^+} = -\frac{\alpha_j^{H^+}}{(b_j^{H^+} + c_j^{H^+} \alpha_{j-1}^{H^+})} \quad (3.2.42)$$

$$\beta_j^{H^+} = \frac{\xi_j^{H^+ n} - c_j^{H^+} \beta_{j-1}^{H^+}}{(b_j^{H^+} + c_j^{H^+} \alpha_{j-1}^{H^+})}$$

Прогоночные коэффициенты на 1-ом шаге по координате определяются из левого граничного условия (3.2.34):

$$\alpha_1^{H^+} = 0$$

$$\beta_1^{H^+} = C_{H^+}^{p-p} \quad (3.2.43)$$

Запишем ПГУ (3.2.35) в виде правой конечной разности:

$$D_{\gamma}^{H^+} \frac{C_{H^+ N}^{n+1} - C_{H^+ N-1}^{n+1}}{\Delta x} = 0$$

Учитывая, что

$$C_{H^+ N-1}^{n+1} = \alpha_{N-1}^{H^+} C_{H^+ N}^{n+1} + \beta_{N-1}^{H^+}$$

значение функции на правой границе:

$$C_{H^+ N}^{n+1} = \frac{\beta_{N-1}^{H^+}}{(1 - \alpha_{N-1}^{H^+})} \quad (3.2.44)$$

3.2.3. Решение уравнения (3.2.19) для лакказы

Запишем неявную разностную схему:

$$\frac{C_{Lj}^{n+1} - \gamma C_{Lj}^n}{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma} = -k_{1\gamma} C_{Lj}^{n+1} C_{O_2j}^n + k_{-1\gamma} (C_{L^0} - C_{Lj}^n) + k_{c\gamma} (C_{L^0} - C_{Lj}^n) C_{H^+j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{Sj}^{cn}}{RT}\right) \quad (3.2.45)$$

Преобразуем для получения рекуррентного соотношения:

$$C_{Lj}^{n+1} = \frac{\gamma - \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{-1\gamma} - \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{c\gamma} C_{H^+j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{Sj}^{cn}}{RT}\right)}{1 + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{1\gamma} C_{O_2j}^n} C_{Lj}^n + \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{-1\gamma} C_{L^0} - \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{c\gamma} C_{L^0} C_{H^+j}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{Sj}^{cn}}{RT}\right)}{1 + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{1\gamma} C_{O_2j}^n} \quad (3.2.46)$$

В начальный момент времени концентрация фермента соответствует значениям, рассчитанным в разделе 3.1:

$$C_L|_{x,t=0} = C_{L^0} \quad (3.2.47)$$

Схема является абсолютно устойчивой.

3.2.4. Решение уравнений (3.2.13), (3.2.14) для потенциалов

Запишем разностные схемы:

$$(1-\varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\Phi_{sj+1}^n - 2\Phi_{sj}^n + \Phi_{sj-1}^n}{\Delta x^2} = -i_{cj}^n \quad (3.2.48)$$

$$\varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\Phi_{lj+1}^n - 2\Phi_{lj}^n + \Phi_{lj-1}^n}{\Delta x^2} = i_{cj}^n \quad (3.2.49)$$

Добавим производную по времени:

$$t \rightarrow \infty, \quad \widetilde{\Phi}_s(x, t) \rightarrow \Phi_s(x), \quad \frac{\partial \widetilde{\Phi}_s}{\partial t} \rightarrow 0 \quad (3.2.50)$$

$$\frac{\Phi_{s_j}^{n+1} - \Phi_{s_j}^n}{\Delta t} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\Phi_{s_{j+1}}^n - 2\Phi_{s_j}^n + \Phi_{s_{j-1}}^n}{\Delta x^2} + i_{c_j}^n$$

$$t \rightarrow \infty, \quad \widetilde{\Phi}_l(x, t) \rightarrow \Phi_l(x), \quad \frac{\partial \widetilde{\Phi}_l}{\partial t} \rightarrow 0$$

$$\frac{\Phi_{l_j}^{n+1} - \Phi_{l_j}^n}{\Delta t} = \varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\Phi_{l_{j+1}}^n - 2\Phi_{l_j}^n + \Phi_{l_{j-1}}^n}{\Delta x^2} - i_{c_j}^n \quad (3.2.51)$$

Преобразуем для получения рекуррентного соотношения:

$$\Phi_{s_j}^{n+1} = \Phi_{s_j}^n + \Delta t (1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\Phi_{s_{j+1}}^n - 2\Phi_{s_j}^n + \Phi_{s_{j-1}}^n}{\Delta x^2} + i_{c_j}^n \Delta t \quad (3.2.52)$$

$$\Phi_{l_j}^{n+1} = \Phi_{l_j}^n + \Delta t \cdot \varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\Phi_{l_{j+1}}^n - 2\Phi_{l_j}^n + \Phi_{l_{j-1}}^n}{\Delta x^2} - i_{c_j}^n \Delta t \quad (3.2.53)$$

При расчете использовали следующие начальные и граничные условия:

1) Начальные условия - считаем, что в начальный момент времени потенциал ион-проводящей фазы отсутствовал, а потенциал электрон-проводящей фазы соответствовал потенциалу разомкнутой цепи:

$$\Phi_s|_{x,t=0} = V_{oc} \quad (3.2.54)$$

$$\Phi_l|_{x,t=0} = 0 \quad (3.2.55)$$

2) ЛГУ – для электрон-проводящей ион-проводящей фаз левые границы ($x=\delta$ и $x=0$ соответственно) непроницаемы, потенциал ион-проводящей фазы в приграничном слое со стороны слоя УМ равен потенциалу в приграничном слое со стороны электролита:

$$\left. \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta, t} = 0 \quad (3.2.56)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right|_{x=0, t} = 0 \quad (3.2.57)$$

$$\Phi_l|_{x=-\delta, t} = \Phi_l|_{x=+\delta, t} \quad (3.2.58)$$

3) ПГУ – потенциал электрон-проводящей фазы соответствует приложенному потенциалу, для ион-проводящей фазы правая граница непроницаема:

$$\Phi_s|_{x=h, t} = E_a|_t \quad (3.2.59)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right|_{x=h,t} = 0 \quad (3.2.60)$$

Для определения устойчивости разностной схемы представим функцию в виде:

$$U_j^n = \lambda^n e^{i\alpha j} \quad (3.2.61)$$

Запишем уравнения (3.2.50) и (3.2.51) с учетом (3.2.61):

$$\frac{\lambda^{n+1} e^{i\alpha j} - \lambda^n e^{i\alpha j}}{\Delta t} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\lambda^n e^{i\alpha(j+1)} - 2\lambda^n e^{i\alpha j} + \lambda^n e^{i\alpha(j-1)}}{\Delta x^2}$$

$$\frac{\lambda^{n+1} e^{i\alpha j} - \lambda^n e^{i\alpha j}}{\Delta t} = \varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\lambda^n e^{i\alpha(j+1)} - 2\lambda^n e^{i\alpha j} + \lambda^n e^{i\alpha(j-1)}}{\Delta x^2}$$

Разделив все на $\lambda^n e^{i\alpha j}$, получим:

$$\frac{\lambda - 1}{\Delta t} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{e^{i\alpha} - 2 + e^{-i\alpha}}{\Delta x^2}$$

$$\frac{\lambda - 1}{\Delta t} = \varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{e^{i\alpha} - 2 + e^{-i\alpha}}{\Delta x^2} \quad (3.2.62)$$

Учитывая, что:

$$e^{i\alpha} + e^{-i\alpha} = 2\cos\alpha$$

равенства (3.2.62) примут вид:

$$\frac{\lambda - 1}{\Delta t} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{2\cos\alpha - 2}{\Delta x^2}$$

$$\frac{\lambda - 1}{\Delta t} = \varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{2\cos\alpha - 2}{\Delta x^2}$$

или

$$\frac{\lambda - 1}{\Delta t} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{-4\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\Delta x^2}$$

$$\frac{\lambda - 1}{\Delta t} = \varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{-4\sin^2 \frac{\alpha}{2}}{\Delta x^2}$$

Для того, чтобы разностная схема была устойчива, необходимо, чтобы все собственные числа оператора перехода удовлетворяли условию:

$$|\lambda| \leq 1$$

Схемы (3.2.50) - (3.2.51) являются условно устойчивыми, условие устойчивости задано следующими соотношениями:

$$(1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2} \quad (3.2.63)$$

$$\varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2} \quad (3.2.64)$$

3.2.5. Решение уравнений (3.2.12), (3.2.15) и (3.2.16)

Запишем соотношение для определения локальных токов:

$$\eta_{s_j}^{c^n} = \Phi_{s_j}^n - \Phi_{l_j}^n - V_{oc} \quad (3.2.65)$$

$$i_{c_j}^n = -n \cdot F \cdot k_{c\gamma} (C_{L^0} - C_{L_j}^n) C_{H^+}^n \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_{s_j}^{c^n}}{RT}\right) \quad (3.2.66)$$

$$I_c^n = \int_0^H i_c(t, x) dx = \sum_j i_{c_j}^n \quad (3.2.67)$$

Алгоритм последовательности расчета биоэлектродокаталитической активности электрода на основе лакказы в реакции биоэлектровосстановления кислорода представлен на рисунке 3.4.

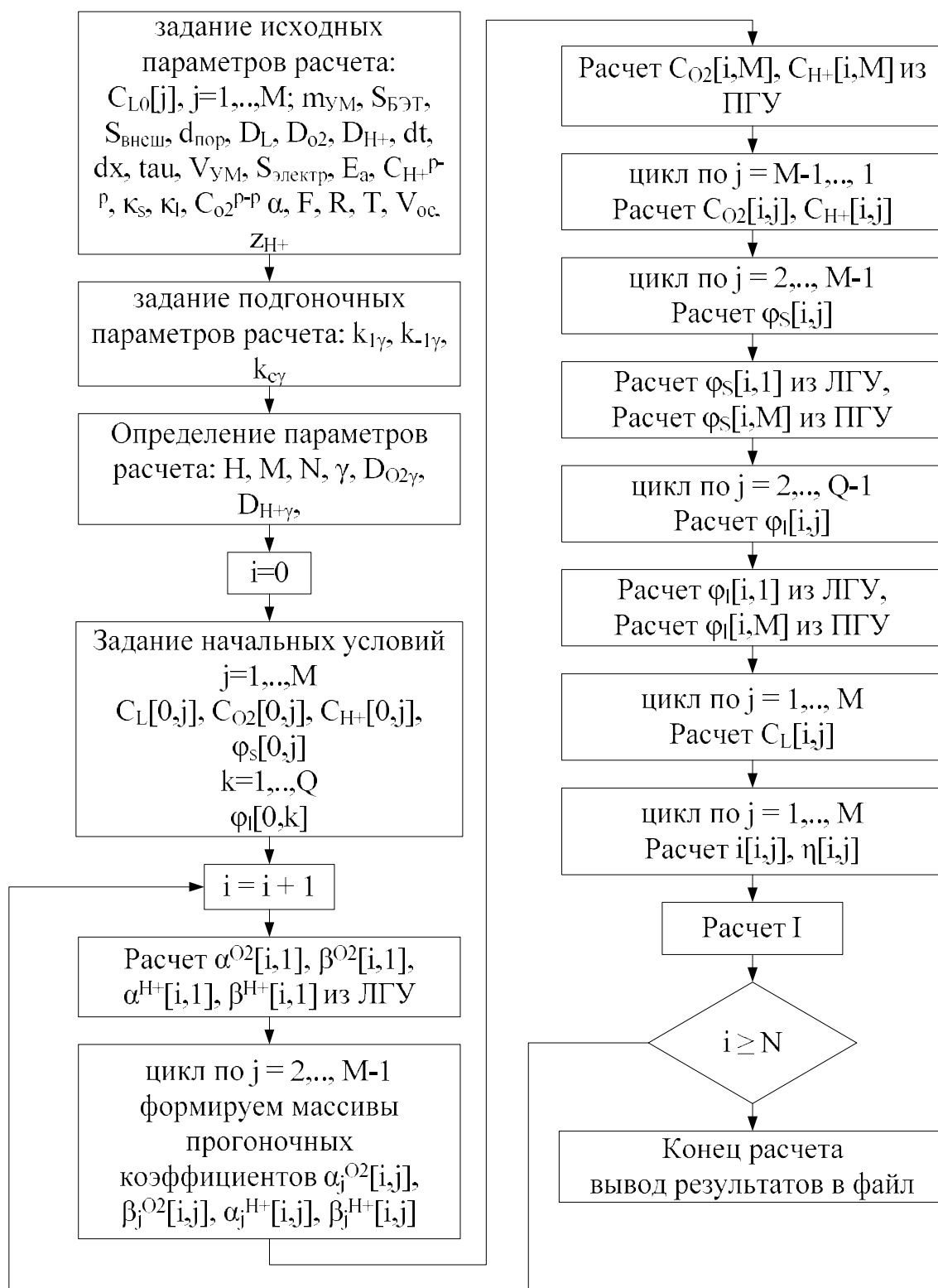


Рисунок 3.4 - Алгоритм расчета процесса биоэлектродокаталитического восстановления кислорода лакказой

3.3. Математическая модель процесса электроокисления глюкозы в слабокислом буферном растворе на электроде с катализатором на основе модифицированной золотом сажи

Разработанная математическая модель по аналогии с математической моделью процесса биоэлектрокаталитического восстановления кислорода лакказы предполагает две области протекания процесса: активный слой УМ и объем электролита (рисунок 3.5).

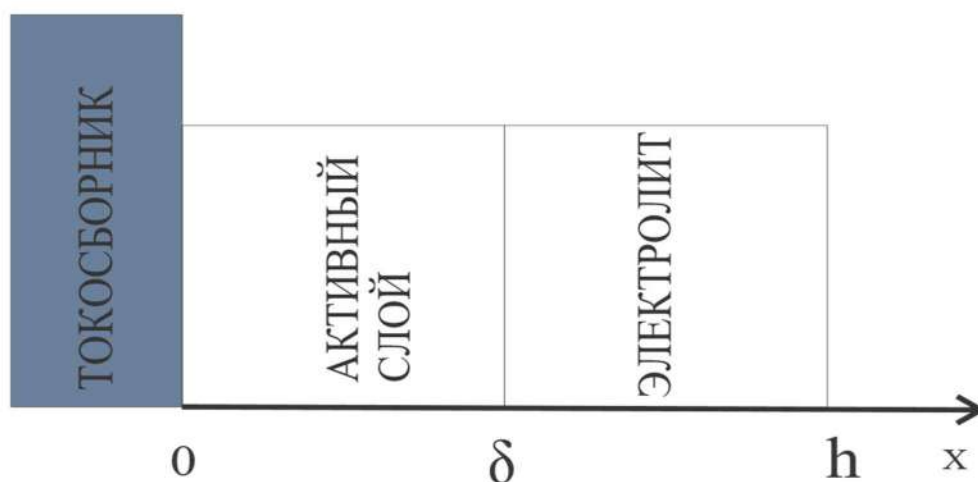
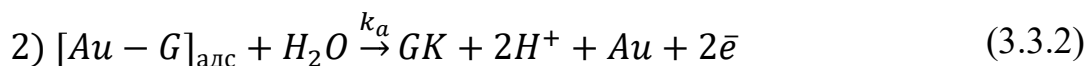
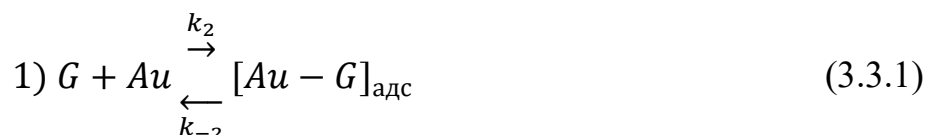


Рисунок 3.5 - Схематичное изображение областей протекания процесса электрокатализа: $0 < x < \delta$ активный слой; $\delta < x < h$ объем электролита

Объем электролита описывали моделью идеального смешения. В этой области не протекают электрохимические реакции.

Активный слой образован УМ – сажей, модифицированной золотом, в котором протекает процесс электроокисления глюкозы.

При разработке математической модели предполагали, что электродный процесс протекает по следующей схеме:



и включает стадию адсорбции глюкозы на активных центрах катализатора с образованием комплекса глюкозы на золоте (3.3.1) и стадию электроокисления

комплекса с высвобождением протонов и электронов, которые расходуются в катодной реакции, а также глюконовой кислоты ГК (3.3.2).

Было сделано допущение, что электрохимическая реакция протекает не на всей поверхности катализатора, а только на его активных центрах, которые могут быть определены как:

$$S = S_{\text{ак}}^0 + S_{\text{н/а}} = S_{\text{ак}} + S_{\text{к}} + S_{\text{н/а}} = \text{const} \quad (3.3.3)$$

где $S, \text{м}^2$ – общая (геометрическая) поверхность материала; $S_{\text{ак}}^0, \text{м}^2$ – поверхность, занятая активными центрами в начальный момент времени; $S_{\text{н/а}}, \text{м}^2$ – неактивная поверхность; $S_{\text{ак}}, \text{м}^2$ – поверхность, занятая активными центрами в текущий момент времени; $S_{\text{к}}$ – поверхность, занятая комплексами $[Au - G]_{\text{адс}}$ в текущий момент времени.

Доля активных центров катализатора:

$$\theta = \frac{S_{\text{ак}}}{S} \quad (3.3.4)$$

Соответственно, доля поверхности, занятая комплексом:

$$(1 - \theta) = \frac{S_{\text{к}}}{S} \quad (3.3.5)$$

При разработке математической модели, предполагали, что величина перенапряжения равна величине поляризации. Скорости реакций (3.3.1) и (3.3.2) соответственно (индекс «а» характеризует анодный процесс):

$$W_2 = k_{2\gamma}\theta C_G \quad (3.3.6)$$

$$W_{-2} = k_{-2\gamma}(1 - \theta) \quad (3.3.7)$$

$$W_a = k_{a\gamma}(1 - \theta)C_G \exp\left(\frac{(1 - \alpha)n^a F \eta_s^a}{RT}\right) \quad (3.3.8)$$

где $C_j, \text{моль/м}^3$ – концентрации компонентов; $k_2, \text{м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}^\gamma)$ – константа скорости прямой реакции образования комплекса; $k_{-2}, 1/\text{с}^\gamma$ – константа скорости обратной реакции распада комплекса; $k_a, 1/\text{с}^\gamma$ – константа скорости электрохимической реакции электроокисления комплекса; α – коэффициент переноса заряда; n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; $\eta_s^a, \text{В}$ – локальное перенапряжение; модифицированные константы скоростей реакций имеют вид: $k_{2\gamma} = k_2^\gamma k_\gamma \left[\frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}^\gamma} \right]$, $k_{-2\gamma} = k_{-2}^\gamma \left[\frac{1}{\text{с}^\gamma} \right]$, $k_{a\gamma} = k_a^\gamma \left[\frac{1}{\text{с}^\gamma} \right]$ подстрочный индекс γ

характеризует протекание процесса в слое пористого УМ, а значение надстрочного γ соответствует «порозности» материала (определяет долю пор, открытых для протекания электролита), $0 < \gamma < 1$; F , Кл/моль – постоянная Фарадея; R , Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T , К – температура.

Локальное перенапряжение:

$$\eta_s^a = \Phi_s - \Phi_l \quad (3.3.9)$$

В соответствии с (3.2.8), уравнения изменения концентрации компонентов в активном слое анода имеют вид:

$$\frac{\partial^\gamma C_G}{\partial t^\gamma} = D_\gamma^G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} - W_2 + W_{-2} \quad (3.3.10)$$

$$\frac{\partial^\gamma C_{H^+}}{\partial t^\gamma} = z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + D_{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} + 2W_a \quad (3.3.11)$$

$$\frac{\partial^\gamma \theta}{\partial t^\gamma} = \frac{V_{УМ}}{S \cdot S_{ак}^0} (-W_2 + W_{-2} + W_a) \quad (3.3.12)$$

где $V_{УМ}$, м³ – объем активного слоя.

Связь потенциала с плотностью тока по аналогии с (3.2.13) и (3.2.14):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \varepsilon)^{1.5} k_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right] = -i_a \quad (3.3.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon^{1.5} k_l \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right] = i_a \quad (3.3.14)$$

Локальная плотность тока по аналогии с (3.2.15) для анодных токов:

$$i_a = n \cdot F \cdot W_a \quad (3.3.15)$$

Значение суммарной плотности тока по аналогии с (3.2.16):

$$I_a = \int_0^{H_a} i_a(t, x) dx \quad (3.3.16)$$

Запишем уравнения (3.3.10) – (3.3.12) с учетом (3.3.6) – (3.3.8):

$$\frac{\partial^\gamma C_G}{\partial t^\gamma} = D_\gamma^G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} - k_{2\gamma} \theta C_G + k_{-2\gamma} (1 - \theta) \quad (3.3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^\gamma C_{H^+}}{\partial t^\gamma} = z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} + D_{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} + \\ + 2k_{a\gamma} (1 - \theta) C_G \exp \left(\frac{(1 - \alpha) n^a F \eta_s^a}{RT} \right) \end{aligned} \quad (3.3.16)$$

$$\frac{\partial^\gamma \theta}{\partial t^\gamma} = \frac{V_{\text{УМ}}}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} \left(-k_{2\gamma} \theta C_G + k_{-2\gamma} (1 - \theta) + \right. \\ \left. + k_{a\gamma} (1 - \theta) C_G \exp\left(\frac{(1 - \alpha)n^a F \eta_s^a}{RT}\right) \right) \quad (3.3.17)$$

Уравнения (3.3.15) и (3.3.16) являются дифференциальными уравнениями параболического типа, решаются методом прогонки. Уравнение (3.3.17) – обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка, решается неявным методом Эйлера. Уравнения (3.3.13) и (3.3.14) являются уравнениями эллиптического типа, решали с использованием метода установления, добавив производную по времени.

3.3.1. Решение уравнения (3.3.15) для глюкозы в активном слое анода

Запишем неявную разностную схему:

$$\frac{C_{Gj}^{n+1} - \gamma C_{Gj}^n}{\Gamma(1 - \gamma)(1 - \gamma)\Delta t^\gamma} = D_\gamma^G \frac{C_{Gj+1}^{n+1} - 2C_{Gj}^{n+1} + C_{Gj-1}^{n+1}}{\Delta x^2} - \\ - k_{2\gamma} \theta_j^n C_{Gj}^{n+1} + k_{-2\gamma} (1 - \theta_j^n) \quad (3.3.18)$$

Начальные и граничные условия:

1) В начальный момент времени глюкоза присутствует только в объеме электролита:

$$C_G|_{t=0} = \begin{cases} 0, & 0 < x < \delta \\ C_G^0, & \delta < x < h \end{cases} \quad (3.3.19)$$

2) ЛГУ – левая граница слоя УМ непроницаема:

$$D_\gamma^G \frac{\partial C_G}{\partial x} \Big|_{x=0,t} = 0 \quad (3.3.20)$$

3) ПГУ – концентрация глюкозы в приграничном слое УМ равна концентрации глюкозы в растворе электролита:

$$C_G|_{x=\delta,t} = C_G^{\text{p-p}} \quad (3.3.21)$$

Преобразуем схему (3.3.18) к виду, удобному для использования прогонки:

$$\begin{aligned}
& - \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} C_{G_{j+1}}^{n+1} + \\
& + \left(1 + 2 \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{2\gamma} \theta_j^n \right) C_{G_j}^{n+1} - \\
& - \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} C_{G_{j-1}}^{n+1} \\
& = \gamma C_{G_j}^n + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{2\gamma} (1 - \theta_j^n)
\end{aligned} \tag{3.3.22}$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
a_j^G &= - \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \\
b_j^G &= 1 + 2 \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{2\gamma} \theta_j^n \\
c_j^G &= - \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} \\
\xi_j^{G^n} &= \gamma C_{G_j}^n + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{2\gamma} (1 - \theta_j^n)
\end{aligned} \tag{3.3.23}$$

С учетом обозначений (3.3.23) равенство (3.3.22) будет иметь вид:

$$a_j^G C_{G_{j+1}}^{n+1} + b_j^G C_{G_j}^{n+1} + c_j^G C_{G_{j-1}}^{n+1} = \xi_j^{G^n} \tag{3.3.24}$$

Достаточное условие сходимости прогонки:

$$|a_j| + |c_j| < |b_j|$$

то есть:

$$\begin{aligned}
& \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} < \\
& < 1 + 2 \frac{D_\gamma^G \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{\Delta x^2} + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{2\gamma} \theta_j^n
\end{aligned}$$

или

$$0 < 1 + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma k_{2\gamma} \theta_j^n$$

выполняется, схема абсолютно устойчива.

По аналогии с выводом раздела 3.2 определили прогоночные коэффициенты на 1-ом шаге по координате из правого граничного условия (3.3.21):

$$\alpha_1^G = 0 \tag{3.3.25}$$

$$\beta_j^G = C_G^{p-p}$$

Запишем ЛГУ в виде левой конечно разности:

$$D_Y^G \frac{C_{GM}^{n+1} - C_{GM-1}^{n+1}}{\Delta x} = 0$$

Учитывая, что

$$C_{GM-1}^{n+1} = \alpha_{M-1}^G C_{GM}^{n+1} + \beta_{M-1}^G$$

значение функции на левой границе:

$$C_{GM}^{n+1} = \frac{\beta_{M-1}^G}{(1 - \alpha_{M-1}^G)} \quad (3.3.26)$$

3.3.2. Решение уравнения (3.3.16) для протонов в активном слое анода

Запишем неявную разностную схему:

$$\begin{aligned} \frac{C_{H^+j}^{n+1} - \gamma C_{H^+j}^n}{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t\gamma} = & z_{H^+} D_Y^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{C_{H^+j+1}^{n+1} - C_{H^+j-1}^{n+1}}{2\Delta x} \cdot \frac{\Phi_{lj+1}^{n+1} - \Phi_{lj-1}^{n+1}}{2\Delta x} + \\ & + D_Y^{H^+} \frac{C_{H^+j+1}^{n+1} - 2C_{H^+j}^{n+1} + C_{H^+j-1}^{n+1}}{\Delta x^2} + \\ & + 2k_{a\gamma}(1 - \theta_j^n) C_{Gj}^n \exp\left(\frac{(1-\alpha)n^a F \eta_{sj}^{an}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.3.27)$$

Начальные и граничные условия:

1) В начальный момент времени в слое УМ отсутствуют протоны:

$$C_{H^+j}^0 = 0 \quad (3.3.28)$$

2) ПГУ – концентрация протонов в приграничном слое УМ равна концентрации протонов в растворе электролита (в связи с тем, что в качестве электролита используется буферный раствор, данная величина является постоянной):

$$C_{H^+}|_{x=\delta,t} = C_{H^+}^{p-p} = const \quad (3.3.29)$$

3) ЛГУ – левая граница слоя УМ непроницаема:

$$D_\gamma^{H^+} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \Big|_{x=0,t} = 0 \quad (3.3.30)$$

Преобразуем схему (3.3.27) к виду, удобному для использования прогонки:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} \right) C_{H^+}^{n+1} \\ & + \\ & + \left(1 + 2 \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} \right) C_{H^+}^{n+1} + \\ & + \left(\frac{z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} \right) C_{H^+}^{n+1} \\ & = \\ & = \gamma C_{H^+}^n + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma 2k_{a\gamma}(1-\theta_j^n) C_{G_j}^n \exp\left(\frac{(1-\alpha)n^a F \eta_{s_j}^{an}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.3.31)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} a_j^{H^+} &= -\frac{z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} \\ b_j^{H^+} &= 1 + 2 \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} \\ c_j^{H^+} &= \frac{z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} \\ \xi_j^{H^+} &= \gamma C_{H^+}^n + \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma 2k_{a\gamma}(1-\theta_j^n) C_{G_j}^n \exp\left(\frac{(1-\alpha)n^a F \eta_{s_j}^{an}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (3.3.32)$$

С учетом обозначений (3.3.32) равенство (3.3.31) будет иметь вид:

$$a_j^{H^+} C_{H^+}^{n+1} + b_j^{H^+} C_{H^+}^{n+1} + c_j^{H^+} C_{H^+}^{n+1} = \xi_j^{H^+} \quad (3.3.33)$$

Достаточное условие сходимости прогонки:

$$|a_j| + |c_j| < |b_j|$$

то есть:

$$\begin{aligned} \text{а) если } & \frac{z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} > \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2}, \text{ то} \\ & \frac{z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} + \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} + \\ & + \frac{z_{H^+} D_\gamma^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} - \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_\gamma^{H^+}}{\Delta x^2} < \end{aligned}$$

$$< 1 + 2 \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_Y^{H^+}}{\Delta x^2}$$

или

$$2 \frac{z_{H^+} D_Y^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} < 1 + 2 \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_Y^{H^+}}{\Delta x^2} \quad (3.3.34)$$

В случае истинности выражения (3.3.37) прогонка сойдется, схема условно устойчива.

б) если $\frac{z_{H^+} D_Y^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} < \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_Y^{H^+}}{\Delta x^2}$, то

$$\begin{aligned} & \frac{z_{H^+} D_Y^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} + \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_Y^{H^+}}{\Delta x^2} - \\ & - \frac{z_{H^+} D_Y^{H^+} \Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{2\Delta x} \frac{F}{RT} \cdot \frac{\Phi_{l_{j+1}}^{n+1} - \Phi_{l_{j-1}}^{n+1}}{2\Delta x} + \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_Y^{H^+}}{\Delta x^2} < \\ & < 1 + 2 \frac{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma D_Y^{H^+}}{\Delta x^2} \end{aligned}$$

или

$$0 < 1$$

выполняется, схема абсолютно устойчива.

Решая неявную разностную схему по аналогии с решением в разделе 3.2 определили прогоночные коэффициенты на 1-ом шаге по координате из ЛГУ (3.3.29):

$$\begin{aligned} \alpha_1^{H^+} &= 0 \\ \beta_1^{H^+} &= C_{H^+}^{p-p} \end{aligned} \quad (3.3.35)$$

Запишем ЛГУ в виде левой конечной разницы:

$$D_Y^{H^+} \frac{C_{H^+ M}^{n+1} - C_{H^+ M-1}^{n+1}}{\Delta x} = 0$$

Учитывая, что

$$C_{H^+ M-1}^{n+1} = \alpha_{M-1}^{H^+} C_{H^+ M}^{n+1} + \beta_{M-1}^{H^+}$$

значение функции на левой границе:

$$C_{H^+ M}^{n+1} = \frac{\beta_{M-1}^{H^+}}{(1 - \alpha_{M-1}^{H^+})} \quad (3.3.36)$$

3.3.3. Решение уравнения (3.3.17) для активных центров анодного катализатора

Запишем неявную разностную схему:

$$\frac{\theta_j^{n+1} - \gamma\theta_j^n}{\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma} = \frac{V_{\text{ум}}}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} \left(-k_{2\gamma}\theta_j^{n+1}C_{Gj}^n + k_{-2\gamma}(1-\theta_j^n) + k_{a\gamma}(1-\theta_j^n)C_{Gj}^n \exp\left(\frac{(1-\alpha)n^a F\eta_{Sj}^{an}}{RT}\right) \right) \quad (3.3.37)$$

Преобразуем для получения рекуррентного соотношения:

$$\begin{aligned} \theta_j^{n+1} = & \frac{\left(\gamma - \frac{V_{\text{ум}}\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} k_{-2\gamma} - \frac{V_{\text{ум}}\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} k_{a\gamma}C_{Gj}^n \exp\left(\frac{(1-\alpha)n^a F\eta_{Sj}^{an}}{RT}\right) \right)}{\left(1 + \frac{V_{\text{ум}}\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} k_{2\gamma}C_{Gj}^n \right)} \theta_j^n + \\ & + \frac{\frac{V_{\text{ум}}\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} k_{-2\gamma} + \frac{V_{\text{ум}}\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} k_{a\gamma}C_{Gj}^n \exp\left(\frac{(1-\alpha)n^a F\eta_{Sj}^{an}}{RT}\right)}{\left(1 + \frac{V_{\text{ум}}\Gamma(1-\gamma)(1-\gamma)\Delta t^\gamma}{S \cdot S_{\text{ак}}^0} k_{2\gamma}C_{Gj}^n \right)} \end{aligned} \quad (3.3.38)$$

Доля активных центров катализатора в начальный момент времени:

$$\theta|_{x,t=0} = \frac{S_{\text{ак}}^0}{S} \quad (3.3.39)$$

3.3.4. Решение уравнения (3.3.13) и (3.3.14) для потенциалов

Решали аналогично (3.2.13) и (3.2.14).

При расчете использовали следующие начальные и граничные условия:

1) Начальные условия - считаем, что в начальный момент времени потенциал ион-проводящей фазы отсутствовал, а потенциал электрон-проводящей фазы соответствовал напряжению разомкнутой цепи:

$$\Phi_s|_{x,t=0} = V_{oc} \quad (3.3.40)$$

$$\Phi_l|_{x,t=0} = 0 \quad (3.3.41)$$

2) ПГУ – для электрон-проводящей и ион-проводящей фаз правые границы ($x=\delta$ и $x=h$ соответственно) непроницаемы, потенциал ион-проводящей фазы в

приграничном слое со стороны слоя УМ равен потенциалу в приграничном слое со стороны электролита:

$$\left. \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta, t} = 0 \quad (3.3.42)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right|_{x=h, t} = 0 \quad (3.3.43)$$

$$\Phi_l|_{x=-\delta, t} = \Phi_l|_{x=+\delta, t} \quad (3.3.44)$$

3) ЛГУ – потенциал электрон-проводящей фазы соответствует приложенному потенциалу, для ион-проводящей фазы левая граница непроницаема:

$$\Phi_s|_{x=0, t} = E_a|_t \quad (3.3.45)$$

$$\left. \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right|_{x=0, t} = 0 \quad (3.3.46)$$

3.3.5. Решение уравнения (3.3.15) для токов

Запишем соотношение для определения локальных токов:

$$\eta_j^n = \Phi_{s_j}^n - \Phi_{l_j}^n \quad (3.3.47)$$

$$i_j^n = n \cdot F \cdot k_{a\gamma} (1 - \theta_j^n) C_{G_j}^n \exp\left(\frac{(1 - \alpha)n^a F \eta_{s_j}^{a n}}{RT}\right) \quad (3.3.48)$$

$$I^n = \int_0^H i(t, x) dx = \sum_j i_j^n \quad (3.3.49)$$

Алгоритм последовательности расчета электрокаталитической активности электрода на основе сажи, модифицированной золотом, в реакции электроокисления глюкозы представлен на рисунке 3.6.

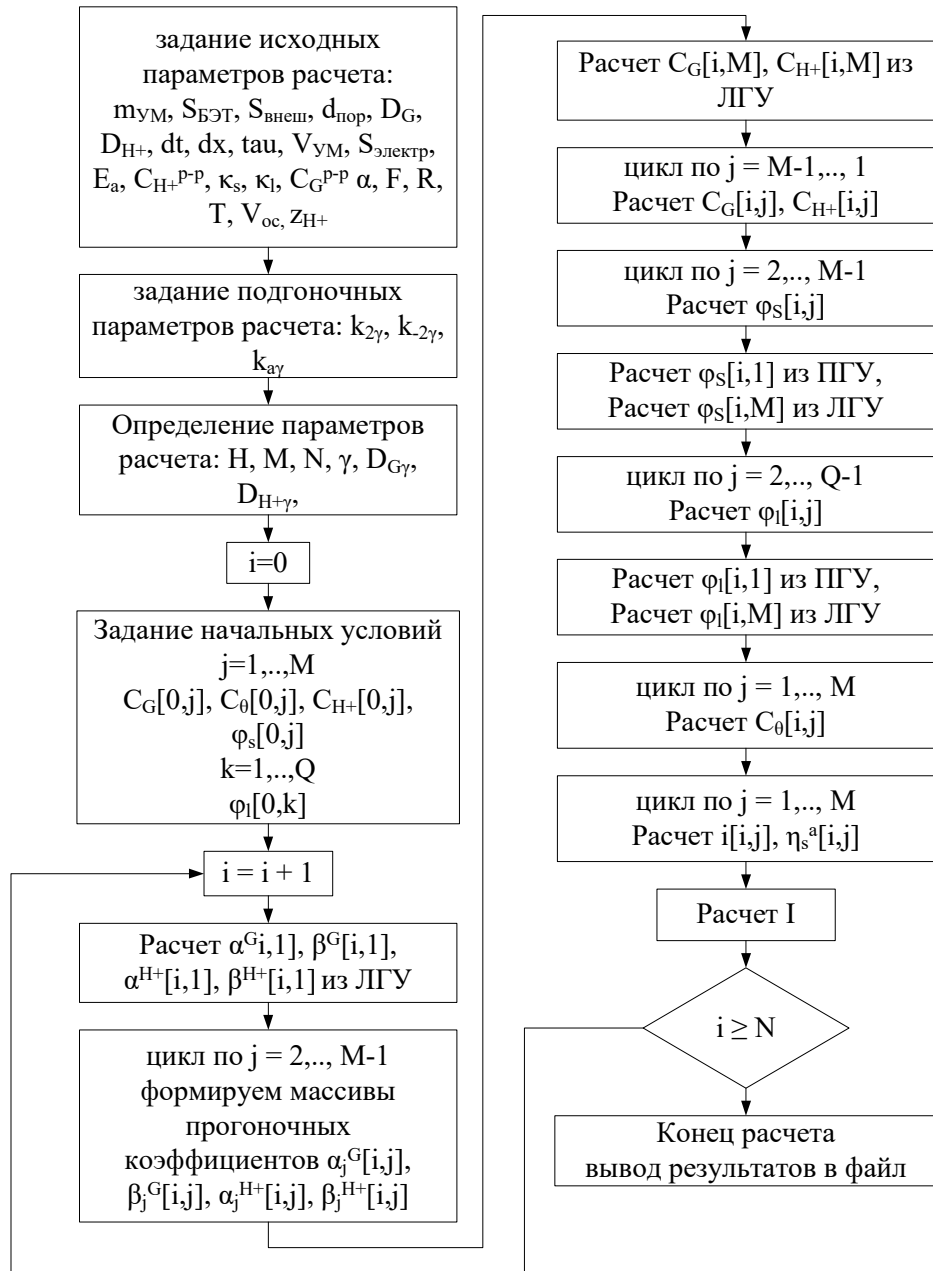


Рисунок 3.6 - Алгоритм расчета процесса электрокаталитического окисления глюкозы на модифицированной золотом саже

3.4. Выводы по главе 3

Представлены результаты по разработке математических моделей:

- 1) самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на углеродных носителях различной природы;
- 2) электровосстановления кислорода на катоде с иммобилизованной лакказой;
- 3) электроокисления глюкозы на аноде с 20Au/XC-72R.

Разработаны алгоритмы решения уравнений математических моделей и программные модули на их основе.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ БТЭ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ САЖИ

Программные модули расчета уравнений математических моделей были реализованы на языке программирования C++, MathLab в соответствии с разработанными алгоритмами расчета.

4.1. Результаты математического моделирования адсорбции лакказы на УМ

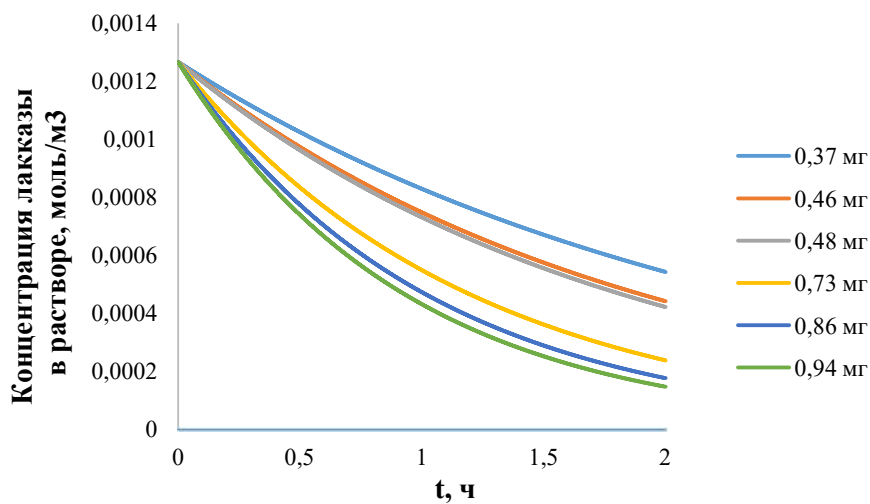
В таблице 4.1 приведены параметры, использованные при расчете по модели адсорбции лакказы на УМ.

Таблица 4.1 - Параметры расчета по модели адсорбции лакказы на УМ

№ п/п	Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение	Ссылка
1	Константа Больцмана	k_B , Дж/К	$1,38 \cdot 10^{-23}$	табл.
2	Температура	T, К	298	эксп.
3	Объем раствора	$V_{ж}$, м ³	$5 \cdot 10^{-7}$	эксп.
4	Начальная концентрация фермента в растворе	$c_{(t=0)}$, кг/м ³	0,076	эксп.
5	Масса молекулы адсорбента (лакказы)	m, кг	$9,96 \cdot 10^{-23}$	расч.
6	Коэффициент диффузии лакказы	D_L , м ² /с	$1,49 \cdot 10^{-10}$	[121]
7	Поверхность УМ по БЭТ для УНТ 4 для сажи ХС-72	$S_{БЭТ}$, м ² /кг	$210 \cdot 10^3$ $230 \cdot 10^3$	[122]
8	Масса УМ на электроде для УНТ 4 для ХС-72	$m_{ум}$, мг	0,37 0,46 0,48 0,73 0,86 0,94 0,5 1 1,5 1,683 2	эксп.

№ п/п	Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение	Ссылка
9	Молярная масса адсорбента (лакказы)	$M_{\text{Лас}}$, кг/моль	60	табл.
10	Средний диаметр пор для УНТ 4 для сажи ХС-72	$d_{\text{пор}}$, м	$45 \cdot 10^{-9}$ $6 \cdot 10^{-9}$	[122]
11	Площадь поверхности, доступной для адсорбции молекул адсорбента (лакказы) для УНТ 4 для сажи ХС-72	$S_{\text{внеш}}$, м ² /кг	$198 \cdot 10^3$ $150 \cdot 10^3$	[122]
12	Вероятность адсорбции	p	$2,955 \cdot 10^{-10}$	подбор
13	Доля каналов, доступных для протекания для УНТ 4 для сажи ХС-72	γ	0,94 0,65	расч.
14	Коэффициент диффузии лакказы в активном слое	D_{γ} , м ² /с ^{γ}	$6,59 \cdot 10^{-11}$	расч.
15	Насыпной объем материала для УНТ 4 для сажи ХС-72	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	3,8 2	[122]

В результате расчета по модели получили зависимость концентрации фермента в растворе от времени адсорбции (рисунки 4.1, 4.2):



а)

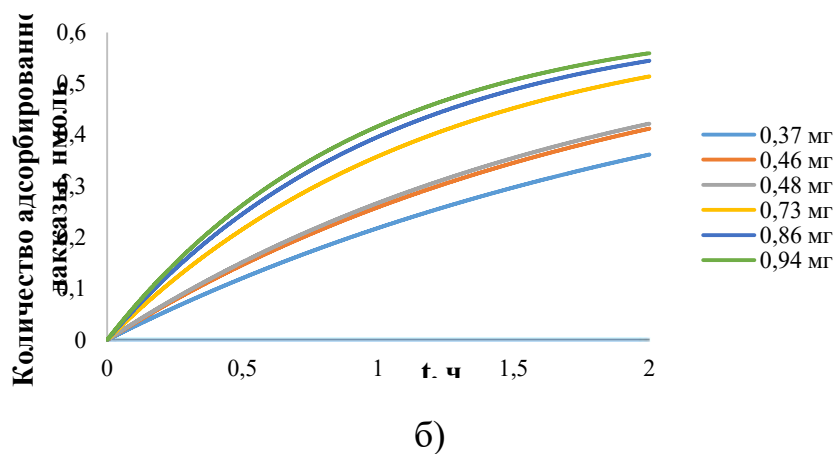


Рисунок 4.1 - Зависимость изменения от времени адсорбции и количества впрыснутого УНТ-4 от: а) концентрации лакказы в объеме раствора; б) количества адсорбированной лакказы

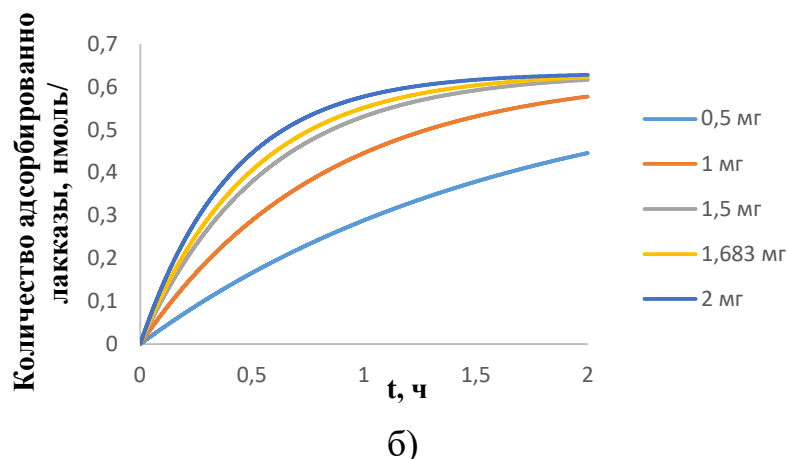
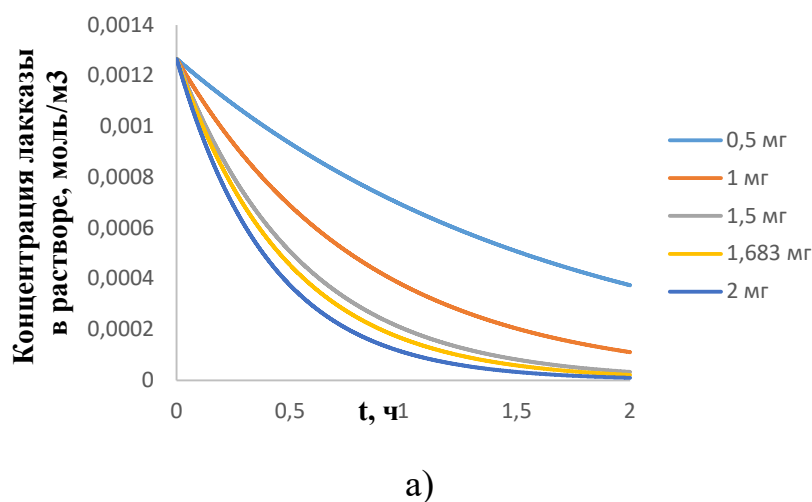


Рисунок 4.2 - Зависимость изменения от времени адсорбции и количества впрыснутого ХС-72: а) концентрации лакказы в объеме раствора; б) количества адсорбированной лакказы

На рисунке 4.3 представлены расчетные данные (сплошные линии) значений адсорбции для материалов различной степени дисперсности (УНТ4 и ХС-72),

которые достаточно точно прогнозируют значения величин адсорбции, полученные экспериментально (точки).

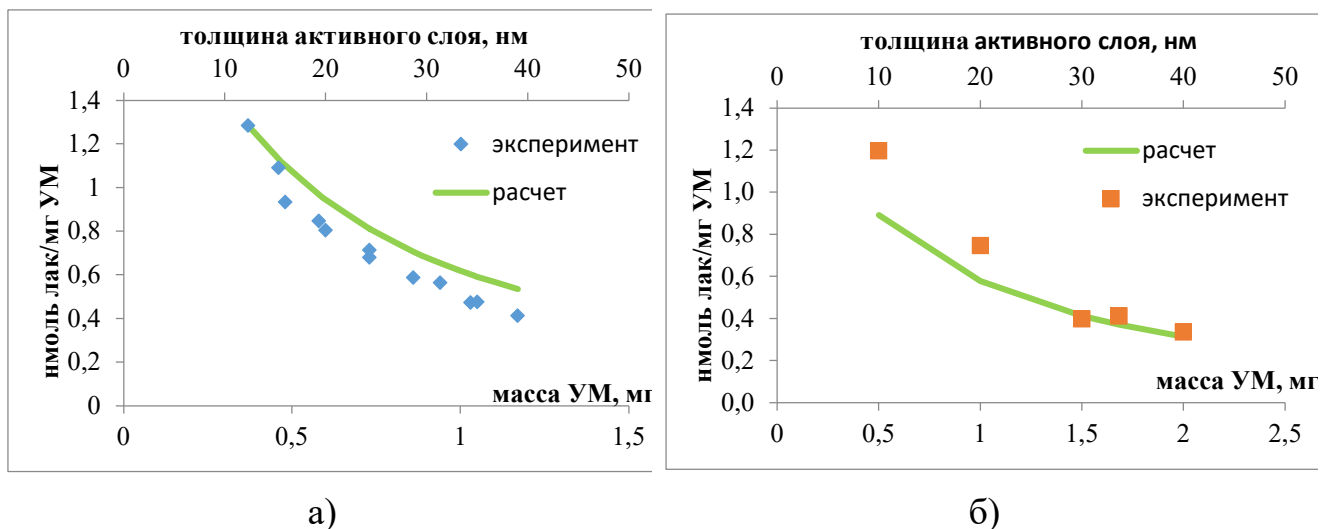


Рисунок 4.3 - Зависимость эффективности адсорбции лакказы от массы (толщины) активного слоя для: а) УНТ4; б) ХС-72 (сплошные линии – расчет, точки – экспериментальные данные). Относительное рассогласование расчетных и экспериментальных значений составило 4%

На рисунке 4.4 представлены экспериментальные и расчетные данные зависимости величины адсорбции лакказы в зависимости от исходной концентрации раствора, из которого проводили адсорбцию.

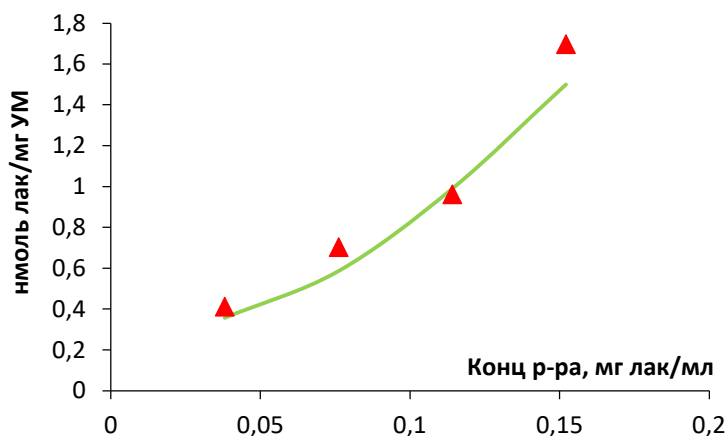
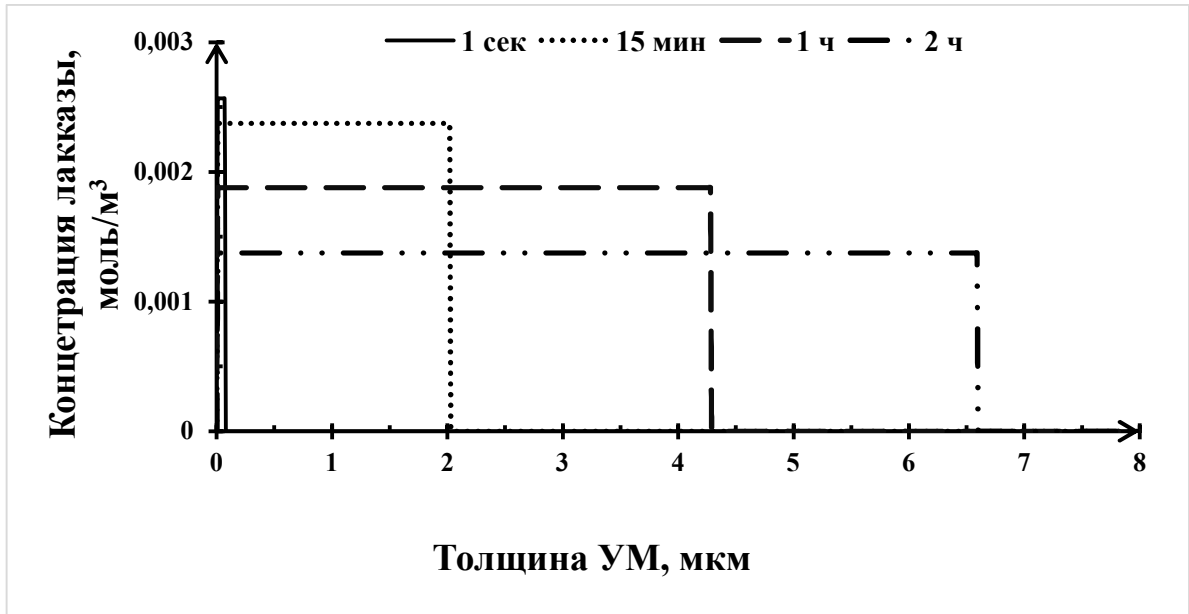


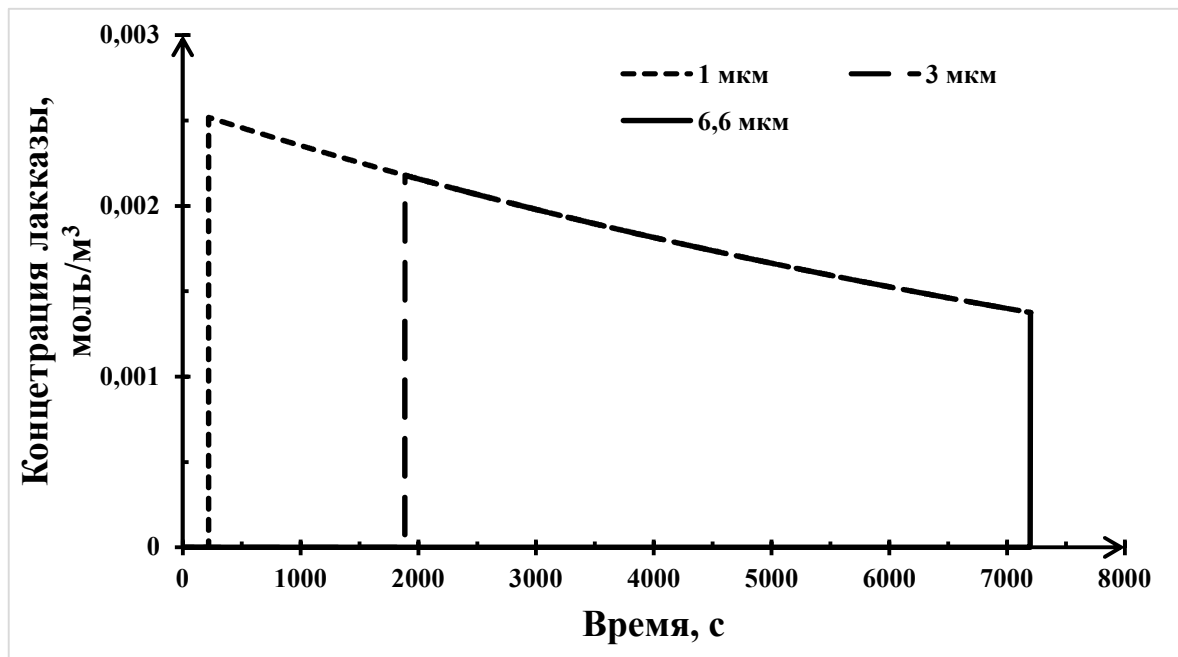
Рисунок 4.4 - Зависимость величины адсорбции лакказы на электроде, содержащем 1 мг/см² УНТ 4, от исходной концентрации раствора фермента. Относительное рассогласование расчетных и экспериментальных значений составило 1%

В результате моделирования были получены зависимости распределения фермента по толщине активного слоя в зависимости от времени протекания адсорбции (рисунок 4.5). Из графика видно, что лакказа адсорбировалась на

толщину 6.6 мкм через 2 часа, распределяясь по всей толщине с концентрацией 0.001375 моль/м³.



а)



б)

Рисунок 4.5 - Распределение концентрации адсорбированной лакказы по толщине углеродного материала для электрода в зависимости от: а) толщины УМ; б) от времени адсорбции

На рисунке 4.6 показано изменение толщины пропитки слоя УМ в зависимости от времени адсорбции.

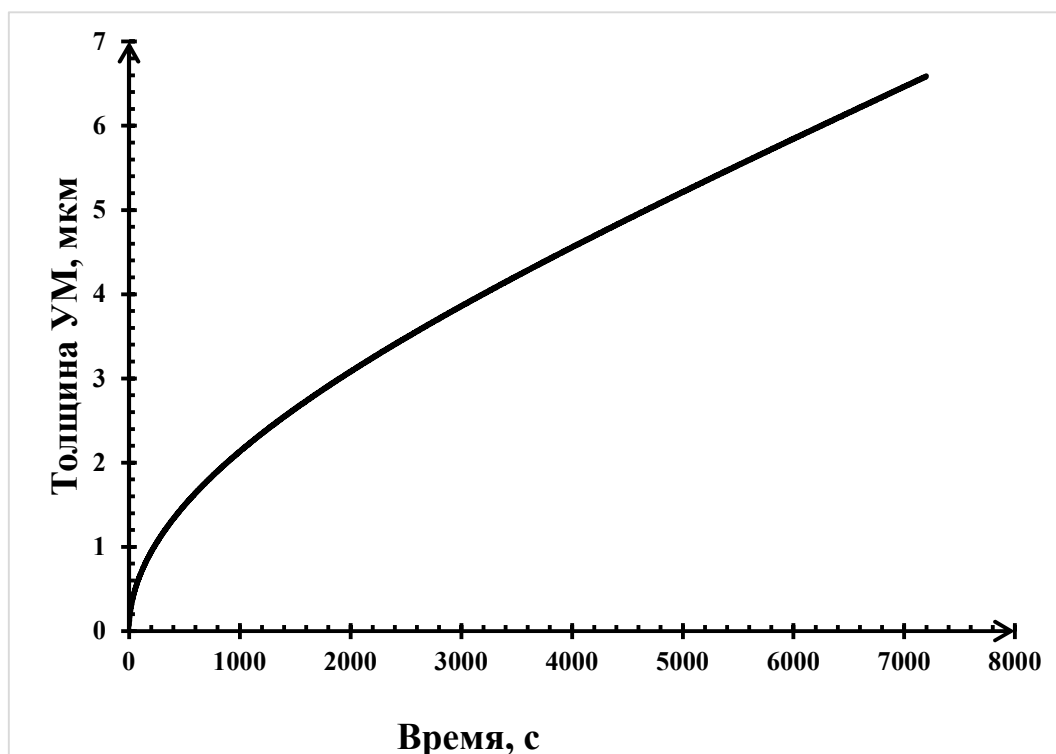


Рисунок 4.6 - Рост толщины пропитки УМ в зависимости от времени адсорбции

4.2. Результаты математического моделирования биоэлектродокаталитического восстановления кислорода лакказой

В качестве начального приближения констант приняты литературные данные. Значения параметров, используемых при расчете представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Параметры расчета по модели биоэлектродокаталитического восстановления кислорода лакказой

№ п/п	Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение	Ссылка
1	Температура	T, К	298	эксп.
2	Начальное распределение фермента по толщине активного слоя	$C_L^0(t = 0, x)$, моль/м ³	$1,375 \cdot 10^{-3}$	расч.
3	Коэффициент диффузии кислорода	D_{O_2} , м ² /с	$17,4 \cdot 10^{-10}$	[103]
4	Коэффициент диффузии протонов	D_{H^+} , м ² /с	$47 \cdot 10^{-10}$	[123]
5	Концентрация кислорода в объеме электролита	$C_{O_2}^{bulk}$, моль/м ³	1,38	[124]

№ п/п	Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение	Ссылка
6	Концентрация протонов в объеме электролита	$C_{H^+}^{bulk}$, моль/м ³	$31,6 \cdot 10^{-3}$	эксп.
7	Константа скорости реакции образования LO ₂	k_1 , м ³ /(моль·с ^γ)	1000	[103] начальное значение
8	Константа скорости реакции распада LO ₂	k_{-1} , 1/с ^γ	646	[103] начальное значение
9	Константа скорости реакции переноса электронов	k_c , м ³ /(моль·с ^γ)	$1,43 \cdot 10^{-13}$	подобр.
10	Проводимость твердой фазы	κ_s , А/(м·В)	0,046	[125] начальное значение
11	Проводимость жидкой фазы	κ_l , А/(м·В)	0,055	[125] начальное значение
12	Объемная доля жидкой фазы в активном слое	ϵ	0,8	[125]
11	Коэффициент переноса заряда	α	0,5	подобр.
12	Число электронов	n	4	[122]
13	Постоянная Фарадея	F , Кл/моль	96485	табл.
14	Универсальная газовая постоянная	R , Дж/(моль·К)	8,314	табл.
15	Напряжение разомкнутой цепи	V_{oc} , В	0.18	эксп.
16	Доля каналов, доступных для протекания электролита	γ	0,94	[126]
17	Приложенный потенциал	$E_a(t)$, В	0,7 – 0,4	эксп.

В результате расчета по математической модели с параметрами, представленными в таблице 4.2, получили зависимость плотности тока от времени биокатализа (рисунок 4.7). Адекватность модели была проверена для других загрузок УМ – на рисунке приведены экспериментальные и расчетные данные для плотности тока, полученные при различных нагрузках УМ. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными.

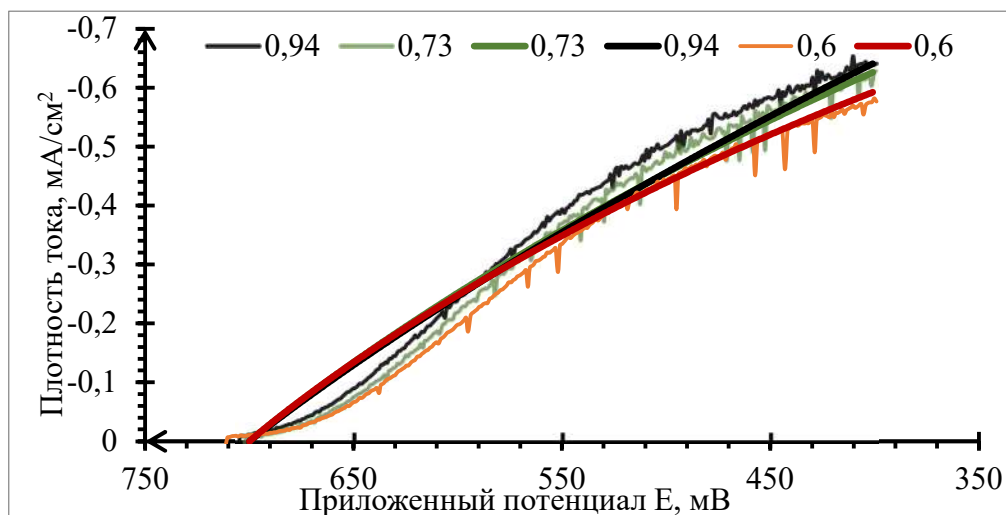


Рисунок 4.7 - Экспериментальные и расчетные зависимости плотности тока от времени протекания биоэлектрокатализа при различных загрузках катализатора на электроде

На рисунке 4.8 показано изменение значения потенциалов твердой и жидкой фаз в активном слое электрода в зависимости от толщины активного слоя.

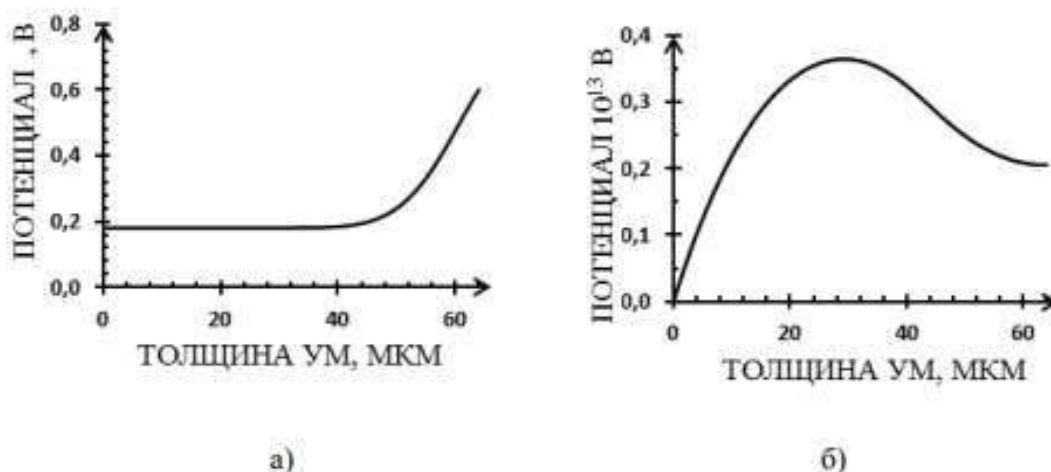


Рисунок 4.8 - Распределение потенциалов по толщине активного слоя: а) твердой фазы ϕ_s ; б) жидкой фазы ϕ_l

В результате моделирования выявлено, что на первых шагах расчета по времени концентрации компонентов меняются значительно, а далее остаются практически без изменений. Такой характер зависимости обусловлен высокими значениями констант скоростей реакций. Рассчитанные распределения концентраций компонентов по толщине активного слоя углеродного материала через 100 с после начала биоэлектрокаталитического процесса изображены на рисунках 4.9, 4.10.

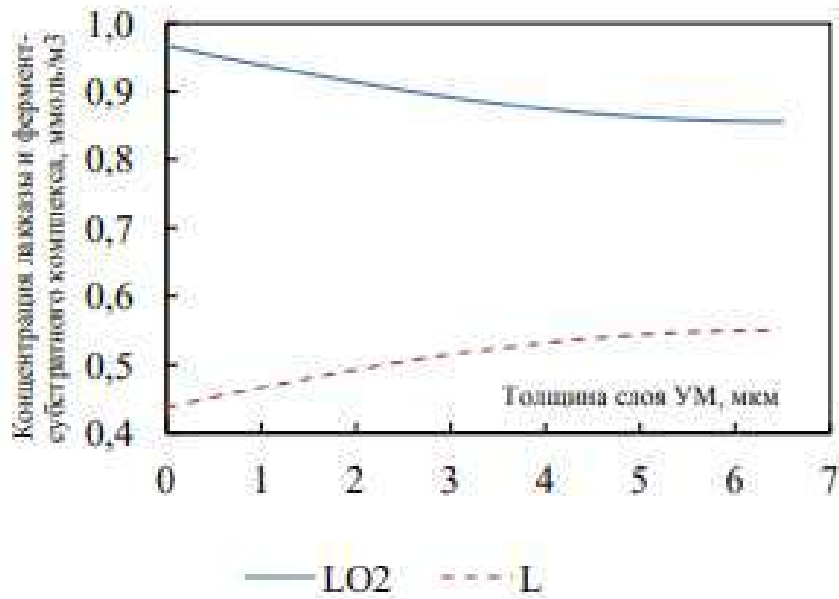


Рисунок 4.9 - Распределение концентрации лакказы и фермент-субстратного комплекса по толщине активного слоя катода через 100 с после начала процесса биоэлектrocатализа

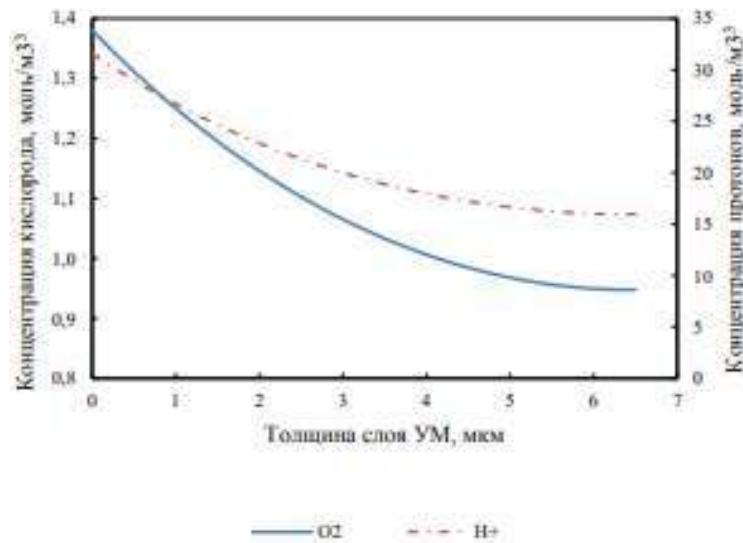


Рисунок 4.10 - Распределение концентрации протонов и кислорода по толщине активного слоя катода через 100 с после начала процесса биоэлектrocатализа

Как видно, концентрации участников реакции плавно меняются по толщине активного слоя. Также на основе расчетных данных была определена оптимальная загрузка углеродного материала в результате расчета методом «золотого сечения», в соответствии с которым для получения наиболее высоких показателей тока необходимо использовать УМ массой 0,92 мг (рисунок 4.11).

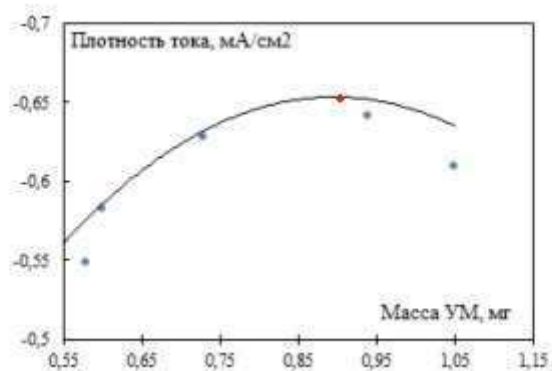


Рисунок 4.11 - Экспериментальные и расчетные зависимости активности электрода от массы УМ

4.3. Результаты математического моделирования процесса электроокисления глюкозы на электроде с катализатором на основе модифицированной золотом сажи

Константы реакций были найдены методом сканирования. Значения параметров, используемых при расчете представлены в таблице 4.3:

Таблица 4. 3 - Значения параметров, используемых при расчетах по модели электроокисления глюкозы

№ п/п	Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение	Ссылка
1	Константа скорости образования комплекса $[Au-G]_{адс}$	$k_{1\gamma}, м^3/(моль \cdot с^\gamma)$	1000	подбор
2	Константа скорости распада комплекса $[Au-G]_{адс}$	$k_{-1\gamma}, 1/с^\gamma$	500	подбор
3	Константа скорости переноса электрона	$k_{a\gamma}, 1/с^\gamma$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	подбор
4	Проводимость твердой фазы	$\kappa_s, А/(м \cdot В)$	0,046	[125] начальное значение
5	Проводимость жидкой фазы	$\kappa_l, А/(м \cdot В)$	0,055	[125] начальное значение
6	Доля каналов, доступных для протекания	γ	0,75	[127]
7	Активная поверхность катализатора	$S_{ac}, м^2/кг_{Au}$	$27,3 \cdot 10^3$	[127]
8	Коэффициент диффузии глюкозы в активном слое	$D_{\gamma G}, м^2/с^\gamma$	$5 \cdot 10^{-10}$	расч.

№ п/п	Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение	Ссылка
9	Коэффициент диффузии протонов в активном слое	$D_{\gamma\gamma}$, $\text{м}^2/\text{с}^\gamma$	$1 \cdot 10^{-9}$	расч.

В результате расчета по математической модели получены данные по зависимости плотности тока от напряжения ячейки. Адекватность модели была проверена для различных концентраций глюкозы в исходном растворе. На рисунке 4.12 приведены экспериментальные (в виде маркеров) и расчетные (в виде сплошных линий) поляризационные кривые при загрузке золота $1.5 \text{ мг}/\text{см}^2$.

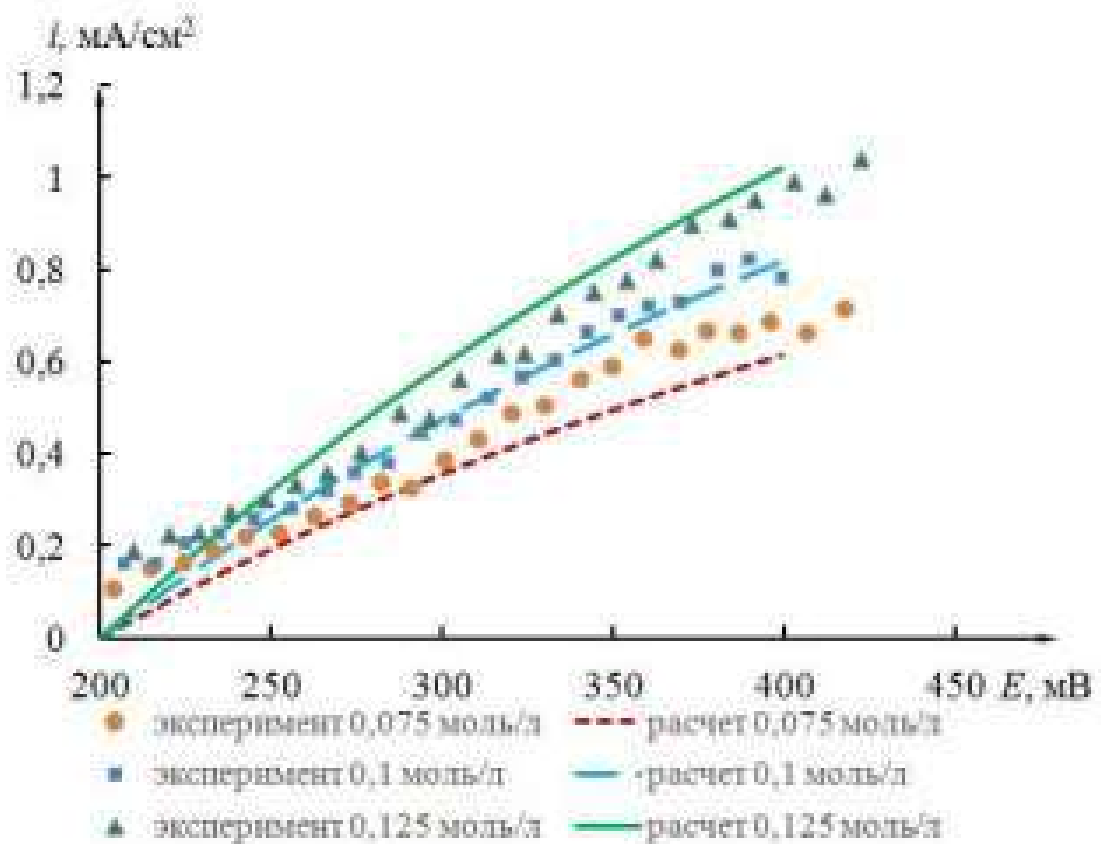


Рисунок 4.12 - Экспериментальные и расчетные поляризационные кривые для различных концентраций глюкозы

Расчеты при загрузке золота 2 мг/см²:

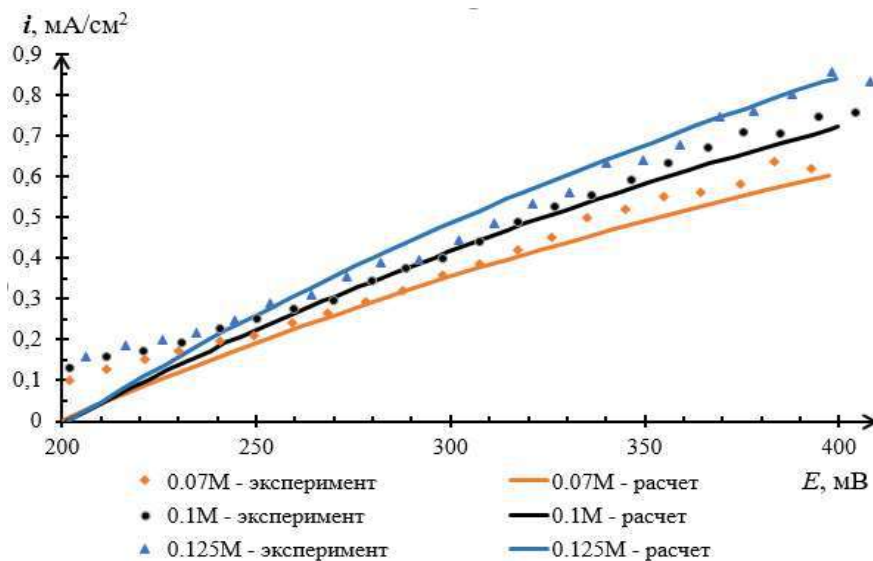


Рисунок 4.13 - Зависимость плотности тока от приложенного потенциала при концентрации 0.07 моль/л, 0.1 моль/л, 0.125 моль/л

Абсолютное рассогласование между экспериментальными и расчетными данными составило 3,4% для концентрации глюкозы в исходном растворе 0,075 моль/л и 3,1% для 0,1 моль/л и 3,5% для 0,125 моль/л.

В результате моделирования получены данные по распределению потенциалов электрон- и ионпроводящих фаз по толщине активного слоя катализатора. Также было рассчитано изменение во времени доли активных центров катализатора, доступных для адсорбции. Предполагалось, что в начальный момент времени доля активных центров равна 1. В течение первых 20 секунд их доля падает до 0.7, однако затем остается постоянной. Получены распределения концентраций компонентов по времени и по толщине активного слоя углеродного материала. На рисунке 4.15 представлены данные для концентраций глюкозы и протонов через 200 секунд после начала процесса электрокатализа.

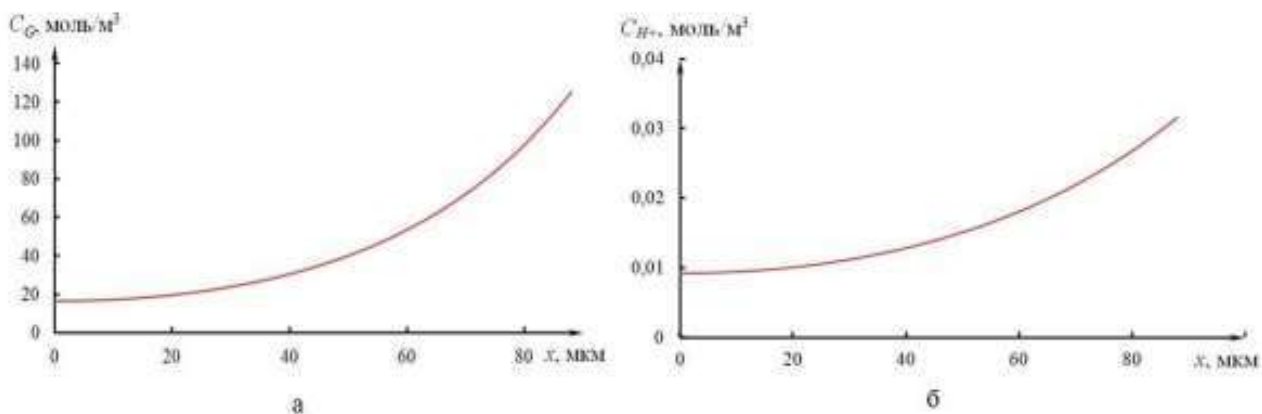


Рисунок 4.14 - Распределение концентрации глюкозы (а) и протонов (б) по толщине активного слоя

На рисунке 4.15 приведено изменение потенциалов по толщине активного слоя:

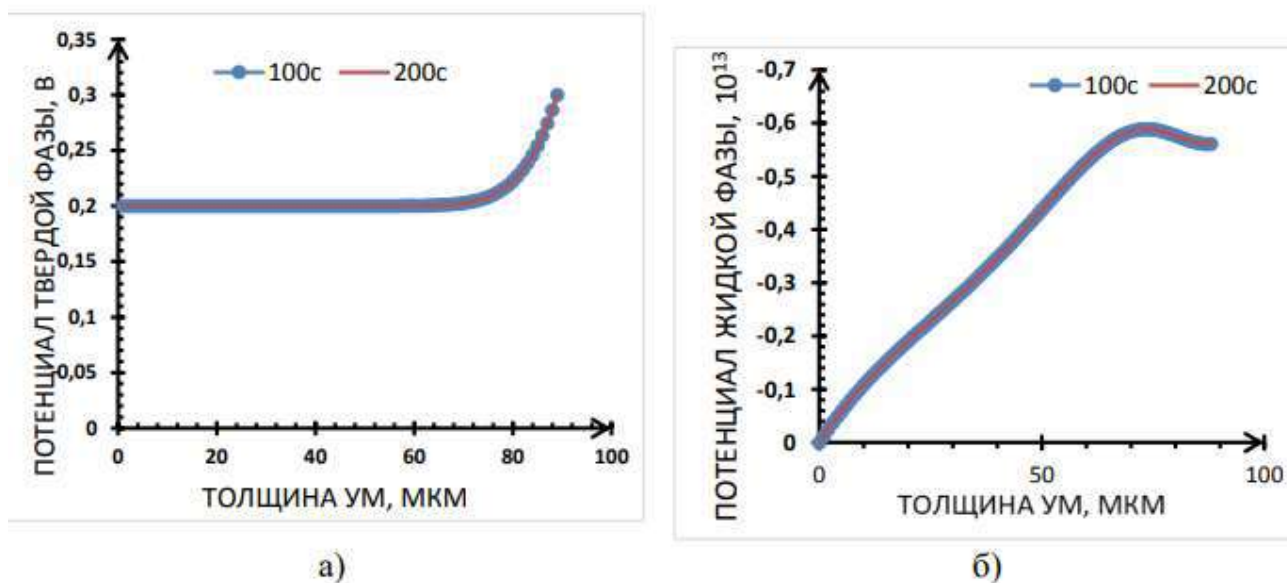


Рисунок 4.15 - Распределение потенциалов по толщине активного слоя: а) твердой фазы; б) жидкой фазы

Получено изменение доли активных центров катализатора, доступных для адсорбции в зависимости от времени. Данные представлены на рисунке 4.16.

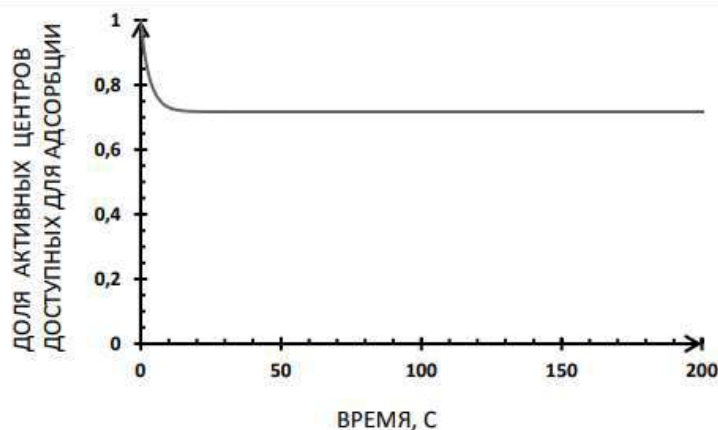


Рисунок 4.16 - Зависимость доли доступных для адсорбции активных центров от времени электрокатализа

Была найдена оптимальная загрузка катализатора на модифицированном золотом аноде при концентрации глюкозы 0,125 моль/л. Загрузка определялась методом золотого сечения и составила 1,637 мг/см² (рисунок 4.17).

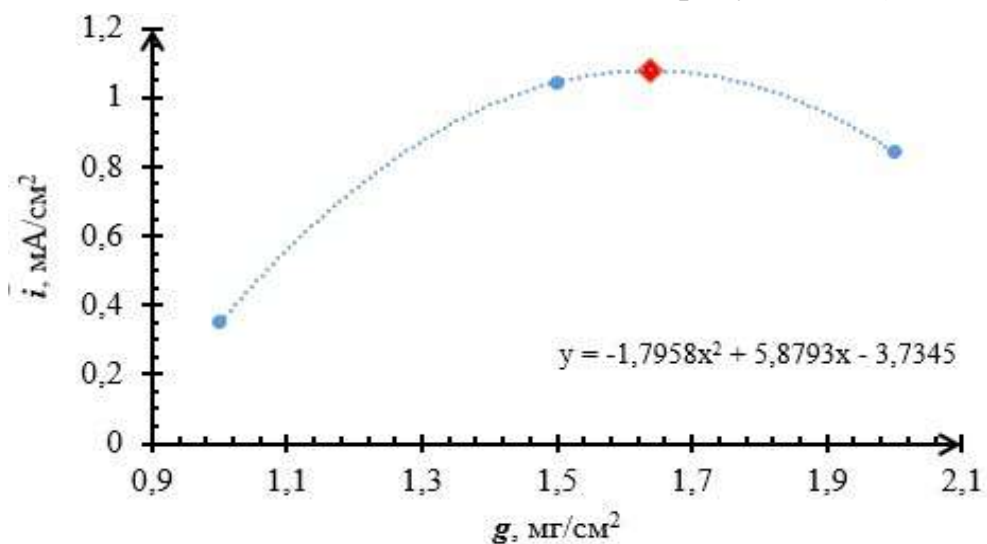


Рисунок 4. 17 – Оптимизация выходных характеристик модифицированного золотом анода для различных загрузок модифицированной золотом сажи

4.4. Выводы по главе 4

Представлены параметры и результаты расчетов по разработанным математическим моделям, проведена оптимизация состава АС электродов.

В результате расчета по математической модели адсорбции лакказы в АС электрода БТЭ для различных углеродных материалов были определены вероятность адсорбции лакказы на УМ ($p=2,955 \cdot 10^{-10}$), коэффициент диффузии лакказы в УМ ($6,59 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$), получены зависимости распределения количества фермента по толщине АС и от концентрации исходного раствора фермента, накопление вещества различными слоями УМ в зависимости от времени адсорбции.

Расчетные данные по адсорбции лакказы на УНТ (количество адсорбированной лакказы) для разного количества углеродного материала (активный слой), впрессованного в подложку соответствуют экспериментальным данным. Адекватность модели проверена для процесса адсорбции лакказы на саже ХС-72R (точность прогноза 98 % по расчету из среднеквадратичного отклонения).

В результате расчета по моделям биоэлектрокаталитического восстановления кислорода лакказой, адсорбированной на УНТ, и электроокисления глюкозы на электроде с 20Au/ХС-72R определены кинетические константы скоростей реакций. Другие параметры моделей были найдены методом сканирования.

Получены профили изменения концентраций кислорода в АС катода и глюкозы в АС анода в зависимости от времени и от толщины АС, на которых показано монотонное уменьшение концентрации участников реакций по мере приближения к токоотводу.

Расчетные данные по значениям плотности тока соответствуют экспериментальным данным. Адекватность моделей была проверена для экспериментальных и расчетных значений активности электродов при различных нагрузках УМ.

Для оптимизации структуры электродов по нагрузке УМ использовали метод золотого сечения, в качестве оптимизируемого функционала использовали

плотность тока. Рассчитанное оптимальное значение загрузки УНТ на катоде составило 0,92 мг, что практически не отличается от экспериментально найденного значения. Оптимальная загрузка катализатора на аноде с катализатором 20Au/XC-72R при концентрации глюкозы 0,125 М составила 1,637 мг/см².

Моделирование электродных процессов, протекающих на микроуровне, позволяет отслеживать влияние различных факторов на их электрохимическую активность в целях изготовления наиболее эффективных систем. Вместе с тем большое количество параметров значительно замедляет расчет, поэтому для эффективного управления БТЭ после определения оптимального состава каталитической системы необходим переход к моделированию на макроуровне, которое также позволит оценить влияние на систему таких параметров как геометрическая площадь электродов, расстояние между ними, скорость питающих потоков и т.п.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ И ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛАБОРАТОРНОГО МАКЕТА БТЭ С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ЛАККАЗЫ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОТОМ САЖИ

5.1. Экспериментальные исследования лабораторного макета ячейки БТЭ

При разработке конструкции лабораторного макета ячейки БТЭ типа глюкоза-кислород исходили из следующих принципов:

1) Отказ от использования дорогостоящих ионообменных мембран типа Nafion, кислотность которых ($\text{pH} \sim 0$) не соответствует pH биологических систем (4.5-8);

2) Разделение электродов без мембраны с помощью электролитной камеры, обеспечивающей возможность свободной циркуляции электролита и максимальную эффективность использования анодного активного слоя;

3) Подача кислорода через катодную камеру, расположенную с тыльной стороны катода, для минимизации проникновения пузырьков газа в электролитную камеру.

Схема конструкции разработанного макета БТЭ представлена на рисунке 5.1.

Трёхмерные модели стяжных плит и электролитной камеры были спроектированы в системе автоматизированного проектирования APM SWR конфигурация CAD Premium Research и распечатаны на 3D-принтере Picaso Designer методом послойного наплавления из акрилонитрилбутадиенстирола. Электролитная камера объемом $\sim 7 \text{ см}^3$ имела специальные выступы для предотвращения деформаций и контакта электродов при сборке ячейки. Токосъемные пластины были вырезаны из терморасширенного графита (TRG), обеспечивающего эффективный токоотвод с тыльной стороны электродов (контакт углерод/углерод). Катод армировали с тыльной стороны двумя дополнительными газодиффузионными слоями (ГДС) с отверстиями для поступления кислорода. Для наилучшей герметизации ячейки и фиксации электродов были применены тефлоновые и силиконовые прокладки, которые обеспечивали сжатие электродов на 15-20% при соединении элементов ячейки стяжными болтами. В центре ячейки

находилась электролитная камера, с двух сторон которой устанавливались электроды без разделительной мембраны.

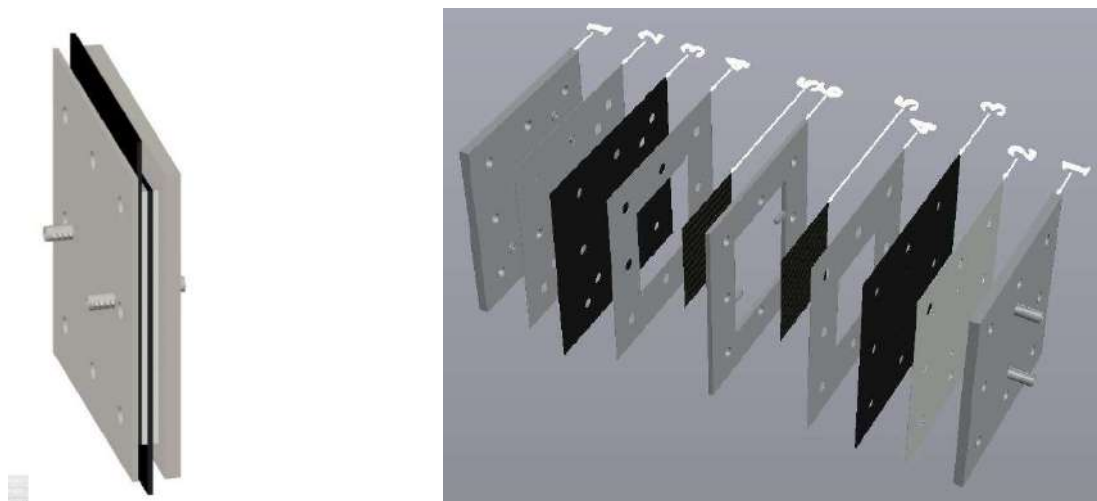


Рисунок 5.1 - Конструкционная схема макета БТЭ: 1 – стяжные пластины; 2 – тефлоновые прокладки; 3 – газодиффузионный слой; 4 – силиконовые прокладки; 5 – электроды; 6 – электролитная камера



Рисунок 5.2 - Лабораторный макет ячейки БТЭ

Собранную ячейку закрепляли на штативе вертикально и заполняли электролитом, закачивая его с помощью насоса в нижний патрубок и выводя в

емкость с последующей рециркуляцией (рисунок 5.2). Емкость устанавливали на одном уровне с электролитной камерой ячейки или выше нее. После прокачки электролита в течение 1-2 мин насос выключали, при этом внутреннее пространство ячейки, а также трубки входа и выхода оставались заполненными раствором. В емкость для рециркуляции мог быть помещен электрод сравнения для оценки потенциалов каждого электрода. Через катодное пространство ячейки при испытаниях пропускали кислород (техн.) с расходом 5 мл/мин.

После подготовки ячейки к работе и установления напряжения разомкнутой цепи (V_{oc}) (в течение ~ 1 ч) измеряли потенциал анода с помощью хлорсеребряного электрода сравнения, помещенного в емкость на выходе из анодного пространства ячейки. Испытания БТЭ проводили путем измерения циклических потенциодинамических вольт-амперных кривых со скоростью 0.3 мВ/с от V_{oc} до $V=0$, а также измерения парциальных кривых для разделения вкладов катодных и анодных процессов в общее напряжение БТЭ. Для получения парциальных кривых измеряли гальваностатические вольтамперные кривые с выдержкой каждой точки 1 мин, регистрируя устанавливающееся напряжение. В процессе измерения гальваностатической кривой записывали смещение потенциала анода относительно хлорсеребряного электрода. По сумме напряжения на ячейке и потенциала анода рассчитывали потенциал катода при каждом значении тока.

Электроды для испытаний ячейки БТЭ (рисунок 5.3) формировали методом напыления суспензий катализатора и иономера Nafion (соотношение иономер/углеродный материал = 0.6) на ГДС 39BC. Загрузка XC-72R+20% Au составляла 0.4 мгAu/см², УНТ – 0.4 мгC/см².



Рисунок 5.3 - Электрод для испытания ячейки БТЭ на основе ГДС

Размеры электрода составляли $5 \times 5 \text{ см}^2$ при площади активной поверхности $4 \times 4 \text{ см}^2$. Наличие полей шириной 5 мм у каждого электрода и применение уплотнительных прокладок позволяли жестко фиксировать электроды на противоположных сторонах электролитной камеры и минимизировать утечку электролита.

5.2. Результаты экспериментальных исследований

Электрохимические характеристики БТЭ без мембраны с электродными катализаторами на основе лакказы и модифицированной золотом сажи в фосфатно-ацетатном буферном растворе представлены на рисунке 5.5.

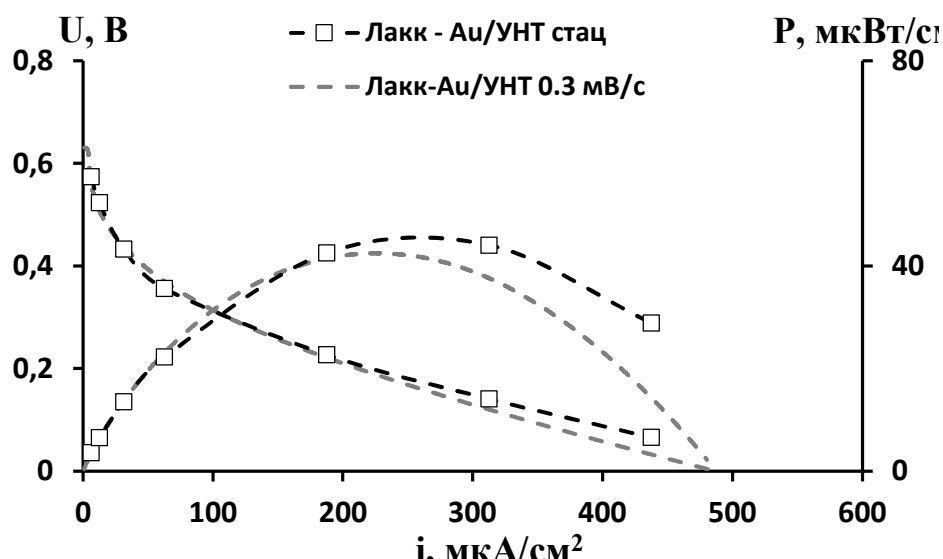
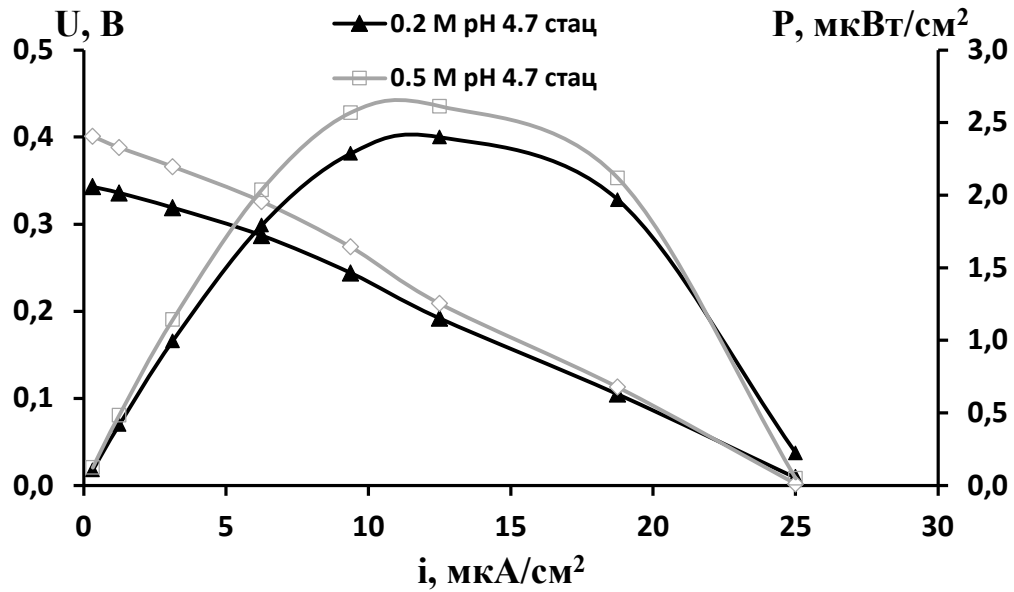


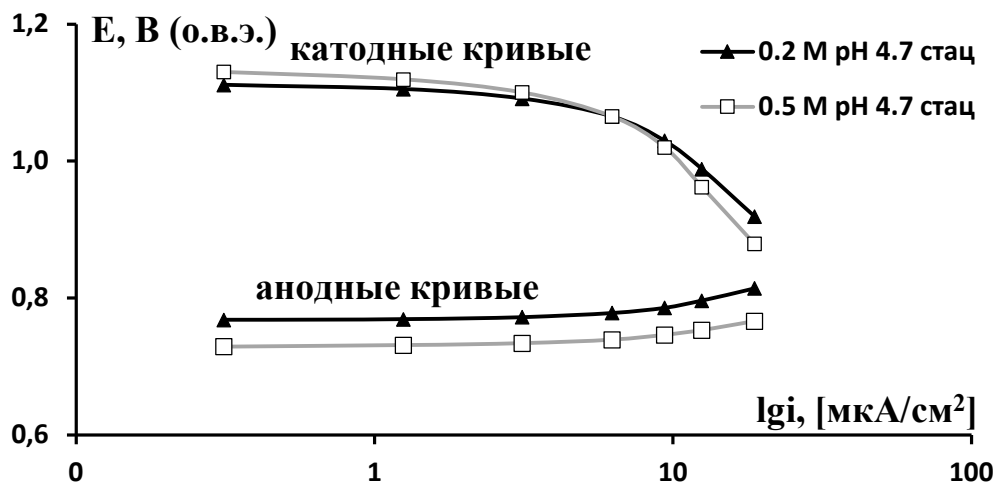
Рисунок 5.4 - Вольтамперные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока БТЭ в фосфатно-ацетатном буферном растворе (pH 8), содержащем 0.5 М глюкозы. Кривые измерены в стационарном режиме (гальваностат, выдержка каждой точки 1 мин с регистрацией установившегося напряжения) и в квазистационарном режиме при скорости развертки напряжения 0.3 мВ/с

Можно предположить, что в режиме постоянного тока достигается более эффективное использование анодного активного слоя за счет увеличения количества молекул глюкозы, вступивших в реакцию. В случае катода на основе лакказы зависимость характеристик БТЭ от режима измерений проявляется в меньшей степени, что может быть связано с лимитированием генерации тока

преимущественно катодным процессом. Последнему предположению соответствуют данные, представленные на рисунок 5.6.



а)



б)

Рисунок 5.5 - Электрохимические характеристики БТЭ с катодом на основе лакказы и анодом на основе модифицированной золотом сажи (XC-72R+20% Au): а) Стационарные вольт-амперные кривые и зависимости плотности мощности от плотности тока, б) Парциальные катодная и анодная кривые фосфатно-ацетатный буферный раствор (pH 4.7), содержащий 0.2 и 0.5 М ГЛЮКОЗЫ

Как видно, перенапряжение реакции электровосстановления кислорода на катоде с иммобилизованной лакказой при измерении стационарной кривой составляет около 400 мВ против 80 мВ для анода на основе XC-72R+20% Au. Это

обуславливает малое влияние увеличения концентрации глюкозы на суммарную вольтамперную кривую (рисунок 5.5 (а)), несмотря на значительное (более одного порядка) возрастание скорости анодного процесса (рисунок 5.5 (б)). С другой стороны, отсутствие заметного влияния концентрации глюкозы на скорость катодного процесса свидетельствует о высокой толерантности лакказы к используемому топливу.

Сравнение стационарных кривых БТЭ лакказа (катод) - ХС-72R+20% Au (анод), приведенных на рисунках 5.5 и 5.6 (а), позволяет оценить влияние рН на характеристики БТЭ. Как видно, переход от рН 4.7 к рН 8 увеличивает максимальную плотность мощности БТЭ более чем на порядок. На основании парциальных кривых (рисунок 5.7) можно сделать вывод, что определяющий вклад в это увеличение вносит анодный процесс, поскольку характеристики ферментного катода снижаются с ростом рН.

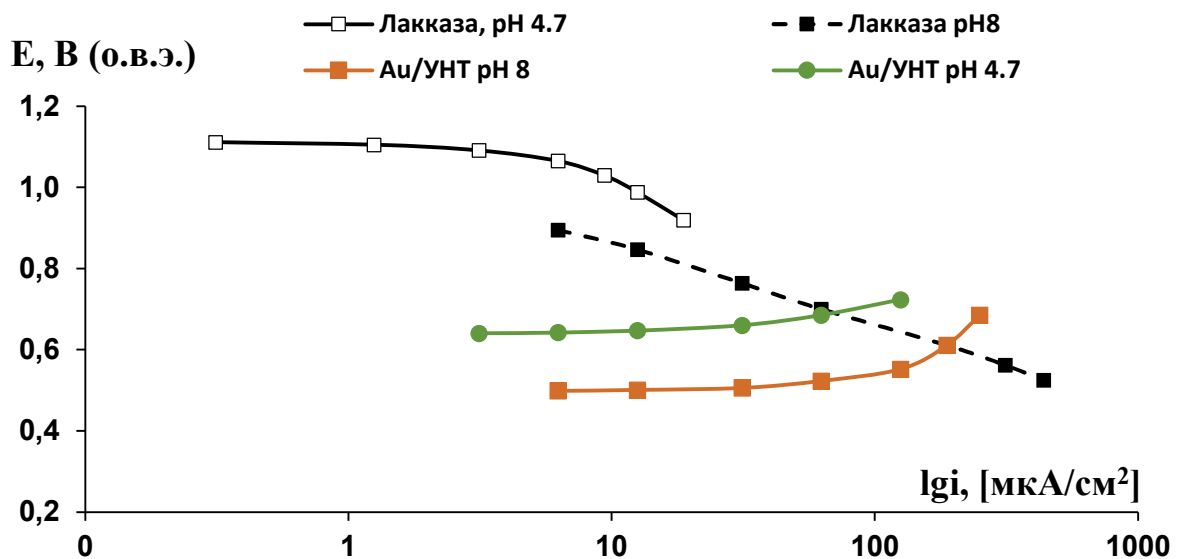


Рисунок 5.6 - Стационарные парциальные кривые катода на основе и лакказы и анода Au/УНТ, измеренные при концентрации глюкозы 0.2 М в фосфатно-ацетатном буферном растворе при рН 4.7 и 8

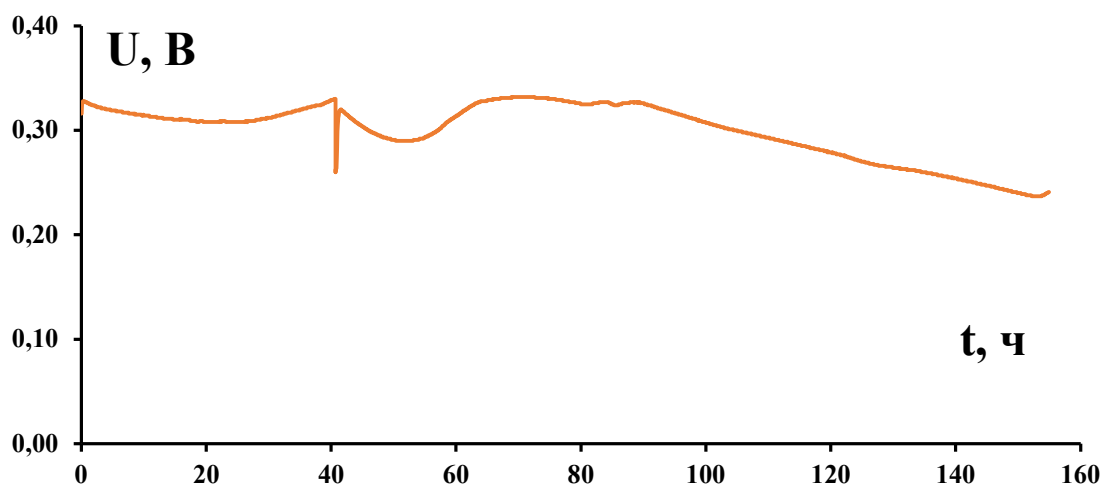


Рисунок 5.7 - Транзиент напряжения ТЭ Лакказы-Аu/УНТ, измеренный при постоянной плотности тока 1 мкА/см^2 . 0.2 М глюкозы, рН 4,7

Для оценки практической значимости работы были проведены длительные испытания БТЭ в гальваностатическом режиме (рисунок 5.7). Как видно, стабильное функционирование БТЭ с ферментом возможно только при использовании крайне малых плотностей тока (1 мкА/см^2), при этом в ходе испытаний в течение более 150 ч напряжение БТЭ с катодом на основе лакказы и анодом на основе модифицированной золотом сажи упало с 0.32 до 0.23 В.

5.3. Математическая модель процессов БТЭ с электродами на основе лакказы и модифицированной золотом сажи

Моделирование электродных процессов, протекающих на микроуровне, позволяет отслеживать влияние различных факторов на их электрохимическую активность в целях изготовления наиболее эффективных систем. Вместе с тем большое количество параметров значительно замедляет расчет, поэтому для эффективного управления БТЭ после определения оптимального состава каталитической системы необходим переход к моделированию на макроуровне, которое также позволит оценить влияние на систему таких параметров как геометрическая площадь электродов, расстояние между ними, скорость питающих потоков и т.п.

В рассматриваемом БТЭ топливо (глюкоза) окисляется на аноде, активный слой которого образует сажа, модифицированная золотыми наночастицами. В

качестве окислителя используют кислород, восстанавливающийся в активном слое катода, образованного адсорбированной на нанотрубках лакказой.

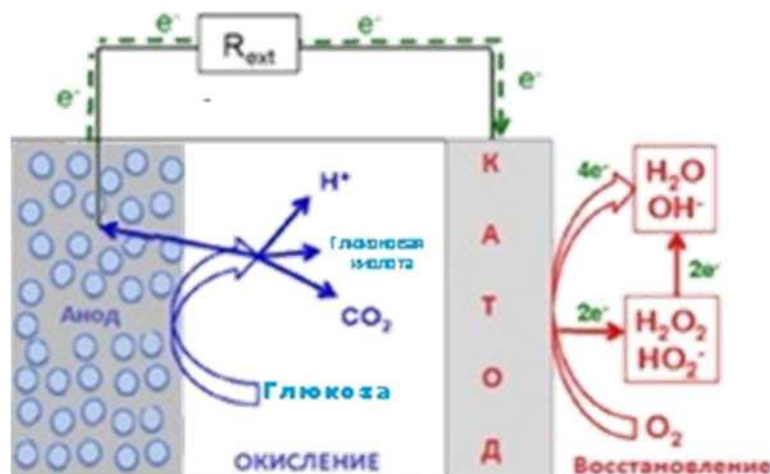
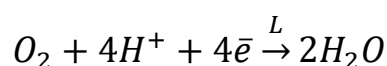


Рисунок 5.8 - Схематическое изображение конструкции БТЭ

Расчетные области математического моделирования процессов, протекающих в исследуемом БТЭ, представлены на рисунке 5.9. В настоящем исследовании рассматривали 3 области протекания процессов: активный слой анода ($0 < x < L_1$), объем электролита ($L_1 < x < L_2$), активный слой катода ($L_2 < x < L_3$).

Математическое моделирование процессов, протекающих в БТЭ, было основано на модели идеального смешения с учетом электрохимических реакций без учета процессов, протекающих в активных слоях электродов.



Математическая модель была разработана с учетом биоэлектрохимической кинетики, материального баланса и баланса заряда внутри БТЭ. В ходе моделирования исследовали влияние различных параметров на выходные характеристики устройства – перенапряжение, концентрация субстрата, плотность мощности.

При разработке математической модели, предполагали, что величина перенапряжения равна величине поляризации. Скорости электрохимических реакций определяли с использованием формулы Баттлера-Вольмера и модели Моно для анодной и катодной реакций соответственно:

$$\begin{aligned}
 r_a &= k_a \exp\left(\frac{\alpha F n_a}{RT} \eta_a\right) \frac{C_G}{K_G + C_G} \\
 r_c &= k_c \exp\left(\frac{(\beta - 1) F n_c}{RT} \eta_c\right) \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} C_L
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

где C_j – концентрация соответствующих компонентов в объеме электролита, моль м^{-3} ; C_L – поверхностная концентрация лакказы, моль/ м^3 ; n_j – количество электронов, участвующих в электродной реакции; η_j – локальное перенапряжение, В; k_j – константа скорости электродной реакции, м с^{-1} ; α – коэффициент переноса заряда; F – постоянная Фарадея, Кл моль $^{-1}$; R – газовая постоянная, Дж моль $^{-1}$ К; T – температура функционирования ячейки, К; K_{O_2} – константа, численно равная концентрации кислорода, при которой скорость реакции равна половине максимальной.

Изменение концентрации участников электрохимических реакций во времени:

$$\begin{aligned}
 V_{lq} \frac{dC_G}{dt} &= Q_G (C_G^0 - C_{O_2}) - A_a r_a \\
 V_{lq} \frac{dC_{O_2}}{dt} &= Q_{O_2} (C_{O_2}^0 - C_{O_2}) - A_c r_c \\
 V_{lq} \frac{dC_{H^+}}{dt} &= 2A_a r_a - 4A_c r_c \\
 V_{lq} \frac{dC_{GK}}{dt} &= A_a r_a
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

где V_{lq} – объем электролитной камеры, м^3 ; Q_{O_2} , Q_G – скорость питающего потока кислорода или глюкозы, $\text{м}^3 \text{ с}^{-1}$; A – геометрическая поверхность электродов, м^2 .

Баланс заряда анода и катода:

$$\begin{aligned}
 C_a \frac{d\eta_a}{dt} &= i_{cell} - 2F r_a \\
 C_c \frac{d\eta_c}{dt} &= -i_{cell} + 4F r_c
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

где i_{cell} – плотность тока ячейки, а м^{-2} ; C_a and C_c – емкость катода и анода, Кл В $^{-1}$.

Напряжение ячейки:

$$U_{cell} = U^0 - \eta_a + \eta_c - \frac{d_{cell}}{k_{lq}} i_{cell}
 \tag{5.4}$$

где U_0 – напряжение разомкнутой цепи, В; d_{cell} – расстояние между электродами, м; k_{lq} – электропроводность раствора, Ом $^{-1}$ м $^{-1}$.

Уравнения (5.2) – обыкновенные дифференциальное уравнение первого порядка, решали неявным методом Эйлера.

$$r_a^{n+1} = k_a \exp\left(\frac{\alpha F n_a}{RT} \eta_a^n\right) \frac{C_G^{n+1}}{K_G + C_G^n}$$

$$r_c^{n+1} = k_c \exp\left(\frac{(\beta - 1) F n_c}{RT} \eta_c^n\right) \frac{C_{O_2}^{n+1}}{K_{O_2} + C_{O_2}^n} C_L$$

$$V_{lq} \frac{C_G^{n+1} - C_G^n}{\Delta t} = Q_G (C_G^0 - C_{O_2}^n) - A_a k_a \exp\left(\frac{\alpha F n_a}{RT} \eta_a^n\right) \frac{C_G^{n+1}}{K_G + C_G^n}$$

$$V_{lq} \frac{C_{O_2}^{n+1} - C_{O_2}^n}{\Delta t} = Q_{O_2} (C_{O_2}^0 - C_{O_2}^{n+1}) - A_c k_c \exp\left(\frac{(\beta - 1) F n_c}{RT} \eta_c^n\right) \frac{C_{O_2}^{n+1}}{K_{O_2} + C_{O_2}^n} C_L$$

$$V_{lq} \frac{C_{H^+}^{n+1} - C_{H^+}^n}{\Delta t} = 2A_a k_a \exp\left(\frac{\alpha F n_a}{RT} \eta_a^n\right) \frac{C_G^{n+1}}{K_G + C_G^n} -$$

$$-4A_c k_c \exp\left(\frac{(\beta - 1) F n_c}{RT} \eta_c^n\right) \frac{C_{O_2}^{n+1}}{K_{O_2} + C_{O_2}^n} C_L$$

$$V_{lq} \frac{C_{GK}^{n+1} - C_{GK}^n}{\Delta t} = A_a r_a k_a \exp\left(\frac{\alpha F n_a}{RT} \eta_a^n\right) \frac{C_G^{n+1}}{K_G + C_G^n}$$

$$C_a \frac{\eta_a^{n+1} - \eta_a^n}{\Delta t} = i_{cell} - 2F k_a \exp\left(\frac{\alpha F n_a}{RT} \eta_a^n\right) \frac{C_G^{n+1}}{K_G + C_G^n}$$

$$C_c \frac{\eta_c^{n+1} - \eta_c^n}{\Delta t} = -i_{cell} + 4F k_c \exp\left(\frac{(\beta - 1) F n_c}{RT} \eta_c^n\right) \frac{C_{O_2}^{n+1}}{K_{O_2} + C_{O_2}^n} C_L$$

5.4. Результаты математического моделирования

Расчеты проводились для двух концентраций глюкозы 0.2 и 0.5М. Систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали численными методами. Условия функционирования, экспериментальные и расчетные параметры приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Параметры расчета по математической модели БТЭ

Параметр	Описание	Значение
F, Кл/моль	Постоянная Фарадея	96485.4
R, Дж / моль К	Газовая постоянная	8.3144

Параметр	Описание	Значение
T, К	Температура	303
D_{cell} , м	Расстояние между анодом и катодом в ячейке	$5 \cdot 10^{-3}$
C_a , Ф/м ²	Емкость анода [128]	400
C_c , Ф/м ²	Емкость катода [128]	500
V_{liq} , м ³	Объем электролитной камеры	$7 \cdot 10^{-6}$
Q_{O_2} , м ³ /с	Скорость подачи кислорода	$13.89 \cdot 10^{-8}$
Q_G , м ³ /с	Скорость подачи глюкозы	0
$C_{O_2}^0$, моль/м ³	Концентрация кислорода в питающем потоке	0.2575
C_G^0 , моль/м ³	Концентрация глюкозы в питающем потоке	0
C_L , моль/м ³ АС	Концентрация лакказы в активном слое	$0.468 \cdot 10^{-3}$
A_c , м ²	Площадь катода	$16 \cdot 10^{-4}$
A_a , м ²	Площадь анода	$16 \cdot 10^{-4}$
U^0 , В	Напряжение разомкнутой цепи: 200 моль/м ³ раствора глюкозы 500 моль/м ³ раствора глюкозы	0.344 0.4
K_{O_2} , моль/м ³	Константа, численно равная концентрации кислорода, при которой скорость реакции равна половине максимальной [128]	0.004
$C_{O_2}(t=0)$, моль/м ³	Начальная концентрация кислорода	0.2575
$C_G(t=0)$, моль/м ³	Начальная концентрация глюкозы	100 – 1500
$C_{H^+}(t=0)$, моль/м ³	Начальная концентрация протонов в электролите (из рН)	0.02

В таблице 5.2 приведены параметры, которые были подобраны для соответствия расчетных данных экспериментальным.

Таблица 5. 2 - Параметры, подобранные для расчета по математической модели БТЭ

Параметр	Описание	Значение
k_c , м/(с м ³ АС моль)	Постоянная скорости прямой катодной реакции	$1 \cdot 10^{-5}$
k_a , м/с	Постоянная скорости прямой анодной реакции	$1 \cdot 10^{-8}$
α , безразмерная	Постоянная переноса на аноде	0.6
β , безразмерная	Постоянная переноса на катоде	0.2
k^{lq} , 1/ Ом м	Электропроводимость электролита: 200 моль/м ³ раствора глюкозы 500 моль/м ³ раствора глюкозы	0.004 0.0032

На рисунке 5.9 приведены результаты сравнения экспериментальных и расчетных вольтамперных кривых для двух концентраций глюкозы – 0.2 М и 0.5 М. Как видно, расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными.

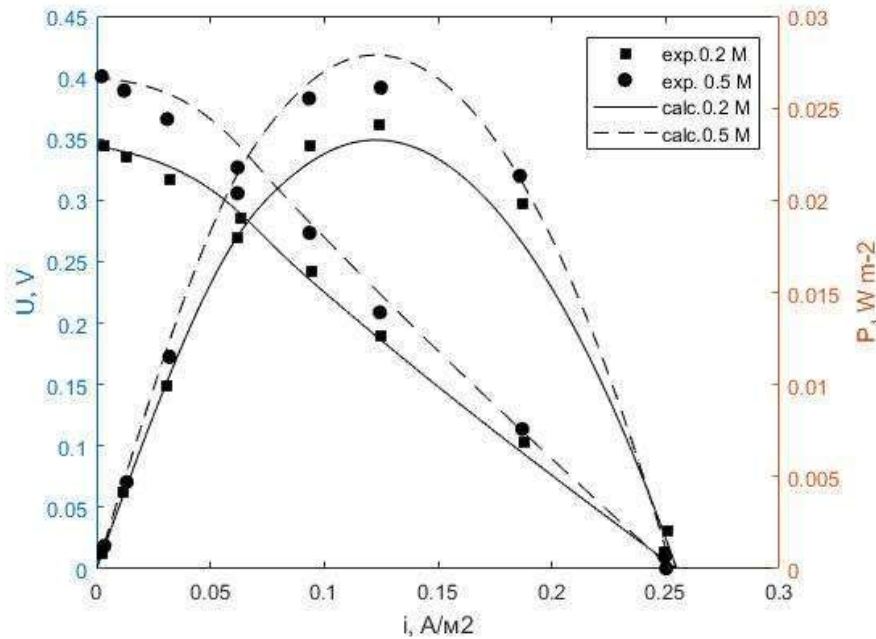


Рисунок 5.9 - Экспериментальные и полученные в результате расчета по математической модели БТЭ с катализаторами на основе лакказы и модифицированной золотом сажи в фосфатно-ацетатном буферном растворе (рН 4.7) и 0.2 М и 0.5 М концентрации глюкозы

Относительное рассогласование расчетных и экспериментальных значений составило 2% для 0.2 М раствора глюкозы и 6% для 0.5 М.

Также были получены зависимости концентрации участников реакций, перенапряжения электродов, скоростей электродных реакций от плотности тока и др.

На рисунке 5.10 представлена зависимость изменений концентраций глюкозы и кислорода от величины тока в ходе потенциодинамического эксперимента. Следует отметить, что время потенциодинамического эксперимента было недостаточным для того, чтобы судить о характере изменений концентраций его участников. Однако очевидной является тенденция к уменьшению концентрации топлива (глюкозы) в ходе реакции окисления. Профиль концентрации кислорода показывает слабое падение в ходе кислородной реакции, но оно не является значительным для системы.

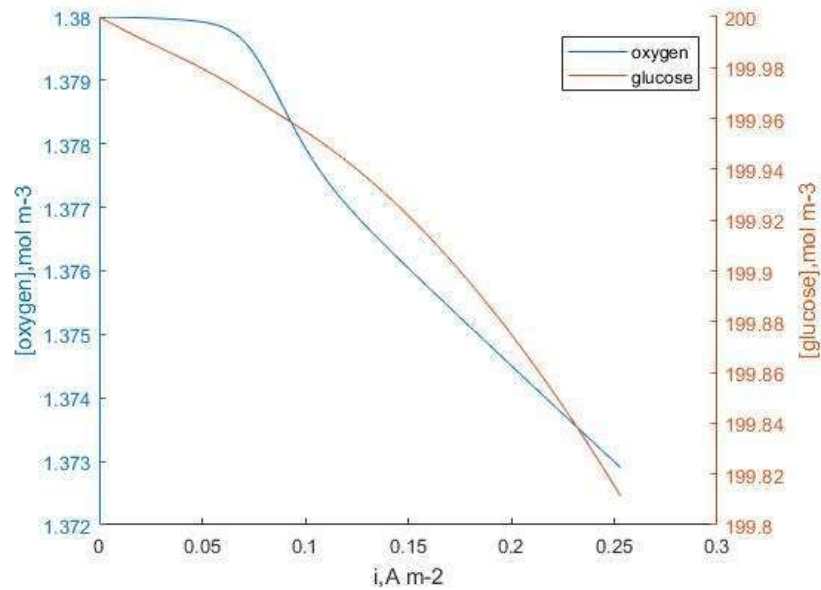


Рисунок 5.10 - Изменение концентрации кислорода и глюкозы в электролите в зависимости от величины тока для 0.2 М раствора глюкозы

В то время как уменьшается концентрация глюкозы, возрастает концентрация глюконовой кислоты, зависимость от величины тока представлена на рисунке 5.11, что обусловлено большим вкладом величины тока в скорость реакции, что приводит к ускорению потребления глюкозы на аноде и высвобождению глюконовой кислоты.

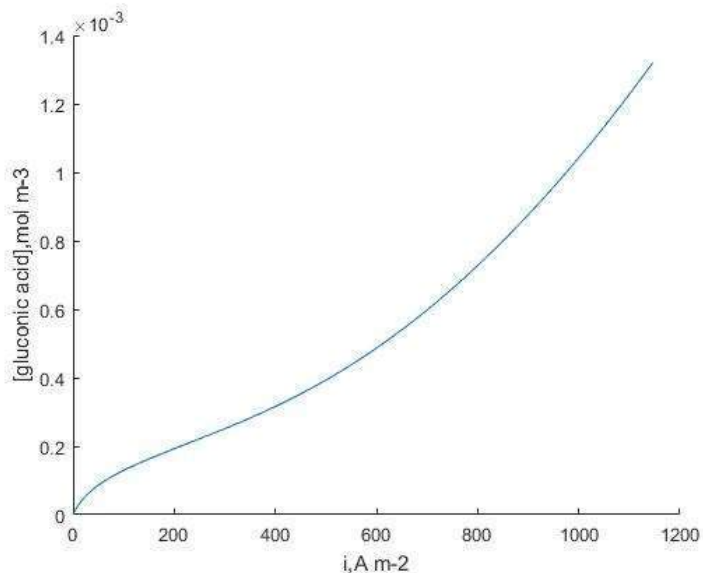


Рисунок 5.11 - Изменение концентрации глюконовой кислоты в электролите в зависимости от величины тока для 0.2 М концентрации глюкозы

На рисунке 5.12 представлено изменение pH и концентрации протонов в растворе электролита в ходе потенцио-динамического эксперимента. Как видно,

pH раствора плавно уменьшается (с 4.7 до 4.1) в результате высвобождения протонов в ходе анодной реакции. При плотности тока 0.1 A/m^2 высвобождение протонов замедляется в связи с выравниванием потребления протонов в катодной реакции. Следует отметить, что математическая модель не учитывала характеристики буферного раствора.

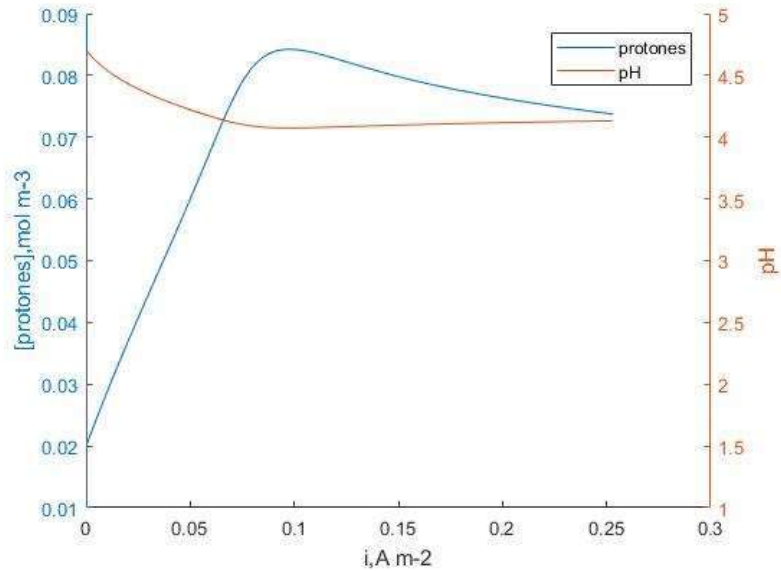


Рисунок 5.12 - Изменение концентрации протонов в электролите в зависимости от величины тока для 0.2 М концентрации глюкозы

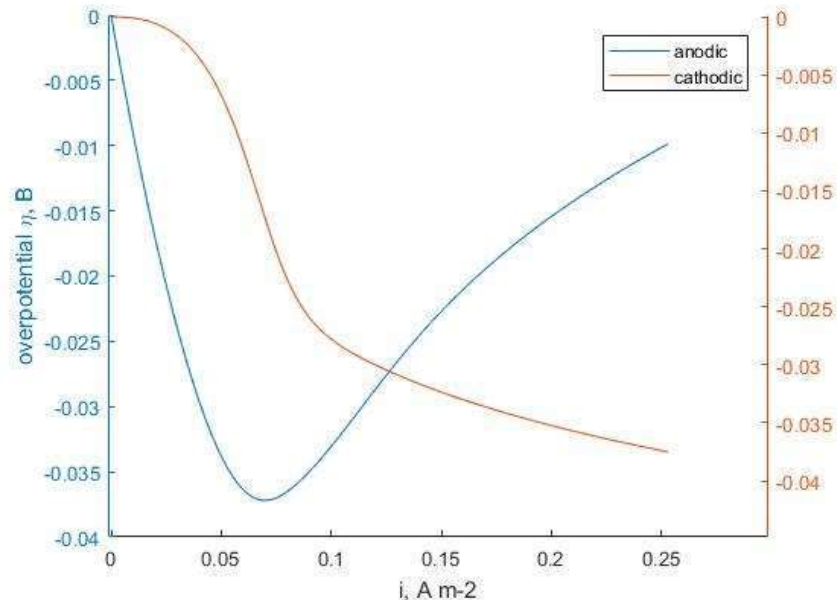


Рисунок 5.13 - Изменение значений перенапряжения на аноде и катоде в зависимости от величины тока

Было установлено, что при увеличении плотности тока локальное перенапряжение анода возрастает при уменьшении перенапряжения на катоде. Данные результаты коррелируют с уменьшением напряжения ячейки.

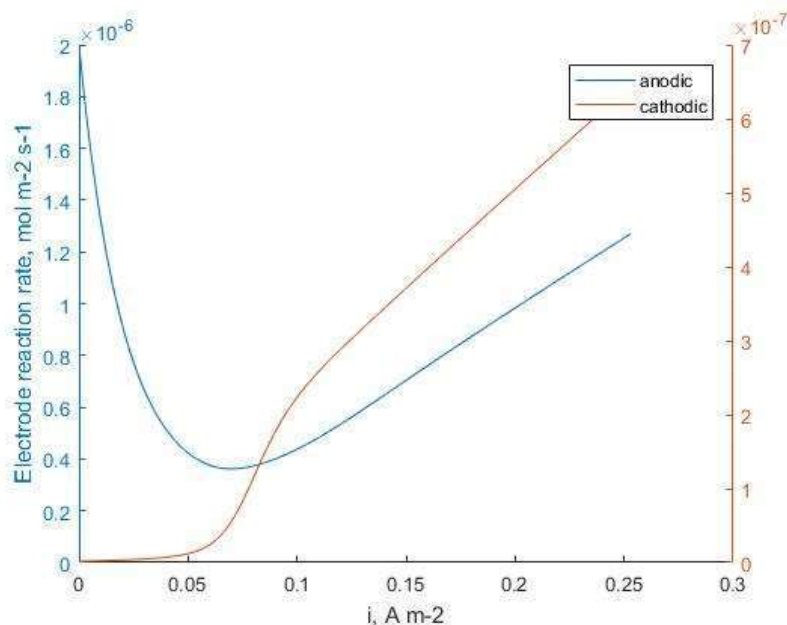


Рисунок 5.14 - Изменений величин анодной и катодной скоростей реакций в зависимости от величины тока

Профили анодных и катодных реакций представлены на рисунке 5.14. скорость катодной реакции значительно ниже анодной, в этой связи катодный процесс является лимитирующим.

Определение неизвестных параметров математической модели (электропроводности раствора электролита и напряжение разомкнутой цепи для каждой из концентраций глюкозы) проводили на основе логарифмической зависимости известных данных для концентраций глюкозы 0.2 М и 0.5 М. Были установлены следующие зависимости:

$$k_{lq} = -9 \cdot 10^{-4} \cdot \ln(C_G^0) + 0.0088 \quad (5.5)$$

$$U^0 = 0.0611 \cdot \ln(C_G^0) + 0.0202 \quad (5.6)$$

На рисунке 5.16 представлено влияние концентрации глюкозы на плотность мощности ячейки. Возрастание концентрации глюкозы способствует увеличению плотности мощности ячейки БТЭ. Поскольку концентрация топлива является существенным параметром выходных характеристик БТЭ, была проведена серия

расчетов для различных концентраций глюкозы в диапазоне от 0.1 до 1.5 М с целью оптимизации содержания глюкозы в растворе электролита.

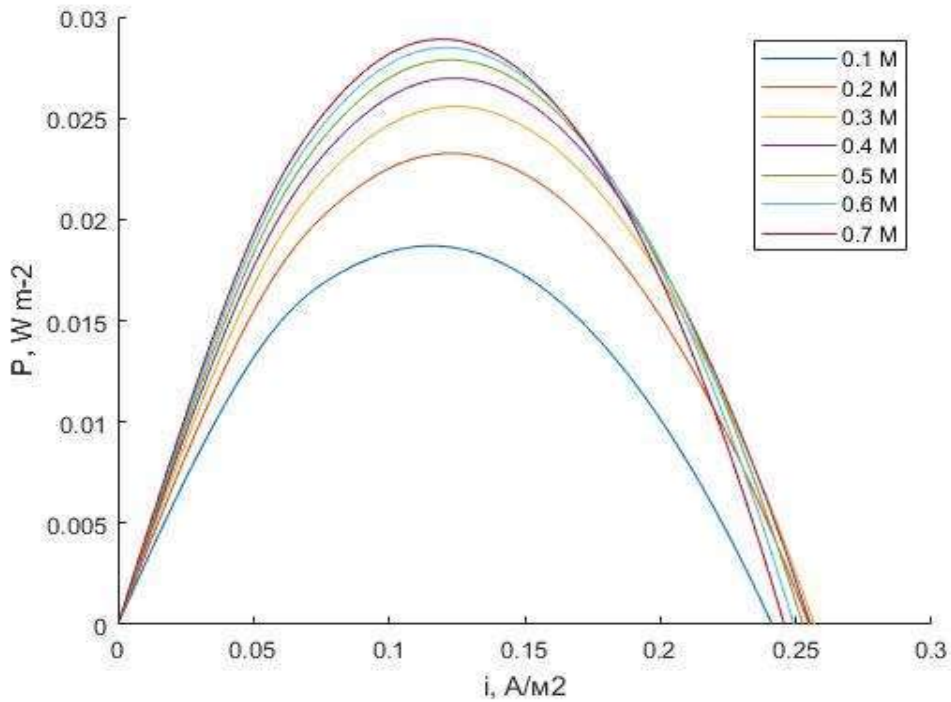


Рисунок 5.16 - Расчетные значения плотности мощности для различных концентраций исходного раствора глюкозы

Оптимизация проводилась по методу наименьших квадратов и было показано, что оптимальной концентрацией, которая обеспечивает максимальную плотность мощности при максимальном значении плотности тока является 0.546 М.

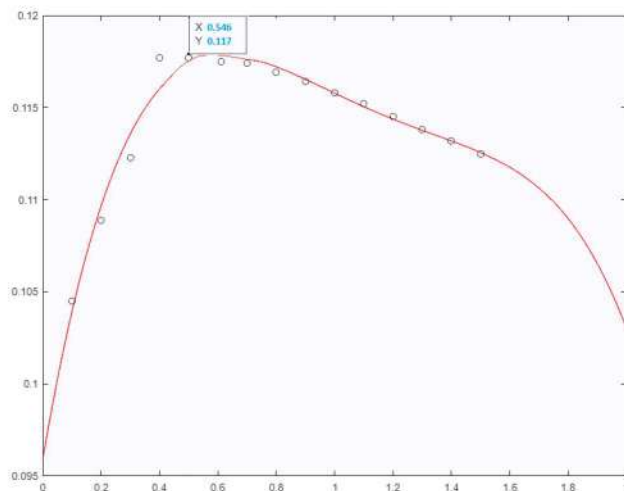


Рисунок 5.17 – Оптимизация выходных характеристик БТЭ для различного количества глюкозы в растворе электролита

5.5. Выводы по главе 5

Показан разработанный лабораторный макет БТЭ, который был изготовлен с использованием технологии 3D-печати - концевые пластины с электролитной камерой распечатаны на 3D принтере методом послойного наплавления.

Установлено, что концентрация глюкозы в диапазоне 0.2 М до 0.5 М не оказывает влияния на электрохимическую активность иммобилизованной лакказы. Значительное снижение скорости восстановления кислорода наблюдается при переходе от электролита с рН 4.7 к рН 8. Однако при использовании на аноде системы 20Au/XC-72R максимальная плотность мощности БТЭ с электродами катод (лакказа + УНТ) и анод (20Au/XC-72R) при этом увеличивается от 2.6 мкВт/см² (рН 4.7) до 44 мкВт/см² (рН 8) благодаря возрастанию активности анода.

Разработана математическая модель протекающих в БТЭ процессов, основанная на модели идеального смешения с учетом электрохимических реакций без учета процессов, протекающих в активных слоях электродов. Математическая модель была разработана с учетом биоэлектрохимической кинетики, материального баланса и баланса заряда внутри БТЭ. В ходе моделирования исследовали влияние различных параметров на выходные характеристики устройства – перенапряжение, концентрация субстрата, плотность мощности. Относительное рассогласование расчетных и экспериментальных значений составило 2% для 0.2 М раствора глюкозы и 6% для 0.5 М

Для оптимизации режимов работы ячейки БТЭ были проведены расчеты при различных значениях концентрации глюкозы. С увеличением концентрации глюкозы возрастала мощность БТЭ. Была проведена серия вычислений в диапазоне концентрации глюкозы 0.1-1.5 М. Оптимизация проводилась по методу наименьших квадратов и было показано, что оптимальной концентрацией глюкозы, которая обеспечивает максимальную плотность мощности при максимальном значении плотности тока и составляет 0.546 М.

Также были получены зависимости концентрации участников реакций, скоростей электродных реакций от плотности тока и др., на которых показано, что концентрация участников реакций с увеличением плотности тока падает, а скорости соответствующих электродных реакций – возрастают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Разработаны и исследованы материалы для электродов БТЭ глюкоза – кислород и получены экспериментальные данные, характеризующие работу БТЭ при использовании катодной системы с катализатором на основе лакказы в реакции электровосстановления кислорода и анодной системы с катализатором на основе модифицированной золотом сажи в реакции электроокисления глюкозы.

2) Разработаны математические модели самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на УМ различной природы; процессов электровосстановления кислорода на катоде на основе лакказы и электроокисления глюкозы на аноде с катализатором на основе модифицированной золотом сажи.

3) Показано влияние различных факторов на электрохимическую активность каталитических систем – влияние природы носителя на величину адсорбции лакказы в ориентации, благоприятной для проведения прямого биоэлектрокатализа; влияние природы углеродного материала и электролита на электрохимические характеристики электрода на основе лакказы; количества активных центров на электрохимические характеристики электрода с катализатором на основе модифицированной золотом сажи в реакции электроокисления глюкозы.

4) Определены вероятность адсорбции лакказы на УМ, коэффициент диффузии лакказы в УМ, кинетические константы скоростей анодной и катодной реакций.

5) Построены зависимости распределения количества фермента по толщине АС; накопление вещества различными слоями УМ в зависимости от времени адсорбции; профили изменения концентраций кислорода и других участников реакции в АС катода в зависимости от времени и от толщины АС; профили изменения концентраций глюкозы и других участников реакции в АС анода в зависимости от времени и от толщины АС.

6) Изготовлен лабораторный макет глюкозо-кислородного БТЭ без мембраны и без медиатора с использованием технологии 3-D печати с катализаторами на

основе лакказы и модифицированной золотом сажи. Определены основные закономерности функционирования разработанного БТЭ. Максимальная плотность мощности полученного БТЭ составила 44 мкВт/см^2 .

7) Создана математическая модель, описывающая процессы, протекающие в разработанном БТЭ. Показано влияние площади электродов, скорости питающих потоков, концентрации субстратов на выходные характеристики устройства.

Разработанный базовый математический аппарат для описания БТЭ может быть использован для дальнейшего изучения и расширения сфер практического применения подобных систем – например, источников питания для имплантируемых устройств (кардиостимулятора, искусственной почки и т.п.), биосенсоров для экологической и медицинской областей, микробных биотопливных элементов. Дальнейшую работу рекомендуется вести в направлении повышения эффективности и оптимизации БТЭ с различными каталитическими системами на основе разработанного в настоящем исследовании математического аппарата.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- БТЭ – биотопливный элемент;
- ТЭ – топливный элемент;
- УМ – углеродный материал;
- УНТ – углеродные нанотрубки;
- ПЭ – плавающий электрод;
- АС – активный слой;
- ЦВА – циклическая вольтамперограмма;
- ТРГ – терморасширенный графит;
- ГДС – газодиффузионный слой;
- ГФС – гидрофобизированная сажа;
- БЭТ – Брунауер, Эммет, Теллер (метод математического описания физической адсорбции, предложенный соответствующими учеными);
- АБТС – 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6) сульфоновая кислота;
- ПГУ – правое граничное условие;
- ЛГУ – левое граничное условие;
- $V_{ж}$, м³ – объем раствора, из которого осуществляется адсорбция;
- C_L^{P-P} , моль/м³ - концентрация фермента в растворе;
- a , м² – площадь поверхности УМ, доступная для адсорбции фермента;
- $W_{ад}$, моль/(м²·с) – скорость процесса адсорбции;
- p – вероятность адсорбции;
- J_p , моль/(м²·с) – поток адсорбата к поверхности;
- k_B , Дж/К – постоянная Больцмана;
- T , К – температура;
- m , кг – масса молекулы адсорбата;
- t , с – время;
- $S_{внеш}$, м²/г - величина поверхности, доступной для адсорбции;
- $S_{БЭТ}$ - общая поверхность материала, определенная методом БЭТ;
- $m_{УМ}$, г – загрузка УМ;

γ - доля каналов, открытых для протекания электролита;

x, m – координата по толщине активного слоя;

S, m^2 – площадь сечения канала, доступного для протекания электролита;

$\Delta t, c$ – шаг расчета по времени;

$\Delta x, mkm$ – шаг расчета по координате;

$L, LO_2, O_2, H^+, G, GK, Au$ (далее – j) - участники электродных реакций - фермент (лактаза), фермент-субстратный комплекс, кислород, протон, глюкоза, глюконолактон, золото;

$C_j, mоль/m^3$ - концентрации компонентов;

$D_j, m^2/c$ – коэффициент диффузии компонентов;

$D_{j\gamma}, m^2/c^\gamma$ – коэффициент диффузии компонентов в пористом активном слое;

V_{oc}, B – напряжение разомкнутой цепи;

α – коэффициент переноса заряда;

n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции;

η_s, B – локальное перенапряжение;

$k_{i\gamma}$ - модифицированные константы скорости реакций;

$k_{1\gamma}, m^3/(mоль \cdot c^\gamma)$ - константа скорости прямой реакции образования фермент-субстратного комплекса;

$k_{-1\gamma}, 1/c^\gamma$ – константа скорости обратной реакции распада фермент-субстратного комплекса;

$k_{c\gamma}, 1/c^\gamma$ – константа стадии переноса электронов и диссоциации фермент-субстратного комплекса с образованием продукта реакции;

$k_{2\gamma}, m^3/(mоль \cdot c^\gamma)$ – константа скорости прямой реакции образования комплекса;

$k_{-2\gamma}, 1/c^\gamma$ – константа скорости обратной реакции распада комплекса;

$k_{a\gamma}, 1/c^\gamma$ – константа скорости электрохимической реакции электроокисления комплекса;

W_i – скорости соответствующих электродных реакций;

$F, Кл/моль$ – постоянная Фарадея;

$R, Дж/(моль \cdot K)$ – универсальная газовая постоянная;

z_j – заряд частицы;

$\Phi_l, В$ – потенциал жидкой (ион-проводящей) фазы;

$\Phi_s, В$ – потенциал твердой (электрон-проводящей) фазы;

N_j - поток растворенных частиц в электролите;

S_j – источник j -ых частиц (произведение стехиометрического коэффициента частицы на скорость реакции с соответствующим знаком – «-» для реагентов, «+» для продуктов);

ϵ – объемная доля жидкой фазы в активном слое электрода;

$\kappa_s, \kappa_l, A/(В \cdot м)$ – проводимость электрон (s) и ион (l) проводящих фаз;

$i, A/м^3$ – локальная плотность тока;

I - суммарная плотность тока;

$S, м^2$ – общая (геометрическая) поверхность материала;

$S_{ак}^0, м^2$ – поверхность, занятая активными центрами в начальный момент времени;

$S_{н/а}, м^2$ – неактивная поверхность;

$S_{ак}, м^2$ – поверхность, занятая активными центрами в текущий момент времени; S_k

– поверхность, занятая комплексами $[Au - G]_{адс}$ в текущий момент времени;

θ - доля активных центров катализатора;

$V_{ум}, м^3$ – объем активного слоя;

$E_a(t), В$ - приложенный потенциал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forti J.C. Development of novel bioanodes for ethanol biofuel cell using PAMAM dendrimers as matrix for enzyme immobilization // *Biosensors and bioelectronics*. – 26. – 2011. – P. 2675-2679.
2. Kunusch C. et al. Sliding-Mode Control of PEM Fuel Cells // *Advances in Industrial Control*. – 2012. – P 13-33.
3. Варфоломеев С.Д. Биосенсоры // *Соросовский образовательный журнал*. – 1997 – №1. – С. 45.
4. Kim R.E., Hong S.G., Ha S., Kim J. Enzyme adsorption, precipitation and crosslinking of glucose oxidase and laccase on polyaniline nanofibers for highly stable enzymatic biofuel cells // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2014. – 66. – P. 35-41.
5. Yahiro A.T., Lee S.M., Kimble D.O. Bioelectrochemistry: I. Enzyme utilizing bio-fuel cell studies // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Specialized Section on Biophysical Subjects*. – 1964. – V.88. – Issue 2. – P.375-383.
6. Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S. Carbon nanotube/enzyme biofuel cells // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 82. – P. 179–190.
7. De Poulpiquet A., Ciaccafava A., Lojou E. New trends in enzyme immobilization at nanostructured interfaces for efficient electrocatalysis in biofuel cells // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 126. – P. 104-114.
8. Fenga P.G., Cardoso F.P., Aquino Neto S., De Andrade A.R. Multiwalled carbon nanotubes to improve ethanol/air biofuel cells // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 106. – P. 109-113.
9. Zebda A., Renaud L., Cretin M., Innocent C., Ferrigno R., Tingry S. Membraneless microchannel glucose biofuel cell with improved electrical performances // *Sensors and Actuators*. – 2010. – V. 149. – P. 44–50.
10. Habrioux A., Merle G., Servat K., Kokoh K.B., Innocent C., Cretin M., Tingry S. Concentric glucose/O₂ biofuel cell // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 622. – P. 97–102.

11. Mac Vittie K., Conlon T., Kat E. A wireless transmission system powered by an enzyme biofuel cell implanted in an orange // *Bioelectrochemistry*. – 2015. – V. 106. – Part A. – P. 28–33.

12. Du Toit H., Di Lorenzo M. Continuous power generation from glucose with two different miniature flow-through enzymatic biofuel cells // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – V. 69. – P. 199–205.

13. Reid R.C., Minteer S.D., Gale B.K. Contact lens biofuel cell tested in a synthetic tear solution // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – V. 68. – P. 142–148.

14. Cosnier S., Le Goff A., Holzinger M. Towards glucose biofuel cells implanted in human body for powering artificial organs: Review // *Electrochemistry Communications*. – 2014. – V. 38. – P. 19–23.

15. Kizling M., Draminska S., Stolarczyk K., Tammela P., Wang Z., Nyholm L., Bilewicz R. Biosupercapacitors for powering oxygen sensing devices // *Bioelectrochemistry*. – 2015. – V. 106. – Part A. – P. 34–40.

16. Капустин А.В. Электрокаталитические процессы на электродах биотопливных элементов // диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – 2005. – Москва.

17. Rasmussen M., Abdellaoui S., Minteer S.D. Enzymatic biofuel cells: 30 years of critical advancements // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – V. 76. – 15. – P. 91–102.

18. Ghindilis A.L., Atanasov P., Wilkin E. Enzyme-Catalyzed Direct Electron Transfer: Fundamentals and Analytical Applications // *Electroanalysis*. – 1007. – V. 9. – № 9. – P. 661–674.

19. Cinquin P., Gondran C., Giroud F., Mazabrard S. et.al. A Glucose BioFuel Cell Implanted in Rats // *PLoS ONE* May. – 2010. – V.5. – Issue 5. – <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0010476>.

20. Kang S., Yoo K., Chung Y., Kwon Y. Cathodic biocatalyst consisting of laccase and gold nanoparticle for improving oxygen reduction reaction rate and enzymatic biofuel cell performance // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – V. 62. – 25. – P. 329–332.

21.Ratautas D., Tetianec L., Marcinkevičienė L., Meškys R., Kulys J. Bioanode with alcohol dehydrogenase undergoing a direct electron transfer on functionalized gold nanoparticles for an application in biofuel cells for glycerol conversion // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2017. – V. 98. – P. 215–221.

22.Tayhas G., Palmore R., Bertschy H., Bergens S.H., Whitesides G.M. A methanol/dioxygen biofuel cell that uses NAD⁺-dependent dehydrogenases as catalysts: application of an electro-enzymatic method to regenerate nicotinamide adenine dinucleotide at low overpotentials // *Journal of electroanalytical chemistry*. – 1998. – V. 443. – P. 155-161.

23.Sakai H., Nakagawa T., Tokita Y., Hatazawa T., Ikeda T., Tsujimura S., Kano K. A high-power glucose/oxygen biofuel cell operating under quiescent conditions // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – V. 2. – P. 133–138.

24.Chung Y., Kwon Y. Glucose biofuel cells using bi-enzyme catalysts including glucose oxidase, horseradish peroxidase and terephthalaldehydecrosslinker // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – V. 334. – P. 1085-1092.

25.Ramanavicius A., Kausaite-Minkstimiene A., Morkvenaite I., Genys P., Mikhailova R., Semashko T., Voronovic J., Ramanaviciene A. Biofuel Cell Based on Glucose Oxidase from *Penicillium Funiculosum* 46.1 and Horseradish Peroxidase // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 264. – P. 165-173.

26.Halamkova L., Halamek J., Bocharova V., Szczupak A., Alfonta L., Katz E. Implanted biofuel cell operating in a living snail // *American Chemical Society*. – 2012. – V. 134. – P. 5040-5043.

27.Liu C., Alwarappan S., Chen Z., Kong X., Li C.Z. Membraneless enzymatic biofuel cells based on graphene nanosheets // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2010. – V. 25. – P. 1829–1833.

28.Barrière F., Kavanagh P., Leech D. A laccase–glucose oxidase biofuel cell prototype operating in a physiological buffer // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 5187–5192.

29.Chen T., Barton S.C., Binyamin G., Gao Z., Zhang Y., Kim H.H., Heller A. A Miniature Biofuel Cell // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123. – P. 8630-8631.

30.Cadet M., Gounel S., Stines-Chaumeil C., Brilland X., Rouhana J., Louerat F., Mano N. An enzymatic glucose/O₂ biofuel cell operating in human blood // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2016. – V. 83. – P. 60–67.

31.Chung M., Nguyen T.L., Tran T.Q.N., Yoon H.H., Kim I.T., Kim M.I. Ultrarapid Sonochemical Synthesis of Enzyme-Incorporated Copper Nanoflowers and Their Application to Mediatorless Glucose Biofuel Cell // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 429. – 31. – P. 203-209.

32.Ogawa Y., Takai Y., Kato Y., Kai H., Miyake T., Nishizawa M. Stretchable biofuel cell with enzyme-modified conductive textiles // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2015. – V. 74. – P. 947–952.

33.Zhang H., Zhang L., Han Y., Yu Y., Xu M., Zhang X., Huang L., Dong S. RGO/Au NPs/N-doped CNTs supported on Nickel Foam as an Anode for Enzymatic Biofuel Cells // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2017. – V.97. – P. 34-40.

34.Mano N., Mao F., Heller A. Characteristics of a Miniature Compartment-less Glucose-O₂Biofuel Cell and Its Operation in a Living Plant // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – P. 6588-6594.

35.Escalona-Villalpando R.A., Reid R.C., Milton R.D., Arriaga L.G., Minter S.D., Ledesma-García J. Improving the performance of lactate/oxygen biofuel cells using a microfluidic design // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 342. – P. 546-552.

36.Mishra P., Lakshmi G.B.V.S., Mishra S., Avasthi D.K., Swart H.C., Turner A.P.F., Mishra Y.K., Tiwari A. Electrocatalytic biofuel cell based on highly efficient metal-polymer nano-architecturedbioelectrodes // *Nano Energy*. – 2017. – V.39. – P. 601-607.

37.Kamitaka Y., Tsujimura S., Setoyama N., Kajino T., Kano K. Fructose/dioxygen biofuel cell based on direct electron transfer-type bioelectrocatalysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – V. 9. – P. 1793–1801.

38. Majdecka D., Draminska S., Janusek D., Kryszynski P., Bilewicz R. A self-powered biosensing device with an integrated hybrid biofuel cell for intermittent monitoring of analytes // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2018. V.102. – P. 383-388.

39. Gouranlou F., Ghourchian H. Title: Ethanol/O₂ biofuel cell using a biocathode consisting of laccase/ HOOC-MWCNTs/polydiallyldimethylammonium chloride // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2016. – V. 86. – P. 127-133.

40. Шлеев С.В., Зайцева Е.А., Горшина Е.С., Морозова О.В., Сереженков В.А., Бурбаев Д.Ш., Кузнецов Б.А., Ярополов А.И. Спектральное и электрохимическое изучение лакказ базидальных грибов // *Вестник Московского Университета*. – 2003. – сер. 2. Химия. – т. 44. – № 1.

41. Martinez-Ortiz J., Flores R., Vazquez-Duhalt R. Molecular design of laccase cathode for direct electron transfer in a biofuel cell // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2011. – V. 26. – P. 2626–2631.

42. Jensen U.B., Vagin M., Koroleva O., Sutherland D.S., Besenbacher F., Ferapontova E.E. Activation of laccase bioelectrocatalysis of O₂ reduction to H₂O by carbon nanoparticles // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2012. – V. 667. – P. 11-18.

43. Blanford C.F., Foster C.E., Heath R.S., Armstrong F.A. Efficient electrocatalytic oxygen reduction by the ‘blue’ copper oxidase, laccase, directly attached to chemically modified carbons // *Faraday Discussion*. – 2008. – V. 140. – P. 319–335.

44. Tarasevich M.R., Yaropolov A.I., Bogdanovskaya V.A., Varfolomeev S.D. Electrocatalysis of a cathodic oxygen reduction by laccase // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1979. – V. 6. – P.393-403.

45. Капустин А.В., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г., Богдановская В.А. Активный слой кислородного электрода на основе нанокompозитного материала: дисперсный углеродный носитель + лакказа // *Электрохимия*. – 2004. – том. 40. – № 9. – С.1049-1058.

46. Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A., Gavrilova E.F., Orlov S.B. Electrocatalysis of cathodic molecular oxygen reduction with biopolymers—enzymes and their models // *J. Electroanal. Chem.* – 1986. – 206. – P.217-227.

47. Kuznetsov A.M., Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Gavrilova E.F. The mechanism of cathode reduction of oxygen in a carbon carrier-laccase system // *FEBS Letters*. – 1987. – V. 215. – number 2. – P. 219-222.

48. Bogdanovskaya V.A., Tarasevich M.R., Kuznetsova L.N., Reznik M.F., Kasatkin E.V. Peculiarities of direct bioelectrocatalysis by laccase in aqueous-nonaqueous mixtures // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2002. – 17. – P.945-951..

49. Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A., Kapustin A.V. Nanocomposite material laccase/dispersed carbon carrier for oxygen electrode // *Electrochemistry Communications*. – 2003. – 5. – P.491-496.

50. Tarasevich M.R., Chirkov Yu.G., Bogdanovskaya V.A., Kapustin A.V. Fractal and percolation properties of active layer structure at oxygen electrode based on nanocomposite material of dispersed carbon carrier/laccase // *Electrochim.Acta*. – 2005. – V.51. – P.418-426.

51. Ляшенко А.В. Пространственная структура медных полиядерных оксидов – лакказ *corioluszonatus* и *serrenamaxima* // диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – 2006. – Москва.

52. Patil B., Kobayashi Y., Fujikawa S., Okajima T., Mao L., Ohsaka T. Direct electrochemistry and intramolecular electron transfer of ascorbate oxidase confined on l-cysteine self-assembled gold electrode // *Bioelectrochemistry*. – 2014. –95. – P. 15-22.

53. Babanova S., Artyushkova K., Ulyanova Y., Singhal S., Atanassov P. Design of experiments and principal component analysis as approaches for enhancing performance of gas-diffusional air-breathing bilirubin oxidase cathode // *Journal of Power Sources*. – 2014. – 245. – P. 389-397.

54. Haberska K., Vaz-Domínguez C., De Lacey A.L., Dagys M., Reimann C.T., Shleev S. Direct electron transfer reactions between human ceruloplasmin and electrodes // *Bioelectrochemistry*. – 2009. – 76. – P. 34-41.

55. Shoja Y., Rafati A.A., Ghodsi J. Glassy carbon electrode modified with horse radish peroxidase/organic nucleophilic-functionalized carbon nanotube composite for

enhanced electrocatalytic oxidation and efficient voltammetric sensing of levodopa // *Materials Science and Engineering*: – 2016. – V.58. – P.835-845.

56.Лихтенштейн Г.И. Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты» – М.: «Наука», 1979 – 324 с.

57.Березин И.В., Богдановская В.А., Варфоломеев С.Д., Тарасевич М.Р., Ярополов А.И. Равновесный кислородный потенциал в присутствии лакказы // *ДАН СССР*. – 1978. – Т. 240. – С. 615.

58.Гаврилова Е.Ф. «Электродокатализ ферментами и механизм электронного транспорта» // диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – 1986. – Москва.

59.De Poulpiquet A., Ciaccafava A., Lojou E. New trends in enzyme immobilization at nanostructured interfaces for efficient electrocatalysis in biofuel cells // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 126. – P. 104-114.

60.Dagys M., Lamberg P., Shleev S., Niaura G., Bachmatova I., Marcinkeviciene L., Meskys R., Kulys J., Arnebrant T., Ruzgas T. Comparison of bioelectrocatalysis at *Trichaptum abietinum* and *Trametes hirsuta* laccase modified electrodes // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 130. – P. 141-147.

61.Gupta G., Lau C., Branch B., Rajendran V., Ivnitski D., Atanassov P. Direct bio-electrocatalysis by multi-copper oxidases: Gas-diffusion laccase-catalyzed cathodes for biofuel cells // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 10767-10771.

62.Deng L., Shang L., Wang Y., Wang T., Chen H., Dong S. Multilayer structured carbon nanotubes/poly-l-lysine/laccase composite cathode for glucose/O₂ biofuel cell // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V.10. – P. 1012-1015.

63.Stolarczyk K., Nazaruk E., Rogalski J., Bilewicz R. Nanostructured carbon electrodes for laccase-catalyzed oxygen reduction without added mediators // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 3983-3990.

64.Karaskiewicz M., Majdecka D., Wieckowska A., Biernat J.F., Rogalski J., Bilewicz R. Induced-fit binding of laccase to gold and carbon electrodes for the biological fuel cell applications // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 126. – P.132-138.

65. Gutiurrez-Sanchez C., Jia W., Beyl Y., Pita M., Schuhmann W., De Lacey A.L., Stoica L. Enhanced direct electron transfer between laccase and hierarchical carbon microfibers/carbon nanotubes composite electrodes. Comparison of three enzyme immobilization methods // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 82. – P. 218-223.

66. Szamocki R., Flexer V., Levin L., Forchiasin F., Calvo E.J. Oxygen cathode based on a layer-by-layer self-assembled laccase and osmium redox mediator // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 1970–1977.

67. Kavanagh P., Jenkins P., Leech D. Electroreduction of O₂ at a mediated *Melanocarpus albomyces* laccase cathode in a physiological buffer // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – V. 10. – P. 970–972.

68. Karaskiewicz M., Nazaruk E., Zelechowska K., Biernat J.F., Rogalski J., Bilewicz R. Fully enzymatic mediatorless fuel cell with efficient naphthylated carbon nanotube-laccase composite cathodes // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – V. 20. – P. 124-127.

69. Catalano P.N., Wolosiuk A., Soler-Illia G.J.A.A., Bellino M.G. Wired enzymes in mesoporous materials: A benchmark for fabricating biofuel cells // *Bioelectrochemistry*. – 2015. – V. 106. – Part A. – P. 14-21.

70. Fernandez M., Sanroman M.A., Mpldez D. Recent developments and applications of immobilized laccase // *Biotechnology Advances*. – 2013 г. – V. 31. – P. 1808-1825.

71. Lypez-Gonzalez B., Dector A., Cuevas-Muciz F.M., Arjona N., Cruz-Madrid C., Arana-Cuenca A., Guerra-Balcózar M., Arriaga L.G., Ledesma-García J. Hybrid microfluidic fuel cell based on Laccase/C and AuAg/C electrodes // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2014. – V. 62. – P. 221–226.

72. Pasta M., La Mantia F., Yi C. Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55. – P. 5561-5568.

73. Le T.X.H., Bechelany M., Engel A.B., Cretin M., Tingry S. Gold particles growth on carbon felt for efficient micropower generation in a hybrid biofuel cell // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 219. – P. 121–129.

74.Megias-Sayago C., Bobadilla L.F., Ivanova S., Penkova A., Centeno M.A., Odriozola J.A. Gold catalyst recycling study in base-free glucose oxidation reaction // *Catalysis Today*. – 2018. – V. 301. – P. 72-77.

75.Blicharska M., Dobrzeniecka A., Zoladek S., Stroka J., Kulesza P. Catalytic oxidation of glucose on gold nanoparticles in neutral pH // *Copernican letters*. – 2013. – V.4. – P.51-57.

76.Basu D., Sood S., Basu S. Performance comparison of Pt-Au/C and Pt-Bi/C anode catalysts in batch and continuous direct glucose alkaline fuel cell // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 228. – P. 867-870.

77.Hu Y., Jin J., Wu P., Zhang H., Cai C. Graphene–gold nanostructure composites fabricated by electrodeposition and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction and glucose oxidation // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 56. – P. 491–500.

78.Xia Y., Huang W., Zheng J., Niu Z., Li Z. Nonenzymatic amperometric response of glucose on a nanoporous gold film electrode fabricated by a rapid and simple electrochemical method // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2-11. – V. 26. – P. 3555–3561.

79.Zhou Y.G., Yang S., Qian Q.Y., Xia X.H. Gold nanoparticles integrated in a nanotube array for electrochemical detection of glucose // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – V. 11. – P. 216–219.

80.Escalona-Villalpando R.A., Gurrola M.P., Trejo G., GuerraBalcázar M., Ledesma-García J., Arriaga L.G. Electrodeposition of gold on oxidized and reduced graphite surfaces and its influence on glucose oxidation // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – V. 816. – P. 92-98.

81.Chang G., Shu H., Ji K., Oyama M., Liu X., He Y. Gold nanoparticles directly modified glassy carbon electrode for non-enzymatic detection of glucose // *Applied Surface Science*. – 2014. – V. 288. – P. 524–529.

82.Blicharska M., Dobrzeniecka A., Żoładek S. Development of nanostructured gold-containing electrodes for glucose oxidation // *PhD Interdisciplinary Journal*. – 2014. – № 1. – P. 19-26.

83. Shu H., Chang G., Su J., Cao L., Huang Q., Zhang Y., Xia T., He Y. Single-step electrochemical deposition of high performance Au-graphene nanocomposites for nonenzymatic glucose sensing // *Sensors and Actuators*. – 2015. – V. 220. – P. 331–339.

84. Tominaga M., Shimazoe T., Nagashima M., Taniguchi I. Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – V. 7. – P. 189-193.

85. Karczmarczuk A., Celebanska A., Nogala W., Sashuk V., Chernyaeva O., Opallo M. Electrocatalytic glucose oxidation at gold and gold-carbon nanoparticulate film prepared from oppositely charged nanoparticles // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 117. – P. 211-216.

86. Onal Y., Schimpf S., Claus P. Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2004. – V. 223. – P. 122-133.

87. Чаенко Н.В., Корниенко Г.В., Павленко Н.И., Корниенко В.Л. Редокс-медиаторное окисление глюкозы до глюконовой кислоты на анодах с нанесенными высшими оксидами никеля в щелочной среде // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2012. – V. 1. – С. 105-112.

88. Garcia-Morales N.G., Garcia-Cerda L.A., Puente-Urbina B.A., Blanco-Jerez L.M., Antano-Lopez R., Castaneda-Zaldivar F. Electrochemical glucose oxidation using glassy carbon electrodes modified with Au-Ag nanoparticles^ influence of Ag content // *Journal of nanomaterials*. – 2015. – <http://dx.doi.org/10.1155/2015/295314>.

89. Karczmarczuk A., Celebanska A., Nogala W., Sashuk V., Chernyaeva O., Opallo M. Electrocatalytic glucose oxidation at gold and gold-carbon nanoparticulate film prepared from oppositely charged nanoparticles // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 117. – P. 211-216.

90. Karra S., Wooten M., Griffith W., Gorski W. Morphology of Gold Nanoparticles and Electrocatalysis of Glucose Oxidation // *Electrochimica Acta*. – 2016. – P. 8-14.

91. Nicol M.J. The anodic behavior of gold Part I — Oxidation in acidic solutions // *Gold Bulletin June*. – 1980. – V. 1. – 3. – Issue 2. – P. 46 - 55.

92.Oliveira V.B., Simxes M., Melo L.F., Pinto A.M.F.R. A 1D mathematical model for a microbial fuel cell // *Energy*. – 2013. – V. 61. – P. 463-471.

93.Bavarian M., Soroush M., Kevrekidis I.G., Benziger J.B. Mathematical modeling, steady-state and dynamic behavior, and control of fuel cells: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.*. – 2010. – V. 49. – P. 7922–7950.

94.Rajendran L., Kirthiga M., Laborda E. Mathematical modeling of nonlinear reaction–diffusion processes in enzymatic biofuel cells // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2017. – V. 1. – P. 121-132.

95.Barton S.C. 1D models for enzymatic biological fuel cells // *The Electrochemical Society Interface*. – 2015. – V. 24 (3). – P. 61-65.

96.Ivanov I., Vidaković-Koch T., Sundmacher K. Recent advances in enzymatic fuel cells: experiments and modeling // *Energies*. – 2010. – V. 3. – P.803-846.

97.Retatutas D., Marcinkevičiene L., Meskys R., Kulys J. Mediatorless electron transfer in glucose dehydrogenase/laccase system adsorbed on carbon nanotubes // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 174. – P. 940-944.

98.Gallaway J.W., Barton S.A.C. Kinetics of redox polymer-mediated enzyme electrodes // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 8527–8536.

99.Tamaki T., Ito T., Yamaguchi T. Modelling of reaction and diffusion processes in a high-surface-area biofuel cell electrode made of redox polymergrafted carbon // *Fuel Cells*. – 2009. – V. 9. – P. 37–43.

100.Rajendran L., Saravanakumar K. Analytical expression of transient and steady-state catalytic current of mediated bioelectrocatalysis // *Electrochim. Acta*. – 2014. – V. 147. – P. 678–687.

101.Kjeang E., Sinton D., Harrington D.A. Strategic enzyme patterning for microfluidic biofuel cells // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 158. – P. 1–12.

102.Song Y., Penmatsa V., Wang C. Modeling and simulation of enzymatic biofuel cells with three-dimensional microelectrodes // *Energies*. – 2014. – V. 7. – P. 4694-4709.

103.Do T.Q.N., Varničić M., Hanke-Rauschenbach R., Vidaković-Koch T., Sundmacher K. Mathematical modeling of a porous enzymatic electrode with direct electron transfer mechanism // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 137. – P. 616-626.

104.Osman M.H., Shah A.A., Wills R.G.A., Walsh F.C. Mathematical modelling of an enzymatic fuel cell with an air-breath cathode // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 112. – P. 386-393.

105.Kar P., Wen H., Li H., Minteer S.D., Barton S.C. Simulation of Multistep Enzyme-Catalyzed Methanol Oxidation in Biofuel Cells // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158(5). – P. B580-B586.

106.Osman M.H., Shah A.A., Wills R.G.A. Detailed Mathematical Model of an Enzymatic Fuel Cell // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160 (8). – P. F806-F814.

107.Chan D.S., Dai D.J., Wu H.S. Dynamic modeling of anode function in enzyme-based biofuel cells using high mediator concentration // *Energies*. – 2012. – V. 5. – P. 2524-2544.

108.Bedekar A.S., Feng J.J., Krishnamoorthy S., Lim K.G., Palmore G.T.R., Sundaram S. Oxygen limitation in microfluidic biofuel cells // *Chemical Engineering Communications*. – 2007. – V. 195:3. – P. 256-266.

109.Malini Devi R., Kirthiga O.M., Rajendran L. Analytical expressions for the concentration of substrate and product in immobilized enzyme system in biofuel/biosensor // *Applied Mathematics*. – 2015. – V. 6. – P. 1148-1160.

110.(Zeev) Rubin V., Mor L. Physical Modeling of the Enzymatic Glucose-Fuelled Fuel Cells // *Advances in Chemical Engineering and Science*. – 2013. – V. 3. – P. 218-226.

111.Gorshina E.S., Rusinova T.V., Biryukov V.V., Morozova O.V., Shleev S.V., Yaropolov A.I. The dynamics of oxidase activity during cultivation of basidiomycetes from the genus *Trametes* Fr. // *Applied Biochemistry and Microbiology*. – 2006. – V. 42. – P. 558-563.

112.Будевски Е.Б., Илиев И.Д., Кайшева А.Р., Гамбурцев С.С., Ваканова Е.Б. Способ получения порошкообразного гидрофобизированного материала // Патент СССР. – 1976. – № 500557.

113.Штейнберг Г.В., Кукушкина И.А., Багоцкий В.С., Тарасевич М.Р. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродных материалах // Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – № 4. – С.527-532.

114.Богдановская В.А., Кольцова Э.М., Жутаева Г.В., Радина М.В., Казанский Л.П., Тарасевич М.Р., Скичко Е.А., Гаврилова Н.Н. Физикохимические свойства углеродных нанотрубок как носителей для катодных катализаторов топливных элементов. Структура поверхности и коррозионная устойчивость // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 41-51.

115.Трипачев О.В., Тарасевич М.Р., Малеева Е.А. Электровосстановление кислорода в кислом электролите на системе наночастицы золота/углеродный носитель // Электрохимическая энергетика. – 2011. – т. 11. – № 1. – С. 11-17.

116.Клепиков А.А., Шамцян М.М. Скрининг и изучение базидиальных грибов в качестве продуцентов лакказ // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2014. – № 23 – С. 39-42.

117.Solomon E.I., Sundaram U.M., Machonkin T.E. Multicopper Oxidases and Oxygenases // Chemical Reviews. – 1996. – V.96. – P. 2563-2606.

118.Jung L.S., Campbell C.T. Sticking probabilities in adsorption from liquid solutions: alkylthiols on gold // Physical review letters. – 2000. – V. 84. – № 22. – P. 5164-5167.

119.Кольцова Э.М., Василенко В.А. Моделирование во фрактальных средах // LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. – 2011 г. – 185 с.

120.Kol'tsova E.M., Vasilenko V.A., Tarasov V.V. Numerical methods for solving transport equations in fractal media // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – V. 74 (5). – P. 848-850.

121.Gelo-Pujic M., Kim H.-H., Butlin N.G., Tayhas G., Palmore R. Electrochemical Studies of a Truncated Laccase Produced in *Pichia pastoris* // Applied and environmental microbiology. – 1999. – P. 5515–5521.

122.Богдановская В.А., Аркадьева И.Н., Осина М.А. Биоэлектродокаталитическое восстановление кислорода лакказой,

иммобилизованной на различных углеродных носителях // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 12. – С. 1506-1516.

123.Soudijn M.L. Proton Transport in Aqueous Ionic Solutions // Master's Thesis in Physics Biosurface Spectroscopy Group FOM Institute AMOLF University of Amsterdam. – 2012.

124.Dissolved Oxygen and Carbon Dioxide // <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem1/L23/web-L23.pdf>. – 2019.

125.Vidaković-Koch T., Mittal V.K., Do T.Q.N., Varničić M., Sundmacher K. Application of electrochemical impedance spectroscopy for studying of enzyme kinetics // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 110. – P. 94-104.

126.Arkadeva I. N., Bogdanovskaya V. A., Vasilenko V.A., Fokina E.A., Koltsova E.M. Laccase spontaneous adsorption immobilization: experimental studies and mathematical modeling at enzymatic fuel cell cathode construction // 2nd International Conference on Green Energy Technology (ICGET 2017), IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2017. – V. 83. – P. 127-134.

127.Darling R.M., Meyers J.P. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – V. 150 (11). – P. A1523-A1527.

128.Zeng Y, Choo Y F, Kim B H, Wu P Modelling and simulation of two-chamber microbial fuel cell // J. Power Sources. – 2010. – 195. – P. 79-89

129.Кольцова Э.М., Скичко А.С., Женса А.В. Численные методы решения уравнений математической физики и химии // Учебное пособие для академического бакалавриата. – Юрайт, 2018. – 221 с.

130.Кафаров В.В., Винаров А.Ю., Гордеев Л.С. Моделирование биохимических реакторов // Монография. - М.: Лесная промышленность, 1979 – 344 с.

131.Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии: Химическая кибернетика. Методы кибернетики в химии и химической технологии. // Москва: Химия, 1971. – 496 с.

132.Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. // Москва: Химия, 1991. – 432 с.

133.Кафаров В.В., Дорохов И.Н. Системный анализ процессов химической технологии // Москва: Наука, 1979. – 394 с.

134.Казаринов И.А., Мещерякова М.О., Олискевич В.В., Севостьянов В.П. Конверсия сточных вод, содержащих органические вещества, в электрическую энергию с помощью микробных электрохимических технологий // Химия биологически активных веществ. – 2019. – С. 25-27.

135.Мещерякова М.О., Юрова А.А., Казаринов И.А. Макет микробного топливного элемента для конверсии сточных вод, содержащих органические вещества, в электрическую энергию // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии. – 2020. – С. 175-177.

136.Фрейман А.С., Золотухина Е.В. Использование метилового оранжевого в качестве медиатора для *Escherichia Coli* в биотопливном элементе // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела. Труды 16-го Совещания с международным участием. Посвящается памяти профессора Укше Евгения Александровича (1928-1993). Черноголовка, – 2022. – С. 782-783.

137.Казаринов И.А., Мещерякова М.О., Сверчкова Л.В., Олискевич В.В., Севостьянов В.П. Моделирование процесса очистки сточных вод, содержащих органические вещества, с помощью микробных биоэлектрохимических технологий // ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. – 2018. – Т. 18. – № 4. – С. 199–210.

138.Казаринов И.А., Кузьмичева Е.В., Игнатова А.А. Оценка эффективности работы экзогенных редокс-медиаторов в биоэлектрохимической системе глюкоза-клетки *Escherichia Coli* – медиатор // Электрохимическая энергетика. – 2011. – т.11. – №2. – С. 60-64.

139.Кузьмичева Е.В., Решетов В.А., Казаринов И.А., Игнатов О.В. Разрядные характеристики микробного топливного элемента на основе микроорганизма *escherichia coli* // ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С.33–37.

140.Наумова М.Н., Мещерякова М.О., Турковская О.В., Казаринов И.А. Сравнительное изучение кинетики биоэлектрохимического окисления глюкозы в

нейтральных средах с помощью микроорганизмов *Escherichia coli* и *Enterobacter cloacae* // ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. – 2015. – Т. 15 – № 3. – С. 130-135.

141. Дмитриева М.В., Герасимова Е.В., Терентьев А.А., Добровольский Ю.А., Золотухина Е.В. Электрохимические особенности медиаторного биоэлектрокаталитического окисления глюкозы новым типом биоэлектрокатализатора // ЭЛЕКТРОХИМИЯ. – 2019. – т. 55 – № 9. – С. 1111–1123.

142. Дмитриева М.В., Шишов И.Н., Шмалый С.В., Мязин В.Д., Баженов А.Ю., Герасимова Е.В., Золотухина Е.В. Кинетика медиаторного биоэлектрокаталитического окисления глюкозы белковыми экстрактами *Escherichia coli* // ЭЛЕКТРОХИМИЯ. – 2020. – т. 56. – № 11. – С. 1034–1041.

143. Киселев И.В., Нефедкин С.И., Глазов В.С., Липилин А.С., Козлов С.И. Моделирование процессов тепломассообмена в твердооксидном топливном элементе трубчатой конструкции // Журнал: естественные и технические науки. – 2013. – № 3 (65). – С. 42-47.

144. Климова М.А., Нефедкин С.И., Глазов В.С. Моделирование массообменных процессов в батарее топливных элементов с открытым катодом // Энергосбережение – теория и практика. – 2018. – С. 440-441.

145. И.В. Киселев, С.И. Нефедкин, В.С. Глазов, А.С. Липилин, А.В. Никонов «Моделирование работы твердооксидного топливного элемента трубчатой конструкции» // Вестник МЭИ. – 2013. – № 2. – С. 83-91.