

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
РХТУ.2.6.09 РХТУ им. Д.И. Менделеева
по диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

аттестационное дело № 31/23
решение диссертационного совета
от «21» декабря 2023 г. № 4

О присуждении ученой степени кандидата технических наук Аркадьевой Ирине Николаевне, представившей диссертационную работу на тему «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе» по научным специальностям 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, принятой к защите «02» ноября 2023 г., протокол № 3 диссертационным советом РХТУ.2.6.09 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказом и.о. ректора РХТУ № 353 А от «08» сентября 2022 г. В состав диссертационного совета внесены изменения в соответствии с приказом и.о. ректора РХТУ № 437 А от «20» октября 2022 г., №309 А от «26» октября 2023 г., № 349 А от «22» ноября 2023 г.

Приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева №306 А от «26» октября 2023 г. в состав диссертационного совета дополнительно введены 5 специалистов по научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Соискатель Аркадьева Ирина Николаевна 1990 года рождения, в 2013 году окончила ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» диплом серия ВСА номер 1043850, специальность «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

С 01.09.2013 г. по 31.12.2017 г. являлась аспирантом кафедры кибернетики химико-технологических процессов ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева.

В настоящее время является соискателем ученой степени кандидата наук в РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по научным специальностям 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева» и лаборатории «Электрокатализа» ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

Тема диссертационной работы «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе» утверждена на заседании Ученого совета РХТУ им. Д.И. Менделеева от 31 января 2023 г. (протокол № 6). Научный руководитель – Василенко Виолетта Анатольевна, кандидат технических наук, доцент кафедры информационных компьютерных технологий ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева; научный консультант – Богдановская Вера Александровна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории «Электрокатализ» ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Казаринов Иван Алексеевич**, ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», заведующий кафедрой физической химии;

доктор технических наук, доцент **Гордиенко Мария Геннадьевна**, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева, профессор кафедры химического и фармацевтического инжиниринга.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской Академии Наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 19 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе 7 публикаций, индексируемых в международных базах данных.

Опубликованные работы общим объёмом 113 страниц полностью отражают результаты, полученные в диссертации.

Апробация результатов научного исследования подтверждена публичными докладами на 3 научных конференциях (съездах, симпозиумах) всероссийского и 9 научных конференциях (съездах, симпозиумах) международного уровня.

Личный вклад соискателя в работах, выполненных в соавторстве, составляет 30-75% и заключается в непосредственном участии в планировании работ, проведении экспериментов, анализе данных, обсуждении полученных результатов и написании текста работ.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Богдановская В.А. Биоэлектрокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных углеродных носителях / В.А. Богдановская, И.Н. Аркадьева, М.А. Осина // *Электрохимия*. – 2017. – 53 (12). – С. 1506-1516. (*BAK, PИИЦ, Scopus, WoS*). [Англоязычная версия статьи: Bogdanovskaya V.A. Bioelectrocatalytic Oxygen Reduction by Laccase Immobilized on Various Carbon Carriers / V.A. Bogdanovskaya, I.N. Arkad'eva, M.A. Osina // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – 53 (12). – P. 1323–1333. DOI: 10.1134/S1023193517120047 (*Scopus, WoS*)].

2. Arkadeva I.N. Laccase Spontaneous Adsorption Immobilization: Experimental Studies and Mathematical Modeling at Enzymatic Fuel Cell Cathode Construction / I.N. Arkadeva, V.A. Bogdanovskaya, V.A. Vasilenko, E.A. Fokina, E.M. Koltsova // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2017. – 83. – P. 127-134. DOI: 10.1088/1755-1315/83/1/012017 (*Scopus*).

3. Arkadeva I. Mathematical modeling of glucose electro-oxidation in a slight acid solution at the biofuel cell anode / I. Arkadeva, E. Fokina, V. Bogdanovskaya, V. Vasilenko, E. Koltsova // 18th international multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018. – София, 2018. – 18 (4.1). – P. 441-448. (*Scopus*)

4. Vasilenko V.A. Research and mathematical modelling of direct bioelectrocatalytic oxygen reduction by laccase / V.A. Vasilenko, I.N. Arkadeva, V.A. Bogdanovskaya, E.A. Fokina, E.M. Koltsova // *Chemical Engineering Transactions* –2018. – 70.– P. 1609-1614. DOI: 10.3303/CET1870269 (*Scopus*).

5. Vasilenko V.A. Mathematical modeling of the process of oxygen bioelectroreduction by laccase / Vasilenko, V.A., Arkadeva, I.N., Bogdanovskaya, V., E.A. Fokina, E.M.Koltsova // 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2018 and 21st Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2018). – Прага, 2018. – P. 1145–1146. (*Scopus*).

6. Vasilenko V. Glucose-oxygen biofuel cell with biotic and abiotic catalysts: Experimental research and mathematical modeling / V. Vasilenko, I. Arkadeva, V. Bogdanovskaya, G. Sudarev, S. Kalenov, M. Vocciante, E. Koltsova // *Energies*. – 2020. – 13(21). – P. 5630. (*Scopus, WoS*)

7. Arkadeva I. Glucose-oxygen biofuel cell based on laccase cathode and gold-modified carbon black anode: experimental research and mathematical modelling / Arkadeva I., Vasilenko V., Bogdanovskaya V., Sudarev G., Koltsova E. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* – 2021. – 633.– P. 012001. (*Scopus*)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Отзыв официального оппонента – доктора технических наук по специальности 2.6.13 «Процессы и аппараты химических технологий», доцента, профессора кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им Д.И. Менделеева **Гордиенко Марии Геннадьевны**. В отзыве отмечены актуальность работы, цель, научная новизна, практическая значимость, анализ основных положений работы и достоверность полученных результатов. Отзыв положительный. Имеются следующие замечания и рекомендации:

1. Соискателю следовало более серьезно отнестись к анализу изображений, полученных сканирующей электронной микроскопией. На стр. 52 дана следующая оценка: «Возможно, молекулы фермента вместе с буферным раствором входят в крупные поры УНТ4 (рисунок 2.11) и не принимают участия в токообразующей реакции». Однако на рисунке 2.11б, во-первых, не нанесена размерная шкала; во-вторых, изображено неплотное скопление нанотрубок, при этом свободное пространство в разы превышает их диаметр. Скорее всего речь идет не о порах УНТ4, а о свободном объеме между ними. На стр. 56 относительно изображений на рисунке 2.15 сообщает, что «На фотографиях отчетливо видны мезопоры материалов (поры между агломератами нанотрубок или частичек сажи)». Размерные шкалы, присутствующие на данных изображениях, соответствуют 1 мкм, размер мезопор – от 2 до 50 нм, что на три порядка меньше. Еще один сомнительный тезис: «Как видно из рисунка 2.15, величина наружной поверхности сажи значительно меньше размера пор нанотрубок...».

2. Соискатель приводит зависимость адсорбции лакказы от концентрации фермента в исходном растворе. Следовало привести методику оценки величины адсорбции и ее точность.

3. В выводах по главе 2 говорится, что достижение высоких значений удельных токов связано с отсутствием связующих веществ между ферментом и поверхностью электрода. Такой вывод не может быть сделан из результатов, представленных в главе 2, он является предположением соискателя.

4. Анализируя аналитическое решение уравнение (3.1.1) становится ясно, что вероятность адсорбции лакказы принимается постоянной величиной. Почему сделано такое допущение? Для адсорбции молекул из жидкости на поверхность твердого вещества характерно постепенное снижение адсорбции по мере заполнения доступной поверхности.

5. На стр. 70 соискатель пишет: «При решении уравнения (3.1.15) учитывали увеличение толщины промокшего слоя УМ со временем, при этом достижение полного промокания служило условием прекращения расчета». О чем идет речь, если уравнение (3.1.15) – это соотношение для определения прогоночных коэффициентов.

6. На рисунках 4.3 и 4.4 приведены экспериментальные данные и результаты расчета по уравнениям математической модели. С учетом того, что такой параметр модели, как вероятность адсорбции рассчитывалась путем минимизации отклонений расчетных значений от экспериментальных, требуется пояснить, являются ли нанесенные экспериментальные значения новыми или это те значения, на основании которых определялось значение параметра модели?

7. На рисунке 4.7 соискатель приводит экспериментальные и расчетные зависимости плотности тока от времени, которые, по его мнению, показывают, что модель хорошо воспроизводит эксперимент. Однако, экспериментальные кривые имеют точки перегиба, которые наверняка могут быть объяснены особенностями процесса. Расчетные кривые точек перегиба не содержат. Почему к экспериментальным кривым не применялась фильтрация?

8. Соискатель не имеет НОУ-ХАУ или патента на свои разработки (электроды или БТЭ). Была ли подана заявка, т.к. после размещения работы в сети Интернет утрачивается чистота изобретения или полезной модели.

9. Отсутствует указание личного вклада соискателя. Необходимо уточнить данный аспект, поскольку работа выполнена в рамках гранта РФФИ, публикации выполнены в соавторстве.

10. В работе имеются стилистические ошибки, ошибки форматирования. Многие рисунки имеют низкое разрешение.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Выполненное исследование указывает на достижение соискателем требуемого уровня квалификации. Результаты, изложенные в диссертации, прошли хорошую апробацию на российских и международных конференциях, и были опубликованы в отечественных и зарубежных изданиях, включенных в базы цитирования РИНЦ и Scopus соответственно.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.13 «Процессы и аппараты химических технологий», в части «Способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их

аппаратурного оформления», а также паспорту специальности 2.6.9 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» в части «Создание новых и совершенствование традиционных химических источников электрической энергии».

По объему исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует Положению о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД. Диссертационная работа Аркадьевой Ирины Николаевны «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе» представляет собой научно-квалификационную работу, направленную на решение задач, которые имеют существенное значение для развития страны, а именно для развития теоретических и прикладных аспектов в области разработки биотопливных элементов, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13 «Процессы и аппараты химических технологий» и 2.6.9 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

2. Отзыв официального оппонента – доктора химических наук по специальности 2.6.9 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» профессор, заведующий кафедрой физической химии СГУ им. Н.Г. Чернышевского **Казаринова Ивана Алексеевича**. В отзыве отмечены актуальность, цель и задачи, структура диссертационной работы, научная новизна работы, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, достоверность и обоснованность полученных результатов, отмечены основные публикации. Отзыв положительный. Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания, которые в основном относятся к оформлению текста и рисунков.

1. Замечания по оформлению рисунков. Во-первых, подписи к рисункам должны быть самодостаточными. В них обязательно должна быть указана следующая информация: какая зависимость представлена, какого процесса, при каких условиях этот процесс протекает и т.п. Во-вторых, рисунки не должны содержать технические ошибки.

Приведу несколько конкретных примеров:

- подпись к рис. 10 автореферата неполная. В ней отсутствует указание, что на рисунке также приведена «зависимость плотности мощности БТЭ от плотности тока». Кроме того, неверно указана концентрация глюкозы: вместо 0.5 М указано 0.7 М.

- на рис. 2.14 в диссертации отсутствует на кривых нумерация а) и б);

- на рис. 2.17 приведено 5 кривых, а указано только 3 концентрации;

- в подписи к рисунку 5.9 указано «Экспериментальные и полученные в результате расчета по математической модели БТЭ...». Не указано, какие зависимости, какие модели?

- в подписи к рис. 5.17 указано – «Оптимизация выходных характеристик БТЭ для различного количества глюкозы в растворе электролита». Оси на рисунке не обозначены. О каких выходных характеристиках идет речь? В тексте находим, что речь идет о «максимальной плотности мощности при максимальном значении плотности тока».

2. Замечания по оформлению текста диссертационной работы в основном носят технический характер. Прежде всего, это касается латинских символов, слов или букв. Так в уравнениях или формулах латинские символы приведены курсивом, а в текстовом комментарии к ним – без курсива или наоборот. А поскольку в диссертации приводится очень большое количество уравнений и формул, то образующийся хаос несколько превышает порог допустимых технических ошибок для квалификационных работ такого уровня.

Однако эти замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Диссертационная работа И.Н. Аркадьевой на тему «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе» выполнена на высоком

научном и методическом уровне и является завершенным исследованием, которое вносит существенный вклад в развитие теоретической базы для расширения возможностей практического применения безмедиаторных и безмембранных биотопливных элементов.

Диссертационная работа по актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям: 2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий и 2.6.9 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, а соискатель, И.Н. Аркадьева, заслуживает присуждения искомой ученой степени.

3. Отзыв ведущей организации - Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН. В отзыве отмечены актуальность, новые научные результаты, практическая ценность и достоверность, общий обзор работы и публикаций. Результаты работы Аркадьевой И.Н. могут быть рекомендованы к использованию в научных учреждениях и коммерческих компаниях, занимающихся разработкой биосенсоров и биотопливных элементов: ИФХЭ РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, КубГУ, ИБХ РАН, Тульский государственный университет, ООО «Компания «ЭЛТА», ООО «Медтехсервис», МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева и др. Отзыв положительный. Работа обладает внутренним единством, логикой, содержит обоснованные заключение и положения, выполнена на достаточно высоком научном уровне. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации. Тем не менее, при прочтении работы возникает ряд замечаний:

1. На рисунке 2.10 (стр. 50) показаны поляризационные кривые электровосстановления кислорода на различных углеродных материалах в составе электродов с адсорбированной лакказой, в то время как аналогичные кривые без адсорбированной лакказы представлены только для углеродных саж. На рисунке 2.13. показана поляризационная кривая для УНТ4 без лакказы, к сожалению, плохо различимая (не видно, при каких потенциалах начинается процесс, и какова величина активационной поляризации). В работе сделано заключение, что наилучшей кинетикой электровосстановления кислорода обладают электроды, выполненные из нанотрубок УНТ4. Автор никак не обсуждает тот факт, что углеродные нанотрубки получают на металлических катализаторах, и наличие металлических наночастиц в составе углеродного электрода из нанотрубок способно само по себе оказывать катализирующее действие на реакцию восстановления кислорода, без лакказы.

2. При моделировании восстановления кислорода лакказой не обоснованы используемые граничные условия: в разделе 3.2.1 сказано, что концентрация кислорода в углеродном материале в начальный момент времени такая же, как в объеме раствора электролита (уравнение 3.2.21), а в разделе 3.2.2 начальным условием является нулевая концентрация протонов в углеродном материале в начальный момент времени (уравнение 3.2.33). Аналогичное приближение использовано в решении задачи для анода (раздел 3.3.2, уравнение (3.3.28)), более того, в качестве начального условия в разделе 3.3.1 автор принимает, что в начальный момент времени глюкоза присутствует только в объеме электролита, а ее концентрация в электродном материале равна нулю, уравнение (3.3.19). Тут получается противоречие. Буферный раствор либо есть в углеродном материале, либо его нет в начальный момент времени. Поэтому не ясно, почему автор принимает концентрацию протонов и глюкозы в буферном растворе внутри углеродного материала, за ноль, тогда как концентрацию растворенного кислорода равной объемной. Кроме того, хотелось бы увидеть пояснение, почему начальные условия выбираются в неравновесном состоянии системы.

3. Начальные условия требуют обоснования и при решении уравнений для потенциалов (разделы 3.2.4 и 3.3.4, уравнения (3.2.54) и (3.2.55), (3.3.40) и (3.3.41)). Потенциал разомкнутой цепи любого электрода по определению обусловлен разностью электрических потенциалов на границе электрод/электролит, причем, наличие заряженных частиц в электролите однозначно не

позволяет обнулить величину работы, которую надо затратить на перенос единичного заряда в электролите, если следовать определению электрического потенциала. Автор же принимает, что электрический потенциал электролита равен нулю. Требуется пояснить, насколько правомерно такое приближение и возможно ли решение задачи, если электрический потенциал электролита считать отличным от нуля. Вероятно, что сходимость экспериментальных и теоретических зависимостей на начальных участках поляризационных кривых можно было бы повысить, если применять иные начальные условия при решении задачи.

4. Стоит отметить, что автор рассматривает только адсорбционную модель лакказы и далее электровосстановление кислорода на таких электродах, с адсорбированной лакказой, тогда как адсорбция является обратимым процессом, и следовало бы учесть возможность десорбции лакказы и влияние этого процесса на электровосстановление кислорода. Возможно ли это сделать в модели?

5. Работа не лишена заметного числа опечаток, пунктуационных ошибок, не затрудняющих, тем не менее, понимание результатов.

В заключении отмечено, что несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не снижают общую положительную оценку работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

Диссертация Аркадьевой Ирины Николаевны на тему «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена практическая задача по созданию и верификации математической модели, позволяющей оптимизировать состав БТЭ глюкоза-воздух асимметричного типа с биокатодом на основе лакказы, адсорбированной на углеродном носителе, и анодом из золота на саже, являющейся важной для оптимизации биотопливных элементов на основе ферментов. Работа полностью соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД Воротынцева И.В., и паспортам специальностей 2.6.13 Процессы и аппараты химических технологий и 2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук.

Отзыв составлен главным научным сотрудником лаборатории электродных процессов в жидкостных системах отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН доктором химических наук (02.00.02 – физическая химия) Золотухиной Екатериной Викторовной и старшим научным сотрудником лаборатории твердотельных электрохимических систем отдела функциональных материалов для химических источников энергии ФИЦ ПХФ и МХ РАН кандидатом химических наук (02.00.02 – физическая химия) Герасимовой Екатериной Владимировной, обсужден и утвержден на заседании секции № 6 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол № 12 от 01.12.2023 г.).

Отзыв подписан председателем секции № 6 Ученого совета, ведущим научным сотрудником ФИЦ ПХФ и МХ РАН, кандидатом химических наук (02.00.21 – химия твердого тела) Лысковым Николаем Викторовичем; ученым секретарем секции № 6 Ученого совета, ведущим научным сотрудником ФИЦ ПХФ и МХ РАН, кандидатом химических наук (02.00.01 – неорганическая химия) Шилкиным Сергеем Павловичем.

4. Отзыв на автореферат доктора технических наук, доцента, профессора кафедры химии и электрохимической энергетики ФГБОУ ВО НИУ МЭИ **Григорьева Сергея Александровича**. Отзыв положительный. На автореферат имеются следующие замечания:

В автореферате диссертации используются термины «природа носителя», «природа углеродного материала» и т.п. Так, в заключении упоминается: «углеродные материалы различной природы», «влияние природы носителя», «влияние природы углеродного материала». Однако используемые в работе углеродные носители катализатора имеют одну химическую природу. Они состоят из углерода, но имеют различную структуру. Правильнее

было бы использовать, например, термины «тип углеродного носителя» или «структурные особенности углеродного материала».

По актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов работа является завершённым исследованием, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, утвержденного приказом и.о. ректора Воротынцева И.В. от 14.09.2023г. № 103ОД к кандидатским диссертациям, а ее автор Аркадьева И.Н. заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

5. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, генерального директора ООО «Менделеевский инжиниринговый центр» **Дашкина Ратмира Ринатовича. Отзыв положительный.** На автореферат имеются следующие замечания:

Из автореферата непонятно, почему при проведении оптимизации по каждой из разработанных математических моделей исследовано влияние только одного параметра, в связи с чем не представляется возможным проследить преимущественное влияние выбранного параметра в сравнении с остальными варьируемыми параметрами математических моделей (расстояние между электродами, электропроводность твердой и жидкой систем, скорости питающего потока и т.п.).

Несмотря на приведенные замечания в целом автореферат дает представление о диссертационной работе. Из списка опубликованных работ, приведенного в автореферате, следует, что данная диссертационная работа прошла апробацию. Видно, что работа сделана на хорошем научном уровне, автореферат отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, утвержденного приказом и.о. ректора от 14.09.2023г. № 103ОД, а диссертант Аркадьева И.Н. заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

6. Отзыв на автореферат профессора, кандидата химических наук, профессора кафедры «Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств» ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет» **Беренгартена Михаила Георгиевича. Отзыв положительный.** На автореферат имеются следующие замечания:

1. В уравнении (2) на стр. 9 появляется величина вероятности адсорбции r . Не совсем понятно, как эта величина появляется при аналитическом решении уравнения (1). На стр. 12 сообщается, что рассчитанная на основе математической модели вероятность адсорбции лакказы на углеродном материале составляет $2,955 \cdot 10^{-10}$, т.к. она ничтожно мала и при подстановке этой величины в уравнение 2 экспонента, в показатель которой входит вероятность r , практически будет превращаться в 1. Чем объяснить столь малую вероятность адсорбции?

2. На стр. 14 сообщается, что математическое моделирование процессов, протекающих в биотопливных элементах, было основано на применении модели идеального смешения. Какие основания имеются для такого заключения? Применимы ли допущения модели идеального смешения для рассматриваемых биотопливных элементов?

3. Из текста автореферата не совсем ясно, какие допущения в целом приняты при разработке математических моделей процессов в биотопливных элементах.

Выполненная работа отвечает требованиям, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», а ее автор - Аркадьева Ирина Николаевна заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по научным специальностям 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки), 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии (технические науки).

7. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, директора ООО «НИИТОНХиБТ» **Олискевича Владимира Владимировича**. Отзыв положительный. На автореферат имеются следующие замечания:

1. Из автореферата непонятно, почему автор называет катализатор – «сажа, модифицированная золотом», то есть не просто «золото на углеродном носителе».

2. Одной из основных характеристик лакказ является стандартный редокс потенциал Т1 центра ферментов, от значения которого зависит эффективность катализа для большинства субстратов лакказ. Из автореферата непонятно, почему в исследованиях использовали лакказу *Trametes versicolor*, исходя из ее электрохимических характеристик или по другой причине.

3. Лакказа *Trametes versicolor* является продуктом жизнедеятельности базидального гриба *Trametes versicolor*. Известно, что рН-оптимумы для грибных лакказ расположены в кислой и нейтральной области. Согласно материалам автореферата процесс электроокисления глюкозы исследовали в буферном растворе с рН 4,5, в котором лакказа имеет наиболее высокую активность, однако данных, подтверждающих высокую активность лакказы *Trametes versicolor* именно в кислой среде не приведено

Несмотря на приведенные замечания в целом автореферат дает достаточно полное представление о диссертационной работе. Из списка опубликованных работ, приведенного в автореферате, следует, что данная диссертационная работа прошла полноценную апробацию. Видно, что работа сделана на хорошем научном уровне, автореферат отвечает требованиям, предъявляемым к выполнению и оформлению диссертационной работы. Автореферат соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД, а диссертант И.Н. Аркадьева заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

8. Отзыв на автореферат кандидата сельскохозяйственных наук, доцента, проректора по науке и инновациям ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет» **Литвинца Сергея Геннадьевича**. Отзыв положительный. После ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

Отсутствие в автореферате обоснования выбора в качестве катодного катализатора лакказы *Trametes versicolor* и сравнительного анализа возможности применения лакказ других продуцентов.

Несмотря на приведенные замечания, автореферат отражает все поставленные цели и задачи работы, диссертационная работа является практически значимой, обладает новизной, выполнена на актуальную тему, достаточно апробирована.

Таким образом, анализ материалов автореферата позволяет сделать заключение о том, что диссертационная работа, выполненная на тему «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе», по своей актуальности, новизне, теоретической и практической значимости, объему проведенного исследования соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (ред. от 18.09.2023), а ее автор - Аркадьева Ирина Николаевна заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

9. Отзыв на автореферат кандидата технических наук, доцента, доцента кафедры химии ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева» **Багнавец Натальи Леонидовны**. Отзыв положительный. По автореферату имеется следующее замечание: – нечеткое формулирование в автореферате допущений при разработке математических моделей процессов в БТЭ.

По актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов работа является завершенным на данном этапе научным исследованием, соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в ФБГОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» к кандидатским диссертациям, а ее автор Аркадьева Ирина Николаевна заслуживает присвоения ей ученой степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.13. – Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9. – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

10. Отзыв на автореферат доктора химических наук, доцента, начальника управления технологий и материалов АО «Гиредмет» **Ананьева Максима Васильевича**. Отзыв положительный. После ознакомления с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. В задачах исследования нет задачи, связанной с разработкой катализаторов, есть только задача с выбором каталитических систем, однако в новизне фигурирует фраза «при использовании созданных катализаторов». Непонятно, кто какие катализаторы создал, сколько их было, в чем новизна.

2. Золото, считается, обладает низкой каталитической активностью. Чем обусловлен выбор этого материала в качестве компонента катализатора?

3. Стоило привести сведения о катализаторе 20 Au/XC-72R или хотя бы дать ссылку на источник.

4. Понятие «АС электродов» в автореферате требует пояснения.

5. На стр. 5: непонятна фраза о методе самопроизвольной адсорбционной иммобилизации». «Перспективны» выбор или метод?

6. На стр. 8 указано напряжение разомкнутой цепи 550 мВ, на рисунке 10 оно составляет 350-400 мВ. К чему относится величина 550 мВ?

7. На стр. 8 отмечено, что показатель дробной производной соответствует доле каналов, открытых для протекания электролита. Откуда это следует? Какой порядок сходимости использованного автором метода для решения уравнения (3)?

8. Являются ли модельные кривые на рис. 5 результатом наилучшей подгонки варьируемых параметров, если да, то каких? Что означает фраза на стр. 12 «расчетные данные соответствуют экспериментальным»? Если производился подбор параметров модели, корректнее привести статистические критерии согласия.

9. Использование метода золотого сечения не гарантирует поиска глобального минимума в подборе варьируемых параметров. Какие были критерии остановки алгоритма поиска?

10. Почему в формуле (27) перенапряжение катода прибавляется?

11. Одним из базовых параметров изученных в работе процессов, является температура. По-видимому, модели, рассматриваемые диссертантом изотермические. Где-то в автореферате это стоило указать.

12. Следует избегать английских слов в русско-язычном автореферате.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки представленной для рецензии работы. Содержание автореферата свидетельствует о том, что диссертация И.Н. Аркадьевой является целостной научно-квалификационной работой, имеющей актуальность, научную новизну и практическую значимость. Работа отвечает требованиям, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева», а ее автор – Ирина Николаевна Аркадьева заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научным специальностям 2.6.13 «Процессы и аппараты химических технологий» (технические науки) и 2.6.9 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» (технические науки).

11. Отзыв на автореферат кандидата физико-математических наук, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН **Колесова Владимира Владимировича**. Отзыв положительный. На автореферат имеются следующие замечания:

1. В автореферате не обоснован выбор плавающего электрода для проведения экспериментальных исследований по определению электрохимической активности исследуемых каталитических систем.

2. На рисунке 3 поляризационная кривая на углеродном материале без адсорбированной лакказы очень слабо различима.

Отмеченные недостатки не снижают впечатления от проделанной диссертантом работы, выполненной на хорошем научно-техническом уровне. Оформление автореферата соответствует требованиям, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева». Автореферат изложен литературным языком, хорошо структурирован и содержит достаточный список публикаций диссертанта.

Автор Аркадьева Ирина Николаевна заслуживает присвоения степени кандидата технических наук по специальностям 2.6.13 Процессы и аппараты химических технологий, 2.6.9 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

На все замечания Аркадьевой Ириной Николаевной даны полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью, достижениями в научных исследованиях с близкой тематикой, наличием у оппонентов и ведущей организации публикаций в рецензируемых журналах и их высоким профессиональным уровнем.

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 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 альтернативой традиционным топливным элементам (ТЭ) с катализаторами на основе металлов, но обладают по сравнению с ними рядом преимуществ: катализаторы биологической природы возобновляемы и работают в мягких условиях – температурном диапазоне 20-40°C и pH, близких к нейтральным, 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 при pH, близких к ~1 и температуре 60-80°C. Областью применения БТЭ является возможность их использования в качестве источника питания, в том числе для имплантируемых устройств (например, кардиостимулятора, искусственной почки и др.). Также на основе БТЭ разрабатываются биосенсоры на широкий круг субстратов для целей медицинской и экологической областей.

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

Перспективной представляется конструкция БТЭ без мембраны и без медиатора, в которой участники и продукты электродных реакций являются возобновляемыми и экологически чистыми. В качестве субстратов выбраны глюкоза и кислород как наиболее доступные, широко распространенные и экологически чистые вещества. В качестве катализатора для катода выбрали лакказу — активный и стабильный фермент, ускоряющий реакцию электровосстановления кислорода непосредственно до воды. В качестве катализатора на аноде использовали модифицированную золотом сажу, на которой глюкоза окисляется в условиях, благоприятных для функционирования катода на основе лакказы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

представлены результаты экспериментальных исследований: катодных и анодных каталитических систем на основе лакказы, иммобилизованной адсорбционным способом на различных углеродных материалах, и сажи, модифицированной золотом 20Au/XC-72R, соответственно; результаты экспериментальных исследований макета биотопливного элемента без мембраны и без медиатора при использовании созданных катализаторов;

показано влияние различных факторов на электрохимическую активность каталитических систем – влияние структурных особенностей углеродного 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;

предложены оптимальные составы каталитических систем: оптимальное значение загрузки УНТ на катоде составило 0,92 мг. Оптимальная загрузка катализатора на аноде с катализатором 20Au/XC-72R при концентрации глюкозы 0,125 М составила 1,637 мг/см². На основе математического моделирования оптимальная концентрация глюкозы, равная 0.546 М, что обеспечивает максимальную плотность мощности при максимальном значении плотности тока;

доказана эффективность применения новых математических моделей для исследования закономерностей протекания физико-химических процессов в исследуемых системах биотопливного элемента глюкоза-кислород;

доказана перспективность использования разработанных математических моделей. Математические модели позволили установить основные закономерности протекания физико-химических процессов в исследуемых системах, провести оптимизацию количества углеродного материала на электродах и глюкозы в питающем растворе.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

проведены 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);

раскрыты основные закономерности процессов: самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на углеродных материалах 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 pH, близких к нейтральным;

разработаны: 1) математическая модель самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы с учетом пористой структуры углеродного носителя. На основе полученных данных определены структурные параметры углеродного материала, влияющие на эффективность адсорбции; 2) математические модели процессов прямого биоэлектрокаталитического электровосстановления кислорода лакказой на катоде и электроокисления глюкозы на аноде с катализатором 20Au/XC-72R глюкозы с учетом изменения числа активных центров катализатора, способные предсказать электрохимические характеристики исследуемых электродных процессов; 3) математическая модель БТЭ, способная предсказать электрохимические характеристики исследуемой системы.

идея базируется на применении математического аппарата дробного интегро-дифференцирования для учета пористой структуру углеродной подложки электрода;

создан базовый математический аппарат, основанный на обширных экспериментальных исследованиях, который позволил создать теоретическую базу для последующего расширения возможностей практического применения БТЭ без мембраны и без медиаторов;

доказана работоспособность разработанной методологии для исследования сложных процессов биоэлектрокатализа, которая базируется на математическом моделировании и экспериментальных исследованиях.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработано программное обеспечение, состоящее из программных модулей, позволяющее моделировать процессы самопроизвольной иммобилизации фермента в слое углеродного материала; явления, протекающие на электродах БТЭ;

получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018616925;

получены оптимальные значения по составам каталитических систем, концентрации питающего раствора (глюкозы).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

обоснованность результатов, которые подтверждаются значительным объемом экспериментальных исследований;

использование автором современных научно-исследовательских методов, аналитических методов;

обоснованность результатов, которая подтверждается соответствием экспериментальных данных, общепринятым в мировой практике положениям;

использование методов математического моделирования;

проведение сравнительного анализа между теоретическими (расчетными) и экспериментальными данными;

установлена хорошая сходимость рассчитанных по математическим моделям результатам с результатами экспериментальных исследований.

Личный вклад соискателя состоит: весь объем экспериментальных данных получен лично соискателем. Автор участвовал в выборе метода иммобилизации лакказы на углеродном материале, метода определения содержания фермента в активном слое электрода, выборе анодного катализатора и оптимизации его массы на электроде, разработке конструкции БТЭ, разработке математических моделей исследуемой системы, написании алгоритмов и проведении расчетов по разработанным математическим моделям. Принимал участие в обсуждении, в проведении систематизации, интерпретации и оценке полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы, выступал с докладами на российских и международных конференциях.

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».

Работа соответствует паспорту:

научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий по своей теме, содержанию и методам исследования в части направления исследований: «фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах»; «способы, приемы, методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещение сыпучих материалов в технологических аппаратах и схемах»; «способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их аппаратного оформления».

научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части: «теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии»; «приборы и оборудование для исследований и реализации электрохимических и противокоррозионных технологий и мониторинга коррозионных процессов»; «создание новых и совершенствование традиционных химических источников электрической энергии»; «автоматизация и цифровизация электрохимических и противокоррозионных технологий».

Диссертационная работа Аркадьевой И.Н. на тему «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе» полностью соответствует

пунктам «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача исследования процессов и явлений, протекающих в биотопливном элементе глюкоза-кислород.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.09 РХТУ им. Д.И. Менделеева 21 декабря 2023 года принято решение о присуждении ученой степени кандидата технических наук Аркадьевой Ирине Николаевне.

Присутствовало на заседании – **21** членов диссертационного совета,
в том числе в режиме видеоконференции – **5**,
в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации – **13**.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

Результаты тайного голосования:

«за» – **16**,

«против» – **нет**,

«воздержались» – **нет**.

Проголосовали **5** членов диссертационного совета, присутствовавшие на заседании в режиме видеоконференции:

«за» – **5**,

«против» – **нет**,

«воздержались» – **нет**.

Итоги голосования:

«за» – **21**,

«против» – **нет**,

«воздержались» – **нет**.


Председатель диссертационного совета

Ученый секретарь заседания
диссертационного совета

Дата «21» декабря 2023 г.



 д.т.н., профессор М.Б. Глебов

 д.т.н., профессор Е.В. Писаренко