

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» и в лаборатории «Электрокатализ» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент
Василенко Виолетта Анатольевна
кафедра информационных компьютерных технологий
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Научный консультант доктор химических наук
Богдановская Вера Александровна
главный научный сотрудник лаборатории «Электрокатализ»
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институт физической химии и электрохимии имени
А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Казаринов Иван Алексеевич
заведующий кафедрой физической химии Федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Саратовский национальный
исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского»

Доктор технических наук, доцент
Гордиенко Мария Геннадьевна
профессор кафедры химического и фармацевтического
инжиниринга Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
Федеральный исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской Академии Наук

Защита состоится «21» декабря 2023 года в 11:00 на заседании диссертационного совета
2.6.09 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-
зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ
им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте <https://www.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2023г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ 2.6.09
Кандидат технических наук, доцент



В.А. Василенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 драгоценных металлов, но обладают по сравнению с ними рядом преимуществ: используют возобновляемые катализаторы и работают в мягких условиях – температурном диапазоне 20-40°C и рН, 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 в диапазоне рН~1-3, температуре 60-80°C. Основной 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 формулировка 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 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. 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 O_2 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 работы. 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 конференции «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 6 работ

в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. 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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены и обоснованы актуальность, научная новизна работы, практическая значимость и цель работы. Приведены основные задачи исследований, решение которых необходимо для достижения поставленной цели.

В первой главе 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.

Во второй главе представлены результаты проведенных экспериментальных исследований процессов и явлений, протекающих на электродах БТЭ.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока или углеродная бумага. В качестве электрода сравнения

использовали насыщенный Ag/AgCl электрод, относительно которого приведены все значения потенциалов.

Исследования проводили на плавающих газодиффузионных электродах (ПЭ) (рисунок 1), изготовленных в виде таблетки из навески гидрофобизированной сажи, а также на электродах из углеродной бумаги Toray.

Исследование катодного процесса.

В исследованиях использовали лакказу *Trametes versicolor*. Измерения проводили в фосфатно-ацетатном (pH=4÷5) или фосфатном (pH~8) буферных растворах.

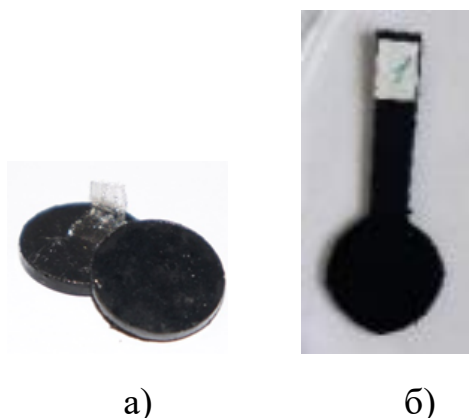


Рисунок 1 – Электроды:
а) «плавающий» газодиффузионный электрод; б) на основе углеродной бумаги Toray с напрессованным УМ

Для приготовления буферных растворов использовали $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, уксусную кислоту марки «х.ч.», KH_2PO_4 и деионизованную воду. Влияние дисперсности УМ на активность лакказы в реакции электровосстановления кислорода было исследовано на различных типах углеродных материалов с различной величиной поверхности: коммерческих сажах Ketjen, коммерческих нанотрубок фирмы Bayer, а также синтезированных в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Электроокисление глюкозы исследовали на катализаторе 20Au/XC-72R, синтезированном в ИФХЭ РАН. Показано, что эффективный катод БТЭ на основе лакказы должен включать каталитический слой с максимальным числом молекул фермента на единицу поверхности электрода, адсорбированного в ориентации, благоприятной для прямого биоэлектрокатализа, и обеспечивать эффективную пористую структуру для транспорта кислорода к активным центрам его восстановления (таблица 1).

Таблица 1 – Электрохимические характеристики электродов в зависимости от типа УМ (масса активного слоя на электроде $m \approx 1$ мг.

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

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. (рисунок 2).

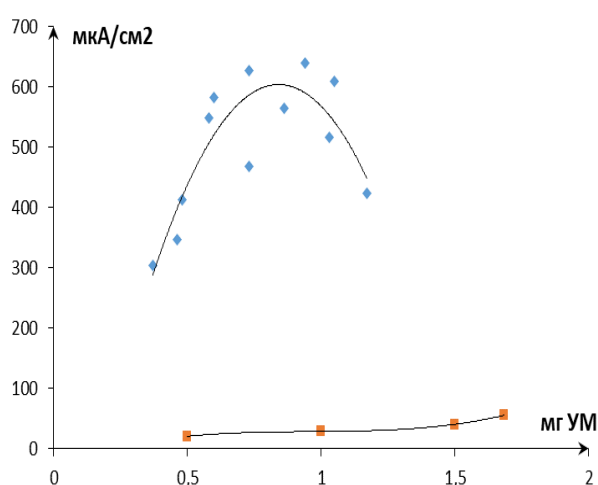


Рисунок 2 – Зависимость удельной активности электрода от массы (толщины) активного слоя для: а) верхний УНТ-4 ; б) нижний ХС-72 при потенциале 0.4 В. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с; атмосфера – кислород

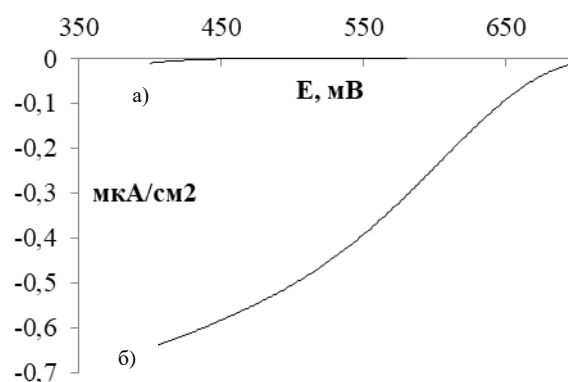


Рисунок 3 – Поляризационная кривая электровосстановления кислорода на ПЭ с УНТ4, впрессованных в электрод в количестве 0,94 мг: а) без лакказы; б) с адсорбированной лакказой. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с

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 (рисунок 3). 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 О₂.

Исследование анодного процесса. Показано, что глюкоза окисляется на катализаторе 20Au/ХС-72R в условиях, благоприятных для функционирования катода на основе лакказы (рисунок 4).

Процесс электроокисления глюкозы исследовали на катализаторе 20Au/ХС-72R в буферном растворе с рН 4.5, в котором лакказа имеет наиболее высокую активность. 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.

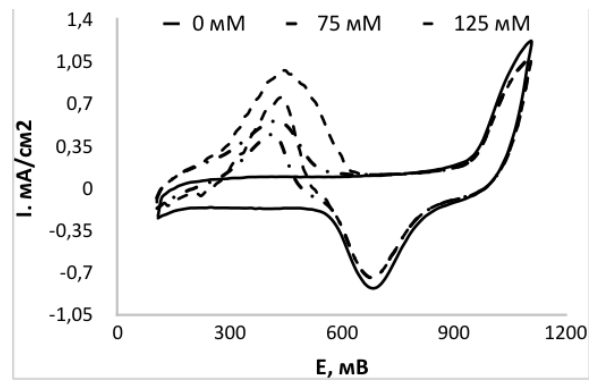


Рисунок 4 – ЦВА, записанные на плавающем электроде с впрыснутым УМ (20Au/XC-72R, m = 1 мг) относительно Ag/AgCl электрода сравнения в фосфатно-ацетатном буферном растворе (pH=4.5), содержащем разные концентрации глюкозы, атмосфера аргона, скорость снятия развертки 5мВ/с

В третьей главе 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.

Математические модели рассматривают процессы, протекающие в АС УМ, которые вследствие шероховатостей, пористости и других неоднородностей описаны с использованием математического аппарата, созданного для фрактальных структур.

Математическая модель адсорбции лакказы на УМ включает в себя уравнение изменения концентрации фермента в результате его адсорбции на поверхности УМ и вследствие диффузии фермента по толщине слоя УМ. Уравнение диффузии описывается на основе второго закона Фика и содержит дробные производные вследствие фрактальной структуры пористого УМ. При этом показатель дробной производной соответствует доле каналов, открытых для протекания электролита.

$$V_{\text{ж}} \frac{dC_L^{\text{p-p}}}{dt} = -aW_{\text{ад}} \quad (1)$$

где $V_{\text{ж}}$, м³ – объем раствора, из которого осуществляется адсорбция; $C_L^{\text{p-p}}$, моль/м³ – концентрация фермента в растворе; a , м² – площадь поверхности УМ, доступная для адсорбции фермента; $W_{\text{ад}}$, моль/(м²·с) – скорость процесса адсорбции. Данное уравнение решали аналитически:

$$C_L^{p-p(t)} = C_L^{p-p(t=0)} \cdot \exp \left[\frac{-a \cdot p \cdot \left(\frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}}{V_{\text{ж}}} t \right] \quad (2)$$

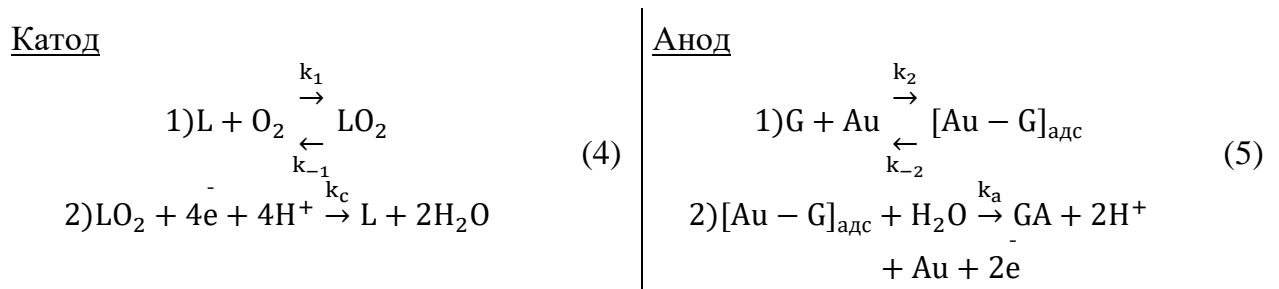
где p – вероятность адсорбции; k_B , Дж/К – постоянная Больцмана; T , К – температура; m , кг – масса молекулы адсорбата; $C_L^{(t=0)}$ – концентрация лакказы в растворе в начальный момент времени.

$$\frac{\partial^\gamma C_L^{\text{адс}}}{\partial t^\gamma} = D_{L\gamma} \frac{\partial^2 C_L^{\text{адс}}}{\partial x^2} \quad (3)$$

где x , м – координата по толщине активного слоя; $D_{L\gamma}$, м²/с ^{γ} – коэффициент диффузии фермента в пористой среде. Данное уравнение решали методом прогонки, который представляет собой вариант метода последовательного исключения неизвестных.

Реакция биоэлектровосстановления кислорода (O_2) лакказой (L) включает стадию формирования фермент-субстратного комплекса (LO_2), стадии переноса электронов и диссоциацию фермент-субстратного комплекса с высвобождением лакказы и образованием продукта реакции – воды.

При разработке математических моделей предполагали, что электродные процессы протекают по следующим схемам:



Реакция электроокисления включает стадию адсорбции глюкозы (G) на активных центрах катализатора (Au) с образованием комплекса глюкозы на золоте ($[Au-G]_{\text{адс}}$) и стадию электроокисления комплекса с образованием глюконовой кислоты (GA), протонов (H^+) и электронов (e^-), которые переносятся на катод.

Математические модели процессов, протекающих на электродах с лакказой и 20Au/XC-72R объединяют в себе уравнения формальной и электрохимической кинетики, материальный баланс и баланс заряда. Уравнения изменения концентрации компонентов в АС электродов учитывают диффузию, электромиграцию (для ионов), а также образование/расход участников реакций и описываются с помощью уравнений с дробной производной по времени. При разработке математической модели, предполагали, что величина перенапряжения равна величине поляризации.

Для описания процессов, протекающих на аноде, было сделано допущение, что электрохимическая реакция протекает не на всей поверхности анодного катализатора,

а только на его активных центрах, которые могут быть определены как:

$$S = S_{ак}^0 + S_{н/а} = S_{ак} + S_{к} + S_{н/а} = const \quad (6)$$

где S , m^2 – общая (геометрическая) поверхность материала; $S_{ак}^0$, m^2 – поверхность, занятая активными центрами в начальный момент времени; $S_{н/а}$, m^2 – неактивная поверхность; $S_{ак}$, m^2 – поверхность, занятая активными центрами в текущий момент времени; $S_{к}$ – поверхность, занятая комплексами в текущий момент времени.

Доля активных центров катализатора:

$$\theta = \frac{S_{ак}}{S} \quad (7)$$

Соответственно, доля поверхности, занятая комплексом:

$$(1 - \theta) = \frac{S_{к}}{S} \quad (8)$$

Скорости реакций соответственно (индекс «с» характеризует катодный процесс, «а» - анодный):

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= k_{1\gamma} C_L C_{O_2} \\ W_{-1} &= k_{-1\gamma} C_{LO_2} \\ W_c &= k_{c\gamma} C_{LO_2} C_{H^+} \exp\left(-\frac{\alpha n^c F \eta_s^c}{RT}\right) \\ \eta_s^c &= \Phi_s - \Phi_1 - V_{oc} \end{aligned} \right\} (9)$$

$$\left. \begin{aligned} W_2 &= k_2 \theta C_G \\ W_{-2} &= k_{-2} (1 - \theta) \\ W_a &= k_a (1 - \theta) C_G \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n^a F \eta_s^a}{RT}\right) \\ \eta_s^a &= \Phi_s - \Phi_1 \end{aligned} \right\} (10)$$

где C_j , моль/ m^3 – концентрации компонентов-участников электродных реакций; α – коэффициент переноса заряда; n – число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; η_s^c, η_s^a , В – локальное перенапряжение; Φ_s, Φ_1 , В – потенциал электрон-проводящей и ион-проводящей фаз соответственно; V_{oc} , В – напряжение разомкнутой цепи; $k_{1\gamma}, k_{-1\gamma}, k_{c\gamma}, k_{2\gamma}, k_{-2\gamma}, k_{a\gamma}$ – модифицированные константы скорости реакций, связаны с соответствующими константами скорости соотношениями. 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.

Уравнения изменения концентрации компонентов в АС имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^{\gamma} C_{O_2}}{\partial t^{\gamma}} &= D_{\gamma}^{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - W_1 + W_{-1} \\ \frac{\partial^{\gamma} C_{H^+}}{\partial t^{\gamma}} &= z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} + D_{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} - 4W_c \\ \frac{\partial^{\gamma} C_L}{\partial t^{\gamma}} &= -W_1 + W_{-1} + W_c \end{aligned} \right\} (11)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^{\gamma} C_G}{\partial t^{\gamma}} &= D_{\gamma}^G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} - W_2 + W_{-2} \\ \frac{\partial^{\gamma} C_{H^+}}{\partial t^{\gamma}} &= z_{H^+} D_{\gamma}^{H^+} \frac{F}{RT} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial x} \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} + D_{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} + 2W_a \\ \frac{\partial^{\gamma} \theta}{\partial t^{\gamma}} &= \frac{V_{УМ}}{S \cdot S_{ак}^0} (-W_2 + W_{-2} + W_a) \end{aligned} \right\} (12)$$

Уравнения изменения концентрации глюкозы, кислорода и протонов являются дифференциальными уравнениями параболического типа, решали методом прогонки.

Уравнения изменения соотношений лакказы и ее комплекса с кислородом, а также доли свободных и занятых комплексом активных центров катализатора 20Au/XC-72R - обыкновенные дифференциальные уравнения первого порядка, решали неявным методом Эйлера.

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right] &= i_c \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right] &= -i_c \end{aligned} \right| \quad (13) \quad \left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[(1 - \varepsilon)^{1.5} \kappa_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial x} \right] &= -i_a \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon^{1.5} \kappa_l \frac{\partial \Phi_l}{\partial x} \right] &= i_a \end{aligned} \right| \quad (14)$$

где ε – объемная доля жидкой фазы в активном слое электрода; κ_s , κ_l , A/(В·м) – проводимость электрон (s) и ион (l) проводящих фаз; i , A/м² – локальная плотность тока.

Данные уравнения являются обыкновенными дифференциальными уравнениями второго порядка, решали с использованием метода установления, добавив производную по времени.

Локальные плотности тока связаны со скоростями электродных реакций соотношением Фарадея:

$$i_c = -n \cdot F \cdot W_c \quad (15) \quad \left| \quad i_a = n \cdot F \cdot W_a \quad (16)$$

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

$$I_c = \int_0^H i_c(t, x) dx \quad (17) \quad \left| \quad I_a = \int_0^{H_a} i_a(t, x) dx \quad (18)$$

где H , м – толщина поверхности; i_c , i_a , A/м² – локальные плотности тока.

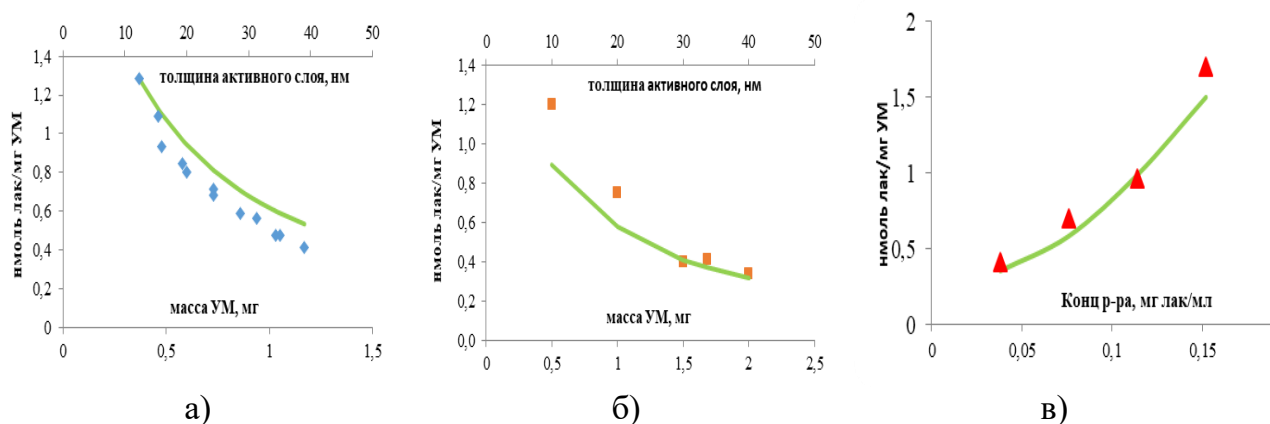


Рисунок 5 – Зависимость эффективности адсорбции лакказы от массы (толщины) активного слоя для: а) УНТ4; б) XC-72 и в) концентрации исходного раствора фермента (масса УМ (УНТ4) ~0.8 мг) (сплошные линии – расчет, точки – экспериментальные данные)

В четвертой главе 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 ($6,59 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}^2$), получены зависимости распределения количества фермента по толщине АС (рисунок 5 а, б) и от концентрации исходного раствора фермента (рисунок 5 в), накопление вещества различными слоями УМ в зависимости от времени адсорбции (рисунок 6).

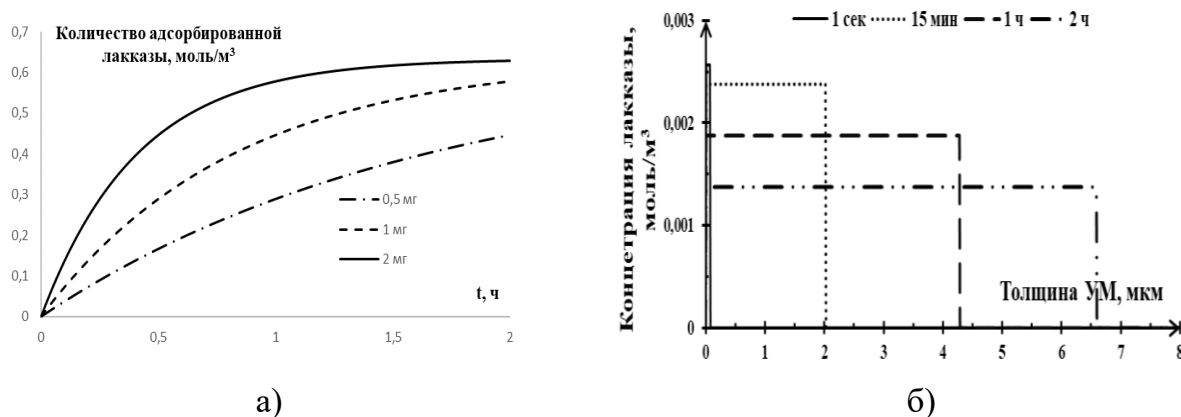


Рисунок 6 – Зависимость количества адсорбированной лакказы от времени адсорбции: а) от количества УМ на электроде; б) распределение по толщине АС

Расчетные данные по адсорбции лакказы на УНТ (количество адсорбированной лакказы) для разного количества углеродного материала (активный слой), впрессованного в подложку соответствуют экспериментальным данным (рисунок 5). 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. Результаты расчетов приведены в таблице 2. Получены профили изменения концентраций кислорода в АС катода и глюкозы в АС анода в зависимости от времени и от толщины АС (рисунки 7,8), 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.

Таблица 2 – Параметры расчета по математическим моделям токообразующих реакций БТЭ

Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение
Катодная реакция		
Константа скорости реакции образования LO_2	$k_1, M^3/(MOL \cdot c^y)$	1000
Константа скорости реакции распада LO_2	$k_{-1}, 1/c^y$	646
Константа скорости переноса электронов	$k_c, M^3/(MOL \cdot c^y)$	$1,43 \cdot 10^{-13}$
Анодная реакция		
Константа скорости образования комплекса $[Au-G]_{адс}$	$k_{1y}, M^3/(MOL \cdot c^y)$	1000
Константа скорости распада комплекса $[Au-G]_{адс}$	$k_{-1y}, 1/c^y$	500
Константа скорости переноса электрона	$k_{ay}, 1/c^y$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Проводимость тв. фазы	$\kappa_s, A/(M \cdot B)$	0,046
Проводимость ж. фазы	$\kappa_l, A/(M \cdot B)$	0,055

Для оптимизации структуры электродов по загрузке 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.

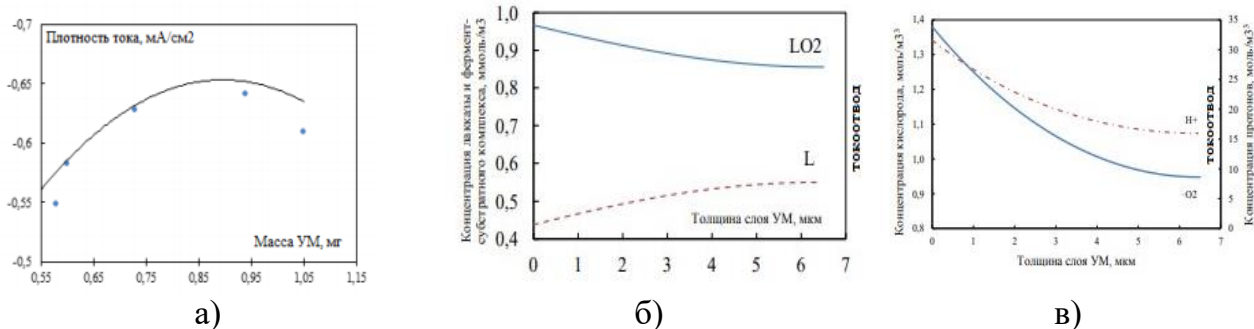


Рисунок 7 – Результаты расчета по математической модели реакции восстановления кислорода лакказы: а) зависимости активности катода от массы УМ; б) Распределение концентрации лакказы и фермент-субстратного комплекса в) протонов и кислорода по толщине активного слоя катода через 100 с после начала процесса биоэлектрокатализа

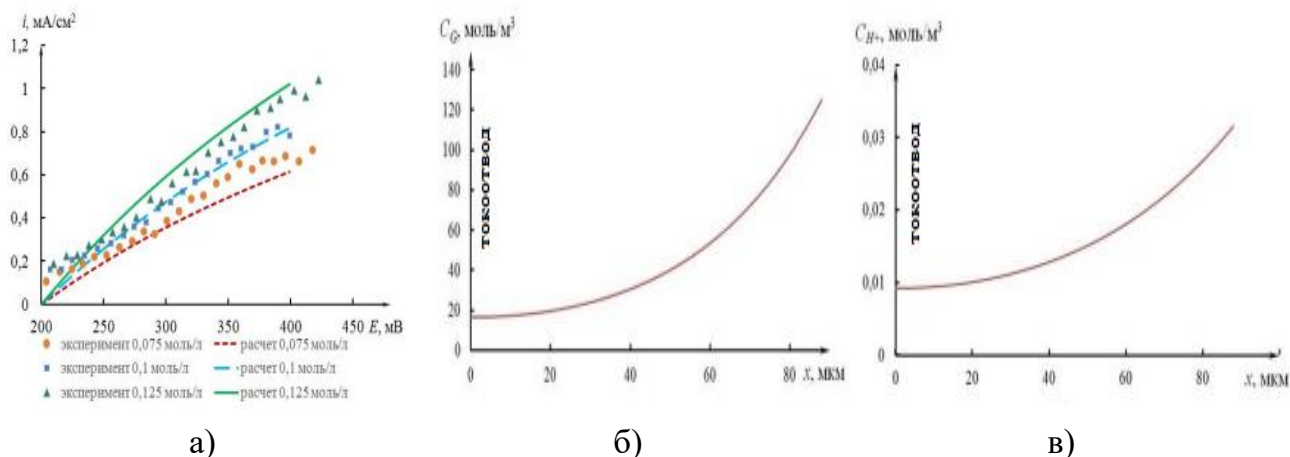


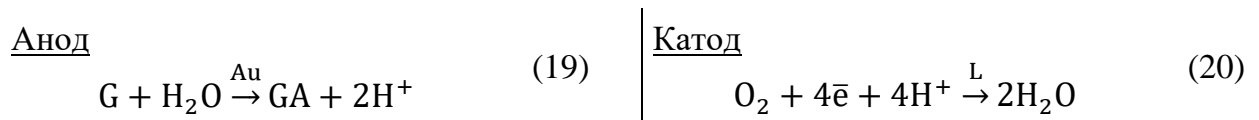
Рисунок 8 – Результаты расчета по математической модели электроокисления глюкозы: а) экспериментальные и расчетные поляризационные кривые для различных концентраций глюкозы, б) распределение концентрации глюкозы, в) протонов по толщине активного слоя

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 пятой главе 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.

Электрохимические характеристики разработанного БТЭ представлены на рисунке 10. 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 мВт/см² (рН 4.7) до 44 мВт/см² (рН 8) благодаря возрастанию активности анода.

При разработке математической модели предполагали, что электродные процессы протекают по следующим схемам:



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.

Скорости электрохимических реакций определяли с использованием формулы Баттлера-Вольмера и модели Михаэлиса-Ментен, соответственно:

$$r_a = k_a \exp\left(\frac{\alpha F n_a}{RT} \eta_a\right) C_G \quad (21) \quad \left| \quad r_c = k_c \exp\left(\frac{(1-\beta) F n_c}{RT} \eta_c\right) \frac{C_{O_2}}{K_{O_2} + C_{O_2}} C_L C_{H^+} \quad (22)$$

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 $\text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$; 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:

$$\left. \begin{aligned} V_{lq} \frac{dC_G}{dt} &= Q_G(C_G^0 - C_{O_2}) - A_a r_a \\ V_{lq} \frac{dC_{O_2}}{dt} &= Q_{O_2}(C_{O_2}^0 - C_{O_2}) - A_c r_c \end{aligned} \right| \begin{aligned} V_{lq} \frac{dC_{H^+}}{dt} &= 2A_a r_a - 4A_c r_c \\ V_{lq} \frac{dC_{GK}}{dt} &= A_a r_a \end{aligned} \quad (23) \quad (24)$$

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:

$$\left. \begin{aligned} C_a \frac{d\eta_a}{dt} &= i_{cell} - 2F r_a \end{aligned} \right| \begin{aligned} C_c \frac{d\eta_c}{dt} &= -i_{cell} + 4F r_c \end{aligned} \quad (25) \quad (26)$$

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

Напряжение ячейки:

$$U_{cell} = U^0 - \eta_a + \eta_c - \frac{d_{cell}}{k^{lq}} i_{cell} \quad (27)$$

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

Таблица 3 – Параметры расчета по математической модели БТЭ

Наименование параметра	Обозначение, размерность	Значение
Константа, численно равная концентрации кислорода, при которой скорость реакции равна половине максимальной	K_{O_2} , моль/ м^3	0.004
Постоянная скорости прямой катодной реакции	k_c , $\text{м}/(\text{с м}^3_{AC} \text{ моль})$	$1 \cdot 10^{-5}$
Постоянная скорости прямой анодной реакции	k_a , $\text{м}/\text{с}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Постоянная переноса на аноде	α , безразмерная	0.6
Постоянная переноса на катоде	β , безразмерная	0.2
Электропроводимость электролита: 200 моль/ м^3 раствора глюкозы 500 моль/ м^3 раствора глюкозы	k^{lq} , $1/\text{Ом м}$	0.004 0.0032

На рисунке 10 также приведено сравнение экспериментальных и расчетных вольт-амперных кривых для двух концентраций глюкозы – 0.2 М и 0.5 М. Систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали численными методами. Результаты моделирования приведены на рисунке 6. Относительное рассогласование

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

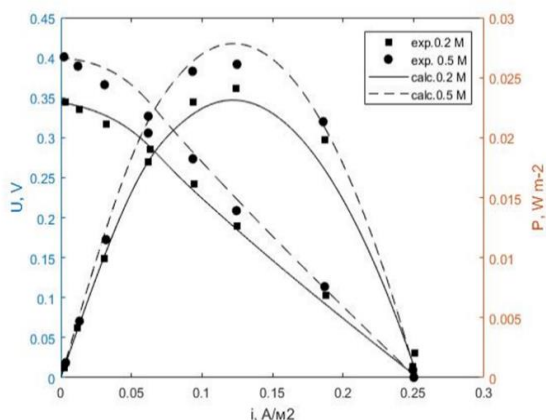


Рисунок 10 – Экспериментальные и расчетные вольт-амперные кривые для БТЭ на основе лакказы и модифицированной золотом сажи в фосфатно-ацетатном буферном растворе (рН 4.7) с концентрацией глюкозы 0.2 М и 0.7 М

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. (рисунок 11), на которых показано, что концентрация участников реакций с увеличением плотности тока падает, а скорости соответствующих электродных реакций – возрастают.

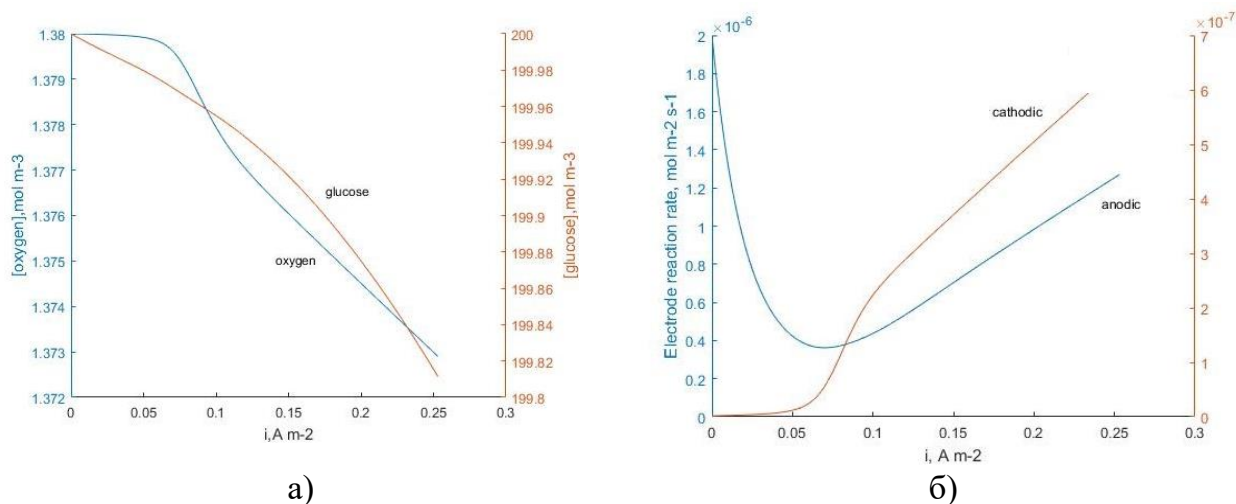


Рисунок 11 – Результаты расчетов по математической модели БТЭ: а) Изменение концентрации кислорода и глюкозы в электролите в зависимости от величины тока для 0.2 М раствора глюкозы; б) Изменение величин анодной и катодной скоростей реакций в зависимости от величины тока

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Богдановская В.А. Биоэлектродокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных углеродных носителях / В.А. Богдановская, И.Н. Аркадьева, М.А. Осина // *Электрохимия*. – 2017. – 53 (12). – С. 1506-1516. (*ВАК, РИНЦ, 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. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018616925. Программный модуль расчета процесса самопроизвольной адсорбционной иммобилизации фермента на углеродном носителе (SOFT) / Кольцова Э.М., Василенко В.А., Аркадьева И.Н., Фокина Е.А.; заявитель и патентообладатель Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева № 2018614370 заявл. 28.04.2018, опубл. 09.06.2018.

3. 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*).

4. 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*).

5. 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*).

6. 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*).

7. 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*).

8. 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*).

9. Василенко В.А. Разработка математической модели биотопливного элемента на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы / В.А. Василенко, И.Н. Аркадьева, А.С. Скичко, Э.М. Кольцова // *Успехи в химии и химической технологии*. – Москва, 2016. – Т. 30. – С. 87-90. (*РИНЦ*).

10. Аркадьева И.Н. Математическая модель адсорбции лакказы на углеродном носителе при конструировании катода биотопливного элемента / И.Н. Аркадьева, В.А. Василенко, Е.А. Фокина, Э.М. Кольцова // *Успехи в химии и химической технологии*. – Москва, 2017. – С. 87-89. (*РИНЦ*).

11. Аркадьева И.Н. Математическая модель электроокисления глюкозы на саже, модифицированной золотом, в слабокислой среде / И.Н. Аркадьева, Е.А. Фокина, В.А. Василенко, Э.М. Кольцова // *Успехи в химии и химической технологии* – Москва, 2018. – Т. 32. – С. 62-65. (*РИНЦ*).

12. Сударев Г.М. Влияние рН электролита и металлической фазы катализатора на процесс электроокисления глюкозы / Сударев Г.М., Радина М.В., Аркадьева И.Н., Василенко В.А., Богдановская В.А. // материалы XXXI Международной научно-практической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» – Тула, 2022. – С. 92 – 97. (*РИНЦ*).

13. Богдановская В.А. Биоэлектрокаталитическое восстановление кислорода лакказой, иммобилизованной на различных носителях, и разработка катода БТЭ / В.А. Богдановская, М.А. Осина, И.Н. Аркадьева, М.Р. Тарасевич, Е.А. Малеева // *Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов VI Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева*. – Москва, 2014. – С. 9-11.

14. Аркадьева И.Н. Влияние структуры углеродных материалов на электрокаталитическую активность лакказы в реакции восстановления кислорода» / И.Н. Аркадьева, В.А. Богдановская // X Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2015». – Москва, 2015. – С. 120-121.

15. Василенко В.А. Разработка биотопливного элемента на основе лакказы и глюкозодегидрогеназы / В.А. Василенко, И.Н. Аркадьева, А.С. Скичко, Э.М. Кольцова

// Сборник материалов Российско-Швейцарского семинара «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей». – Москва, 2016. – С. 53-55.

16. 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 // International Conference on Green Energy Technology (ICGET 2017). – Рим, 2017. – P. 012017.

17. Аркадьева И.Н. Электроокисление глюкозы в слабокислом растворе на электроде с катализатором на основе сажи, модифицированной золотом: экспериментальные исследования и математическое моделирование / И.Н. Аркадьева, В.А. Богдановская, В.А. Василенко, Е.А. Фокина, Э.М. Кольцов // XII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2017». – Москва, 2017. – С. 222-224.

18. Arkadeva I. Glucose-oxygen biofuel cell based on laccase cathode and gold-modified carbon black anode: experimental research and mathematical modelling / I Arkadeva, V Vasilenko, V Bogdanovskaya, G Sudarev and E Koltsova // 3rd International Conference on Green Energy and Environment Engineering 22-24 July 2020 (CGEEE 2020) – Сеул, 2020. – 633.

19. Arkadeva I.N. Research and mathematical modeling of functioning processes of microbial biofuel elements with biotic catalysts / I.N. Arkadeva, V.A. Vasilenko // Международная научная конференция «Science. Education. Practice» 8 April 2023 – (Дели, 2023 г.) – 2023. – P. 67 – 75. DOI 10.34660/INF.2023.50.31.059.