

Отзыв официального оппонента

На диссертационную работу **Аркадьевой Ирины Николаевны** «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе», представленную 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.

Актуальность темы исследования

Развитие энергетической отрасли является одним из ключевых направлений государственной поддержки в РФ, поскольку она является базовой для других отраслей. 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.

Биотопливные элементы – это устройства, которые путем биокаталитического окисления органических и неорганических веществ преобразуют энергию химических связей в электричество. Они могут быть использованы для питания автономных устройств, зарядки мобильных устройств, питания маломощных осветительных приборов. Биотопливные элементы считаются экологически чистыми, поскольку в качестве катализатора выступают иммобилизированные ферменты или клетки микроорганизмов. На сегодняшний день не существует технологий биотопливных элементов с высоким уровнем готовности технологий, несмотря на интенсивные исследования ученых разных стран.

Основными задачами, которые остаются актуальными при разработке биотопливных элементов, являются выбор катализатора и его иммобилизация на аноде; совмещение биокатализатора с углеродными материалами, без потери активности катализатора; оптимизация режимов работы биотопливной ячейки, обеспечивающих достижение высокой плотности тока, и ее конструкции.

Работа Аркадьевой Ирины Николаевны посвященная разработке и исследованию материалов для электродов БТЭ глюкоза – кислород, а также созданию лабораторного макета ячейки БТЭ и проверки его эффективности, является актуальной.

Цель диссертационной работы

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.

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 биоэлектро-каталитического восстановления кислорода лакказы;

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.

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 $20\text{Au}/\text{XC-72R}$, 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.

Анализ содержания диссертационной работы

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

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи исследования, изложена научная новизна, указана практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен подробный анализ научно-технической литературы по теме исследований, позволивший соискателю определить технологический уровень имеющихся решений, в том числе необходимость разработки конструкции БТЭ без мембраны и без медиатора, и сформулировать цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных исследований, фокус которых был направлен на исследование процессов и явлений, протекающих на электродах БТЭ. Аркадьевой Ириной Николаевной были проведены электрохимические измерения с применением трехэлектродной ячейки с разделенными электродными пространствами на плавающих газодиффузионных электродах (ПЭ). Соискателем проведены исследования процессов, протекающих на аноде и катоде.

При исследованиях активности лакказы в реакции электровосстановления кислорода были изготовлены несколько типов электродов, отличающихся удельной площадью поверхности за счет использования нескольких видов углеродных материалов. Каталитическое электроокисление глюкозы было более эффективным в случаях, когда число молекул фермента на единицу поверхности электрода было максимальным, при этом электрод имел пористую структуру пригодную для транспорта кислорода к активным центрам. Даны рекомендации по формированию электрода на основе углеродных нанотрубок с максимальным заполнением ферментом его поверхности, что наряду с эффективной подачей кислорода позволяет достичь удельного тока около 640 мкА/см^2 при потенциале 400 мВ.

При исследовании анодного процесса Аркадьевой Ириной Николаевной показано, что кислород не оказывает значительного влияния на процесс и в присутствии глюкозы достигается стационарный потенциал около 150 мВ. Такие достигнутые значения позволили соискателю предположить, что использование предложенных катода и анода в БТЭ позволит достигнуть напряжения разомкнутой цепи порядка 550 мВ.

В третьей главе дано описание использованного в работе математического аппарата для моделирования самопроизвольной адсорбции лакказы в объем углеродного материала электрода, процессов электровосстановления кислорода на катоде и электроокисления глюкозы на аноде.

В основе модели адсорбции лакказы лежит второй закон Фика. Математическое описание процессов, протекающих на электродах, включает уравнения формальной и электрохимической кинетики, материальный баланс и баланс заряда. Для анода было сделано допущение, что электрохимическая реакция протекает не на всей поверхности катализатора, а только на его активных центрах, что позволяет учесть замедление реакции за счет блокировки части активных центров.

Для описания связи потенциала с плотностью тока было применено уравнение Пуансона с применением коррекции Бруггеманна для учета разницы в проводимости ионной и электронной фаз.

Значение суммарной плотности тока электрода рассчитывали путем интегрирования локальных плотностей тока по толщине активного слоя электрода.

В четвертой главе показаны результаты проведенных вычислительных экспериментов с использованием предложенного математического аппарата. Соискателем была проведена параметризация моделей и были определены вероятность адсорбции лакказы, коэффициент диффузии, кинетические константы скоростей реакции и другие.

Представлены результаты вычислений: зависимости распределения количества фермента по толщине активного слоя и от концентрации исходного раствора фермента, а также кривые накопления вещества различными слоями углеродного материала в зависимости от времени адсорбции.

Получены профили изменения концентраций кислорода в активном слое катода и глюкозы в активном слое анода в зависимости от времени и от толщины. Получены прогнозируемые значения плотности тока.

На основании проведенных вычислений Аркадьевой Ириной Николаевной даны рекомендации по массе загрузки углеродного материала при изготовлении катода и катализатора – при изготовлении анода.

В пятой главе дано описание созданного макета БТЭ и результатов ее испытания, включающих варьирование концентрации глюкозы, изменение рН ячейки. Было показано, что при изменении рН с 4.7 до 8.0 скорость восстановления кислорода снижается, но при этом возрастает максимальная плотность мощности с 2.6 мкВт/см² (рН 4.7) до 44 мкВт/см² (рН 8) благодаря возрастанию активности анода.

Для более детальной оценки влияния параметров на эффективность работы ячейки была разработана математическая модель с учетом биоэлектрохимической кинетики, материального баланса и баланса заряда внутри БТЭ.

Математическая модель была использована для оптимизации режимов работы БТЭ, что позволило соискателю определить концентрацию глюкозы, которая обеспечивает максимальную плотность мощности при максимальном значении плотности тока и составляет 0.546 М. Кроме того, Аркадьевой Ириной Николаевной было показано, что с ростом плотности тока возрастают скорости реакций на электродах, что приводит к закономерному снижению концентраций участвующих в реакциях веществ.

В заключение сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Диссертация изложена техническим языком, материал структурирован по главам, содержит поясняющие схемы и графики. Автореферат отражает суть и содержание диссертации.

Достоверность результатов исследования подтверждена согласованностью полученных экспериментальных данных с данными, представленными в литературе, а также с результатами математического моделирования.

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях; результаты опубликованы в 10 статьях в российских и международных журналах, включая сборники статей по результатам конференций, индексируемые в российских и международных базах данных, в т.ч. 1 статья опубликована в рецензируемом научном журнале, рекомендованном ВАК Минобрнауки России (статья по защищаемой специальности), 6 публикаций в изданиях, входящих в список Scopus и 3 публикации в изданиях, входящих в список РИНЦ. У автора имеется 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ от 2018 г.

Личный вклад автора не отражен во введении диссертации и автореферате. Статьи и тезисы опубликованы в соавторстве, что не позволяет оценить степень участия автора.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

По работе имеется ряд замечаний:

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 сообщается, 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 уравнения (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.

Соответствие диссертации научной специальности

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 аппаратного 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».

Заключение

Диссертационная работа **Аркадьевой Ирины Николаевны** «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему и имеет практическую значимость.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий в части:

- 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.

- Способы, приемы, методология изучения нестационарных режимов протекания процессов в химической аппаратуре, в том числе с целью формирования предпосылок эффективного управления и автоматизации.

- Развитие теории и практики создания процессов, аппаратов, технологий, обеспечивающих создание автоматизированных цифровых производств.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 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.

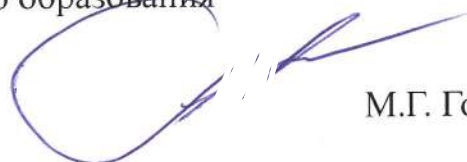
По объему исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа полностью соответствует Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утверждённого приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД. 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 её автор заслуживает присуждения 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».

Я, Гордиенко Мария Геннадьевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Аркадьевой Ирины Николаевны (соискателя), и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

Гордиенко Мария Геннадьевна,
доктор технических наук по специальности
2.6.13 (05.17.08) – «Процессы и аппараты
химических технологий», доцент,
профессор кафедры химического и
фармацевтического инжиниринга
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева



М.Г. Гордиенко

125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, +7 (495) 495-00-29
E-mail: gordienko.m.g@muctr.ru

Личную подпись профессора кафедры
химического и фармацевтического инжиниринга,
доцента, д.т.н. Гордиенко М.Г. удостоверяю.

*Генеральный секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева
д-р хим. наук И.А. Мещеряков*



И.А. Мещеряков

07.12.2023