

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе  
Аркадьевой Ирины Николаевны на тему: «Математическое моделирование и оптимизация процессов, протекающих в биотопливном элементе»,  
представленной на соискания 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 диссертации.** Биологические топливные элементы (БТЭ) представляют собой устройства, которые используют биологические компоненты (ферменты и микроорганизмы) как катализаторы для генерации электричества. В отличие от химических топливных элементов, использующих водород, этанол и метанол как топливо, очень дорогие катализаторы, работающих, как правило, в коррозионно-агрессивных электролитах, БТЭ в качестве топлива могут использовать энергетически ёмкие, но электрохимически пассивные вещества (углеводы, органические кислоты, спирты, а также многие органические отходы. Это открывает возможность одновременного решения энергетической и экологической проблем.

Биотопливные элементы демонстрируют высокую эффективность преобразования энергии, мягкие условия эксплуатации, простую структуру и, самое главное, превосходную биосовместимость и длительный срок службы без периодической заправки, поскольку органические соединения и кислород в организме человека могут использоваться в качестве топлива и окислителя. Интеграция топливных элементов в имплантируемые устройства *in vivo* (в качестве имплантируемой мощности медицинского устройства или имплантируемого медицинского датчика) в значительной степени сократит медицинские расходы и облегчит страдания пациентов.

Для медицинских приложений перспективной представляется конструкция безмедиаторных и безмембранных БТЭ, в которой участники и продукты электродных реакций являются возобновляемыми и экологически чистыми. Естественно, в качестве таких субстратов можно использовать глюкозу и кислород как наиболее доступные, широко распространенные и экологически чистые вещества. В этом случае в качестве катализатора для катода можно использовать лакказу – активный и стабильный фермент, ускоряющий реакцию электровосстановления кислорода до воды, а в качестве катализатора на аноде – модифицированную золотом сажу, на котором глюкоза окисляется в условиях, благоприятных для функционирования катода на основе лакказы.



Для более глубокого понимания основных закономерностей функционирования подобных систем и расширения потенциала их практического применения требуется формирование математического аппарата, способного предсказывать параметры, от которых зависят выходные характеристики БТЭ. В этой связи тема представленной диссертационной работы Аркадьевой И. Н. является **актуальной**.

**Целью диссертационной работы** являлось разработка и исследование электродных материалов для биотопливного элемента на основе глюкозы (анод) и кислорода (катод), получение экспериментальных данных, характеризующих работу БТЭ, и сформировать на их основе математический аппарат, описывающий данную систему, и позволяющий выделить основные закономерности, обеспечивающие эффективность его работы.

Для достижения поставленной цели соискателем решались **следующие задачи**:

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 безмембранного БТЭ 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.

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

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



### **Научная новизна.**

1. Разработаны эффективные каталитические системы и создан на их основе безмедиаторный и безмембранный биотопливный элемент на основе глюкозы (анод) и кислорода (катод).

2. Впервые на основе математического аппарата дробного дифференцирования разработаны математические модели:

- иммобилизации фермента с учетом пористой структуры углеродного носителя;
- прямого биоэлектрокаталитического восстановления кислорода лакказой;
- электрокаталитического окисления глюкозы с учетом изменения числа активных центров катализатора.

3. Разработанные математические модели позволили установить основные закономерности протекания физико-химических и биоэлектрокаталитических процессов в исследуемых системах, провести оптимизацию количества углеродного материала на электродах и глюкозы в питающем растворе.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

1. Проведены экспериментальные и теоретические исследования физико-химических и биоэлектрохимических процессов и явлений, протекающих в безмедиаторном и безмембранном БТЭ с катализаторами на основе лакказы (катод) и модифицированной золотом сажи (анод).

2. 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.

3. Разработаны:

- математическая модель самопроизвольной адсорбционной иммобилизации лакказы на УМ различной природы. На основе полученных данных определены структурные параметры УМ, влияющие на эффективность адсорбции;
- математические модели процессов электровосстановления кислорода на катоде на основе лакказы и электрокаталитического окисления глюкозы на аноде с катализатором 20Au/XC-72R, способные предсказать электрохимические характеристики исследуемых электродных процессов.



- математическая модель БТЭ, способная оптимизировать электрохимические характеристики исследуемой системы.

4. Сформулированный на основе обширных экспериментальных исследований математический аппарат позволил создать теоретическую базу для последующего расширения возможностей практического применения безмедиаторных и безмембранных биотопливных элементов.

**Методология и методы исследования.** Для достижения целей диссертационной работы были использованы: спектрофотометрический метод анализа для определения количества лакказы в растворе и на электродах; 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; электрокаталитического окисления 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 безмембранного и безмедиаторного БТЭ при использовании созданных катализаторов. Исследование влияния состава активного слоя 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.

**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 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Автореферат диссертации адекватно отражает содержание диссертационной работы.

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 не полная. 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 рис. 5.9 указано «Экспериментальные и полученные в результате расчета по математической модели БТЭ...». Не указано, какие зависимости, какие модели?

- в подписи под 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.

На основании выше изложенного считаю, что 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 завершённым 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, объёму 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», утверждённого приказом и. о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103ОД, предъявляемым 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.

Официальный оппонент:

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

 Казаринов Иван Алексеевич

« 4 » декабря 2023 г.

Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: 8 (8452) 51-64-13

E-mail: kazarinovia@mail.ru

Подпись профессора Казаринова И. А.  
заверяю:

Ученый секретарь СГУ, к.х.н., доцент

