


«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Федерального  
исследовательского центра проблем  
химической физики и медицинской  
химии Российской академии наук  
доктор химических наук



 Э.Р. Бадамшина  
«01» декабря 2023 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального  
исследовательского центра проблем химической физики и медицинской  
химии Российской академии наук на диссертационную работу

**Аркадьевой Ирины Николаевны**

на тему "**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, 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**Актуальность темы.** Биотопливные элементы (БТЭ) являются одним из видов альтернативных источников энергии, в котором энергия взаимодействия топлива с окислителем преобразуется в электроэнергию путем биоэлектрокаталитических реакций. В качестве биокатализаторов используют ферменты и их каскады, живые микроорганизмы и их ансамбли или искусственно получаемые фрагменты активных молекул ферментов – биомиметики. Интерес к таким системам обусловлен возможностью использования процессов, протекающих в живой природе, для генерации и последующего накопления электроэнергии. Ферментативные топливные элементы, в которых в качестве катализаторов работают выделенные из живых организмов белки (ферменты) являются, с одной стороны, одним из модельных устройств, а с другой – перспективны для использования в устройствах питания в имплантируемых приборах. Сложность процессов, протекающих в биотопливном элементе, сложность его организации обуславливают острую проблему недостаточного описания и понимания

лимитирующих процессов в таких устройствах, а следовательно, создание и работу таких устройств в неоптимальных режимах. В связи с этим цель, поставленная в работе Аркадьевой И.Н. – 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., - представляется обоснованной и актуальной.

В рамках поставленной цели в работе Аркадьевой И.Н. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих практическую ценность:

1. Разработан безмембранный асимметричный биотопливный элемент с биокатализатором катода (лакказы) и неорганическим катализатором анода, основанный на прямом электронном переносе с электрода на фермент.
2. Проведено построение математических моделей, описывающих иммобилизацию фермента на пористом углеродном носителе, прямое биоэлектрокаталитическое восстановление кислорода лакказой и электроокисление глюкозы на золотосодержащем катализаторе, учитывающее число активных центров катализатора.
3. Проведенное математическое описание позволило провести оптимизацию количества используемого углеродного материала на электродах и концентрацию топлива (глюкозы) в растворе.

Полученные результаты развивают **теоретические** представления о физико-химических закономерностях процессов, протекающих в ферментативных биотопливных элементах.

**Практическая ценность** результатов работы заключается в созданном математическом аппарате, позволяющем проводить оптимизацию состава биокатода и анода БТЭ без большого количества экспериментов, что позволяет минимизировать трудозатраты на эксперименты за счет использования «цифрового двойника».

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.

**Достоверность** полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа, согласованностью полученных

результатов моделирования и экспериментальных результатов, непротиворечивостью полученных закономерностей известным из литературы. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах, индексируемых в РИНЦ или международных базах данных Web of Science и Scopus (приравнены к классификатору К1 на основании информационного письма Высшей аттестационной комиссии при Минобрнауки России от 6 декабря 2022 № 02-1198 "О категорировании Перечня рецензируемых научных изданий" и Рекомендации ВАК при Минобрнауки России от 26.10.2022 N 2-пл/1). Модельные решения защищены одним свидетельством о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Работа достаточно хорошо структурирована, изложена на 153 страницах, содержит 83 рисунка и 11 таблиц, список цитируемой литературы насчитывает 145 библиографических наименований.

Во *введении* к диссертации обоснована практическая и научная актуальность исследуемой темы и показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и суммированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту. Отмечено, что диссертация носит плановый характер и выполнена при поддержке РФФИ и в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030». *Первая глава* представляет собой обзор литературы, в котором автор рассматривает известные работы в области используемых им решений в БТЭ: лакказный катод и золотой анод. Основное внимание автор уделяет известным математическим моделям БТЭ и их анализу. *Вторая глава* содержит описание материалов и экспериментальных методов, используемых в работе и привлекаемых для получения дополнительной информации о системе, а также результаты экспериментов, необходимых для получения исходных параметров при построении моделей. В *третьей* и *четвертой главах* автор сосредотачивается на описании моделей и алгоритмов расчета адсорбции лакказы на пористом углеродном материале, восстановления кислорода на таком биокаталитическом электроде и окисления глюкозы на катализаторе золото на саже. Даются результаты моделирования и предлагаются пути оптимизации состава БТЭ по результатам моделирования. *Пятая глава* посвящена разработке лабораторного макета БТЭ и его испытаниям, а также моделированию работы такого БТЭ. В *заключении* суммированы основные

результаты и сделаны выводы по работе и рассмотрены дальнейшие перспективы работы.

Стоит отметить, что работа Аркадьевой И.Н. 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 сходимости 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.

Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не снижают общую положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

**Заключение.** 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 ФГБОУ ВО «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 в пп. 1, 3, 4, 7, 13 и 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в пп. 1, 6, 7, 9, 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 (02.00.04 - 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 (02.00.04 – 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.).

Председатель секции №6 Ученого совета  
Ведущий научный сотрудник ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
Кандидат химических наук (02.00.21 – химия твердого тела)

 Лысков Николай Викторович

Ученый секретарь секции № 6 Ученого совета  
Ведущий научный сотрудник ФИЦ ПХФ и МХ РАН  
Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия)

 Шилкин Сергей Павлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

[www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru)

тел. (49652)21681

E-mail: [zolek@icp.ac.ru](mailto:zolek@icp.ac.ru)