

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Алексеенко Анастасии Анатольевны

«УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ, МОРФОЛОГИЕЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ»

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Широкое коммерческое использование топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) ограничивается высокой стоимостью платиносодержащих электрокатализаторов в составе каталитических слоёв мембранно-электродных блоков ПОМТЭ и их недостаточной стабильностью в реальных режимах работы. Применяемые сегодня подходы к получению электрокатализаторов на основе платины не позволяют одновременно достичь высокой удельной активности, низкой загрузки драгоценного металла и длительной сохранности рабочих характеристик при многократных циклах запуска-остановки ПОМТЭ и переменных нагрузках. Особенно сложной остаётся проблема создания биметаллических систем, в которых второй компонент (например, медь) повышает каталитическую эффективность, но при этом склонен к выщелачиванию, вызывая деградацию протонпроводящей мембраны и потерю мощности ПОМТЭ. Традиционные подходы к синтезу и активации таких материалов не учитывают тонкие взаимосвязи между условиями формирования наночастиц, их морфологией, распределением компонентов по объёму и поверхности, а также последующими изменениями структуры в ходе электрохимической эксплуатации.

В этой связи существует потребность в новых методах, позволяющих управлять процессами зарождения и роста наночастиц на ранних стадиях синтеза, формировать внутреннюю архитектуру частиц с заданным градиентом состава, подбирать режимы электрохимической обработки, минимизирующие нежелательные превращения поверхности каталитически активной фазы, и оценивать долговечность электрокатализаторов с учётом реальных механизмов их изменения во времени. В связи с этим, цель и задачи диссертационной работы Алексеенко А.А., направленные на повышение эффективности и эксплуатационной стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для ПОМТЭ представляют собой актуальную научную задачу. Её решение связано с оптимизацией состава и строения электрокаталитически активных платиносодержащих материалов, а также с выявлением факторов, определяющих их активность и склонность к деградации при протекании реакции восстановления кислорода (РВК).

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, обеспечивается корректностью поставленных задач, обоснованностью принятых положений и допущений, использованием апробированных методов исследований и сертифицированных средств измерения. Основные выводы диссертации не противоречат опубликованным ранее в независимых источниках результатам исследований по рассматриваемой тематике.

Достоверность и новизна научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов обеспечивается обоснованным применением комплекса электрохимических методов, включая циклическую и линейную вольтамперометрию, хроноамперометрию и метод вращающегося дискового электрода, а также современных физико-химических методов исследования (термогравиметрия, дифрактометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с элементным картированием).

Основные результаты диссертации достаточно полно изложены в 33 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов работ на соискание ученой степени доктора наук, в 2 патентах РФ на изобретение и многократно обсуждались на всероссийских и международных конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей формирования, структурной перестройки и электрохимического поведения платиносодержащих электрокатализаторов для ПОМТЭ, а также в разработке научных подходов к управлению их активностью и стабильностью в РВК.

Основные положения научной новизны состоят в следующем:

- Развиты научные представления о регулируемом формировании платиновых наночастиц в условиях жидкофазного синтеза и показана роль монооксида углерода в управлении характеристиками получаемых материалов.
- Установлена взаимосвязь между размерной однородностью наночастиц платины и характером их распределения на поверхности углеродного носителя, с одной стороны, и электрохимически активной поверхностью, каталитической активностью и устойчивостью к деградации – с другой.
- Развиты подходы к формированию биметаллических PtCu-катализаторов с контролируемой пространственной организацией платины и меди в наночастице, позволяющей повысить устойчивость материала к электрохимической деградации.
- Установлены закономерности влияния потенциала электрохимической обработки на изменение состава, структуры и функциональных свойств PtCu/C электрокатализаторов. Определены условия, при которых удаётся сохранить высокую активность и ограничить нежелательную перестройку поверхности.
- Обоснована возможность направленного изменения поверхностного состава PtCu/C электрокатализаторов с помощью химической обработки как способа повышения их функциональных характеристик.
- Сформирована методология комплексного изучения деградации электрокатализаторов, объединяющая электрохимические испытания и локальный анализ микроструктуры до и после эксплуатации.

Полученные результаты уточняют представления о взаимосвязи между составом, строением и режимами обработки платиносодержащих наноматериалов и создают научную основу для разработки более активных и стабильных электрокатализаторов для ПОМТЭ.

Теоретическая значимость диссертации состоит в развитии представлений о закономерностях протекания РВК на платиносодержащих наноструктурных электрокатализаторах и о механизмах изменения их свойств при электрохимическом воздействии. Установлены закономерности формирования платиновых наночастиц в жидкой фазе и показана роль монооксида углерода в регулировании процесса роста

наночастиц и их размерного распределения. Раскрыта взаимосвязь между пространственной организацией компонентов в биметаллических PtCu наночастицах и их устойчивостью к селективному растворению меди. Уточнены представления о потенциал-зависимой перестройке поверхности PtCu/C-катализаторов и определены условия, влияющие на сохранение их каталитической активности. Разработан подход к оценке стабильности электрокатализаторов, основанный на совместном анализе электрохимических характеристик и локальных микроструктурных изменений. Показано, что характер деградации материалов определяется не только их составом и строением, но и режимом электрохимических испытаний. Полученные результаты формируют теоретическую основу для прогнозирования поведения и направленного совершенствования электрокатализаторов для ПОМТЭ.

Практическая значимость диссертации обусловлена разработкой:

1) научно обоснованных подходов к управлению составом, структурно-морфологическими и электрохимическими свойствами:

- Pt/C электрокатализаторов, оптимизированная технология производства которых была внедрена в производственную деятельность ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» и позволила освоить производство Pt/C электрокатализаторов с выходом не менее 100 г за цикл, что подтверждено Актом № 6/015 от 10.05.2026 о внедрении результатов диссертационного исследования;
- PtCu/C электрокатализаторов с градиентной структурой наночастиц PtCu, характеризующихся относительно высокой электрокаталитической активностью в реакции электрохимического восстановления кислорода и устойчивостью к селективному растворению меди в процессе эксплуатации;

2) методики оценки эволюции структурно-морфологических характеристик платиносодержащих электрокатализаторов в процессе эксплуатации с применением просвечивающей электронной микроскопии с идентичным расположением исследуемых участков.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Алексеенко А.А. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание Автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. В разделе 3.5, посвящённому выяснению влияния массовой доли платины на микроструктуру и функциональные свойства электрокатализаторов, автор использует два понятия: «микроструктура» и «морфология». На стр. 123 указано: «Более детальная информация о размерах и морфологии наночастиц была получена методом ПЭМ...» (хотя раздел посвящён, как следует из его наименования, именно микроструктуре электрокатализатора, а не его морфологии). Из морфологических характеристик наночастиц приведён только их средний размер. Ключевой микроструктурной характеристикой, влияющей на функциональные свойства электрокатализатора, как было установлено автором, является равномерность пространственного распределения наночастиц платины по носителю (или пространственная однородность). К сожалению, автором не предприняты попытки оценить количественно этот параметр равномерности распределения в данном разделе диссертации, несмотря на то что, в разделе 4.2. такая оценка была проведена.

2. В разделе 4.2. автор проводит глубокий анализ результатов ПЭМ для четырёх коммерческих Pt/C электрокатализаторов и уже количественно оценивает характер распределения наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, рассчитывая долю наночастиц платины, не контактирующих с соседними наночастицами. Для всех четырёх электрокатализаторов характерна тенденция: увеличение размера наночастиц приводит к снижению равномерности пространственного распределения. Возникает вопрос, какая из этих двух характеристик вносит наибольший вклад в функциональные свойства Pt электрокатализаторов? И можно ли количественно связать характер распределения наночастиц по поверхности носителя с функциональными характеристиками электрокатализатора?
3. В таблицах 4.1 и 4.3. приведены параметры Pt/C электрокатализаторов (средний размер кристаллитов по результатам РФА и средний размер наночастиц по результатам ПЭМ). Для одних и тех же материалов (PM20, PM40, HiSPEC4000) эти параметры различаются. Также различаются значения ЭХАП после стандартной предподготовки рабочего электрода для материала HiSPEC4000 (Таблицы 3.6 и 4.2). Обусловлено ли это различиями в методиках подготовки образцов перед исследованиями? И для чего проводилось повторное определение этих параметров для одних и тех же образцов, но изучаемых в разных сериях электрокатализаторов?
4. На стр. 175 диссертации приведены ЦВА PtCu электрокатализаторов в сравнении с коммерческим Pt/C электрокатализатором HiSPEC3000 в присутствии адсорбированного СО, из которых следует, что наличие меди в составе электрокатализатора способствует снижению перенапряжения процесса электроокисления СО по сравнению с монометаллическим Pt/C электрокатализатором. Однако сравнение проводится с коммерческим Pt/C материалом HiSPEC3000. Корректно было бы для сравнения привести результаты Pt/C синтезированных, во-первых, с применением подхода, аналогичного подходу к синтезу PtCu электрокатализаторов, и, во-вторых, подвергшихся, как и PtCu кислотной обработке.
5. На странице 175 Автор кратко обсуждает мультиплетность зарегистрированных пиков окислительной десорбции СО, которую, как автор справедливо отмечает, корректно интерпретировать с имеющимся набором экспериментальных результатов не представляется возможным, но не уделяет должного внимания обсуждению сравнения значений ЭХАП, рассчитанных по заряду, пошедшему на адсорбцию водорода и на окисление СО. При описании результатов, представленных в таблице 5.4 указано, что: «Активная площадь всех изученных образцов, определенная по десорбции монооксида углерода, коррелирует со значениями, рассчитанными по водороду (табл. 5.4, рис. 5.13).». Однако для образца HiSPEC3000 согласованность между результатами, полученными двумя методами, отсутствует (таблица 5.4). В связи с чем возникает вопрос, какие физические или методические причины могут обуславливать расхождение в результатах оценки ЭХАП двумя разными методами именно для образца HiSPEC3000?
6. В разделе Введения «Методология и методы исследования» (стр. 22) указано, что электрохимические свойства катализаторов изучались в том числе методом импульсной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде и в мембранно-электродном блоке. Вероятно, автор здесь под «импульсной вольтамперометрией» понимает применение многократных прямоугольных импульсов потенциала в соответствии с одним из протоколов стресс-тестирования электрокатализаторов (многократное

наложение прямоугольных импульсов потенциала 0,4 и 1,0 В с выдержкой по 3 с при каждом значении. Количество импульсов – 10 000). В классической электрохимии под импульсной вольтамперометрией понимают аналитический метод, в котором потенциал рабочего электрода изменяется в виде последовательности импульсов с систематическим изменением их амплитуды или наложением на линейную развёртку, а результирующий сигнал представляет собой вольтамперограмму – зависимость тока от потенциала. В своей же работе автор применяет только два фиксированных значения потенциала (0,4 и 1,0 В), потенциал не сканируется в диапазоне потенциалов. Импульсы при этом имеют невероятно длительную для импульсной вольтамперометрии выдержку – 3 секунды. Регистрирует автор, вероятно, зависимость тока от времени. Следовательно, такой метод исследования корректно было бы назвать многократной ступенчатой хроноамперометрией или импульсной поляризацией.

7. В тексте диссертации встречаются неудачные выражения. Например:

- Стр. 41: «...метод ВДЭ остаётся незаменимым инструментом для изучения активности каталитического материала, исключая влияния транспортных ограничений устройства.». Во-первых, метод ВДЭ позволяет не полностью исключить, а контролировать масс-транспортные ограничения, разделять кинетическую и диффузионную составляющие тока. Во-вторых, не ясно, что здесь понимается под устройством? Электрохимическая ячейка, в которой проводились исследования активности электрокатализаторов или мембранно-электродный блок, который обсуждался по тексту выше?
- Стр. 57: «Изменение свойств электрокатализатора в процессе эксплуатации ПОМТЭ, то есть его способность к сохранению высоких функциональных характеристик, называется стабильностью.». Из предложения следует, что стабильностью называют само изменение свойств, что противоречит смыслу термина «стабильность».
- Стр. 61: «стабильность всех каталитических систем определяется сочетанием различных механизмов деградации...». Автор доказал этот факт не для всех каталитических систем, а только для электрокаталитических и на основе платины.
- Стр. 61: «критическим фактором, определяющим устойчивость катализатора, является размерное и пространственное распределение НЧ;». Не ясно, устойчивость к чему, к деградации, к отравлению?
- Стр. 175: «Активная площадь...коррелирует со значениями, рассчитанными по водороду...». Корректно было бы указать: «...рассчитанными с применением метода адсорбции/десорбции водорода», как это указано в п. 2.8.3 диссертации.

8. В тексте диссертации встречаются незначительные ошибки, опечатки:

- В главе 2 вместо номера подраздела 2.1. указан номер 1.1.
- Стр. 117. в предложении явно пропущено слово: «При проведении синтеза в атмосфере воздуха размер и размер формирующихся наночастиц...».

Заключение

В целом, диссертация Алексеенко А.А. «Управление составом, морфологией и электрохимическими свойствами наноструктурных платиносодержащих электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой решена актуальная научная проблема получения

платиносодержащих электрокатализаторов, характеризующихся оптимальным сочетанием высокой электрокаталитической активности, умеренным содержанием платины в своём составе и длительным ресурсом эксплуатации в составе топливных элементов с протонообменной мембраной, что имеет существенное значение для теории и приложений электрокаталитических процессов, и в более широком плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Диссертационная работа соответствует критериям Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями в действующей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия:

п. 4. Динамика процессов на межфазных границах (кинетика элементарных стадий электродных процессов, кинетика адсорбционных и хемосорбционных процессов, теория переноса электрона и ионов через границу раздела фаз, электрохимическая интеркаляция). Электрокатализ. Электрохимические процессы на пористых электродах, макрокинетика электродных процессов. Трехмерные проточные электроды.

п. 9. Фундаментальные и прикладные аспекты процессов, составляющих основу электрохимических производств. Экспериментальные исследования и моделирование электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, преобразователей тока и др. устройств и реакторов. Электрофлотационные явления и их применения.

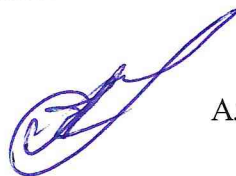
п. 10. Электрохимическая генерация, передача и хранение энергии; оптимизация электролитов, электродных материалов, сепараторов и мембран. Теория, исследование и моделирование химических источников тока (первичных элементов, аккумуляторов, топливных элементов, суперконденсаторов, проточных редокс-батарей). Устройства для преобразования и временного запасаания электрической энергии.

а ее автор Алексеенко Анастасия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент

д.т.н. (2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии),
профессор кафедры «Химические технологии»

Южно-Российского государственного
политехнического университета (НПИ)
имени М.И. Платова



Александра Борисовна Куриганова
«14» сентября 2026 г.

Согласна на обработку персональных данных.

Подпись А.Б. Куригановой заверяю.

Учёный секретарь ЮРГПУ(НПИ)



Н.Н. Холодкова
«14» сентября 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ(НПИ).

346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132

Тел. 8-8635-255967, e-mail: kuriganova_@mail.ru