

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Алексеенко Анастасии Анатольевны
«УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ, МОРФОЛОГИЕЙ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НАНОСТРУКТУРНЫХ
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Разработка и внедрение топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) является одним из наиболее перспективных направлений развития водородной энергетики благодаря ряду выдающихся характеристик ПОМТЭ, включая высокую удельную мощность, относительно низкую рабочую температуру и широкий спектр областей применения от портативных автономных энергоконверсионных устройств до транспортных установок. Эффективность работы топливных элементов в значительной степени определяется скоростью электродных реакций (прежде всего, электровосстановления кислорода), что обуславливает необходимость использования высокоэффективных электрокатализаторов. Платина и её сплавы в виде наночастиц, нанесенных на высокодисперсные углеродные носители, благодаря высокой активности являются наилучшими электрокаталитическими материалами для изготовления электродов ПОМТЭ. Однако современные требования к таким материалам включают не только высокую активность, но и длительный ресурс работы, а также сниженное содержание платины. Одним из наиболее эффективных путей одновременного выполнения данных условий является переход к биметаллическим системам, когда легирование платины неблагородными металлами позволяет оптимизировать каталитические свойства за счёт модификации микроструктуры, варьирования состава и, как следствие, управления электрохимическими характеристиками синтезируемых материалов. При этом наиболее актуальной проблемой является отсутствие универсальных подходов к прогнозируемому синтезу Pt-содержащих, в том числе биметаллических, электрокаталитических материалов с заданными химическим составом, структурно-морфологическими параметрами (размером, формой и пространственным распределением наночастиц), высокой активностью и длительным ресурсом работы, адекватно подтверждаемыми в рамках стандартизированных протоколов лабораторных испытаний с учетом наноструктурной эволюции каталитических систем в ходе электрохимического тестирования при условии корректного выявления основных механизмов деградации. Все эти факторы в совокупности определяют актуальность исследования Алексеенко А.А., целью которого, со-

гласно тексту диссертации, является создание научно обоснованных способов жидкофазного синтеза платиносодержащих наноструктурных электрокатализаторов для ПОМТЭ, обеспечивающих управление составом, микроструктурой и электрохимическими характеристиками получаемых материалов, а также разработка методологии комплексной оценки их активности в реакции восстановления кислорода и стабильности в условиях функционирования.

Актуальность и степень новизны темы диссертационного исследования подтверждается поддержкой этой тематики, оказанной работе Российским научным фондом (4 гранта); Российским фондом фундаментальных исследований (2 гранта); Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К»; Фондом «Иннопрактика», а также в рамках государственного задания Минобрнауки.

Общая характеристика работы

Структура диссертации. Диссертация Алексеенко А.А. состоит из введения, шести глав, заключения, списка используемой литературы из 298 наименований. Материал диссертации изложен на 267 страницах машинописного текста, содержит 82 рисунка и 20 таблиц. В трех приложениях к работе приведены копии документов, подтверждающих внедрение и практическую значимость результатов диссертационного исследования.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цель и задачи исследования.

В **первой** главе проведён критический анализ современного состояния исследований в области электрокатализаторов для положительного электрода ПОМТЭ с учетом принципов работы топливных элементов, известных механизмов протекания реакции катодного восстановления кислорода (РВК) и требований, предъявляемых к электрокаталитическим материалам. Подробно описаны современные подходы к синтезу платиновых и биметаллических катализаторов, а также к управлению их морфологией и архитектурой. Выявлены методологические проблемы адекватной оценки характеристик электрокатализаторов с учетом их деградации в реальных условиях эксплуатации.

Во **второй** главе приведено детальное описание используемых материалов и реактивов, а также методов синтеза платиносодержащих электрокатализаторов, включая оригинальные методики получения Pt/C и биметаллических PtCu/C наночастиц с заданной архитектурой. Изложены методики комплексного физико-химического анализа, электрохимических исследований и тестовых испытаний для характеристики состава, структуры, морфологии, электрохимических свойств и оценки стабильности катализаторов, в том числе в составе мембранно-электродного блока.

В **третьей** главе представлены результаты сравнительного исследования влияния условий жидкофазного синтеза на микроструктуру и функциональные характеристики Pt/C электрокатализаторов. Впервые установлена универсальная роль монооксида углерода как стабилизатора роста наночастиц (НЧ) платины, способствующего подавлению их агрегации и формированию НЧ не только с узким размерным распределением, но и с равномерным пространственным распределением по поверхности углеродного носителя. Показано превосходство полученных Pt/C катализаторов над коммерческими аналогами по электрохимической активности и стабильности.

Разработанные подходы используются в **четвёртой** главе для получения масштабированной серии Pt/C катализаторов с варьируемой долей платины и установления количественной взаимосвязи между микроструктурой и электрохимическими характеристиками полученных электрокатализаторов в реакции катодного восстановления кислорода. Синтезированные материалы продемонстрировали повышенные масс-активность и стабильность по сравнению с промышленными аналогами. В рамках комплексного исследования деградации Pt/C катализаторов по различным международным протоколам ускоренного стресс-тестирования показано, что механизмы деградации качественно различаются в зависимости от условий испытаний.

В **пятой** главе разработаны научные основы получения наноразмерных биметаллических PtCu/C катализаторов с градиентным распределением компонентов. Выявлена роль их архитектуры в формировании оптимального соотношения активности катализатора и его устойчивости к селективному растворению меди. Экспериментально установлено критическое значение потенциала анодной активации, разграничивающее два режима поверхностной реорганизации: селективное растворение меди с сохранением высокой активности и обратное осаждение платины с утолщением оболочки, снижающее активность материала. Установлено влияние кислотной обработки биметаллических электрокатализаторов на стабильность состава и повышение масс-активности.

В **шестой** главе методом просвечивающей электронной микроскопии с идентификацией одних и тех же локальных участков (IL-TEM) впервые визуализирована эволюция отдельных PtCu наночастиц с градиентной архитектурой в процессе электрохимической активации и стресс-тестирования. Систематически сопоставлены механизмы деградации одного и того же биметаллического катализатора в различных протоколах испытаний, что подтвердило необходимость комплексной оценки стабильности при разработке новых материалов.

В **заклучении** сформулированы основные выводы работы, которые логично вытекают из экспериментальных данных, теоретически обоснованы и не противоречат известным научным фактам. Результаты подтверждают, что раз-

работанные подходы к управлению составом и микроструктурой платиносодержащих катализаторов позволяют создавать материалы, превосходящие по активности и стабильности коммерческие аналоги, что обеспечивает базу для импортозамещения в области водородной энергетики. Выводы, сделанные автором по материалам диссертации, являются логичными, теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены, полностью раскрывают содержание работы, не противоречат известным в настоящее время научным фактам по кинетике электрохимических процессов и электрокатализу.

Таким образом, в ходе выполнения диссертационного исследования соискатель достиг поставленной цели и решил соответствующие ей задачи.

Научная новизна исследования и полученных результатов

1. Разработан оригинальный комплексный подход к жидкофазному синтезу платиновых Pt/C и биметаллических PtCu/C электрокатализаторов, обеспечивающий формирование наночастиц с контролируемым размерным и равномерным пространственным распределением, в том числе, за счёт использования монооксида углерода как стабилизатора роста. Впервые достигнуто сочетание повышенной каталитической активности в РВК и устойчивости к деградации за счёт формирования градиентной архитектуры биметаллических PtCu наночастиц. Установлены новые количественные взаимосвязи между составом, микроструктурой и электрохимическими свойствами.

2. Установлены количественные закономерности влияния условий электрохимической активации и кислотной обработки на основные характеристики биметаллических PtCu/C катализаторов. Найдены условия активации, способствующие увеличению активности в РВК. Впервые установлено критическое значение потенциала анодного селективного растворения меди из биметаллических наночастиц, при превышении которого их активность снижается. Показано, что обработка азотной кислотой PtCu/C катализаторов с градиентной архитектурой обеспечивает обогащение поверхности наночастиц платиной, что способствует пятикратному повышению масс-активности по сравнению с коммерческим аналогом Pt/C.

3. В рамках предложенной и апробированной в работе новой комплексной методологии оценки деградации наноструктурных электрокатализаторов, основанной на интеграции электрохимического стресс-тестирования по трём международным протоколам и непосредственного контроля эволюции одних и тех же наночастиц с применением метода просвечивающей электронной микроскопии, выявлена корреляция между доминирующим механизмом деградации и используемым протоколом, на основании чего обоснована необходимость комплексного тестирования новых электрокатализаторов при разработке и масштабировании технологий их синтеза.

Практическая значимость работы

Разработаны и запатентованы способы получения платиноуглеродных и биметаллических PtCu/C электрокатализаторов с заданными структурно-морфологическими характеристиками. Методики синтеза внедрены в производственный цикл серийного выпуска катализаторов серии РМ на базе ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», превосходящих импортные аналоги (HiSPEC3000, HiSPEC4000, E-ТЕК) по ЭХАП, масс-активности в РВК, мощностным характеристикам в составе МЭБ и стабильности при стресс-тестировании. Результаты работы обеспечивают создание отечественного производства электрокатализаторов для ПОМТЭ, способствующего технологическому суверенитету России в области водородной энергетики. Материалы исследования использованы при подготовке учебных курсов «Новые материалы для электрохимической энергетики» и «Коммерциализация научно-исследовательских работ».

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Обоснованность научных положений и выводов, представленных в диссертационной работе, обеспечивается корректным применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов исследования, использованием апробированных методик синтеза и аттестации каталитических материалов, международных стандартизированных протоколов их электрохимического тестирования, а также строгим соответствием полученных экспериментальных данных теоретическим представлениям о кинетике электродных процессов и процессах деградации наноструктурированных катализаторов.

Достоверность результатов исследования базируется на воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с применением сертифицированного оборудования, и согласованности результатов различных методов анализа (порошковая дифрактометрия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде). Характеристики коммерческих образцов сравнения, полученные в данной работе, полностью согласуются с данными независимых исследовательских групп, что подтверждает корректность применённых экспериментальных протоколов. В целом полученные экспериментальные данные не противоречат известным в настоящее время научным фактам по кинетике электрохимических процессов и электрокатализу, механизмам синтеза и деградации наноструктурированных каталитических систем.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода проведена в работе на вращающемся дисковом электроде при потенциале $E = 0.9$ В, который отвечает области смешанного контроля. Следует подробнее пояснить, чем обусловлен выбор данного значения, насколько вариabельными будут выводы об уровне каталитической активности при изменении значения потенциала. В работе не определялись иные, кроме кинетического тока и потенциала полуволны, параметры кинетики РВК (включая ток обмена, гетерогенную константу скорости стадии переноса заряда), анализ значений которых позволил бы дополнительно подтвердить выявленное влияние условий синтеза, структуры и химического состава катализаторов на их активность.

2. При проверке универсальности влияния СО-атмосферы на процессы формирования наночастиц платины обнаружен интересный эффект: в отличие от формальдегида и этиленгликоля, использование муравьиной кислоты в качестве восстановителя, во-первых, уже в отсутствие СО характеризуется наименьшим содержанием платины, а во-вторых, использование атмосферы СО при синтезе наночастиц Pt не влияет на ее содержание, при этом средний размер снижается более чем в три раза. Следует подробнее пояснить, каковы возможные причины такого особого поведения при использовании муравьиной кислоты в качестве восстановителя.

3. Для описания процесса формирования наночастиц платины автор часто использует термины «нуклеация/рост зародышей», в том числе «гомогенной и гетерогенной нуклеации». Кроме того, на стр. 118 утверждается, что «... полученные результаты (рис. 3.11) дают ценную информацию о кинетике формирования зародышей платины». В связи с этим необходимо уточнить, что именно в данном контексте автор подразумевает под «кинетикой», поскольку собственно кинетические закономерности стадии фазообразования в работе, судя по тексту диссертации, не изучались.

4. С чем связано изменение предельного тока на различных электрокатализаторах (рис. 4.4)?

5. Обработка биметаллических Cu,Pt-электрокатализаторов в серной кислоте, в отличие от азотной, не приводит к существенному изменению активности катализатора в РВК. Каковы возможные причины данного эффекта?

6. Селективное растворение меди из Cu,Pt-катализатора рассматривается в работе преимущественно как способ предподготовки с целью удаления меди с поверхности наночастиц, снижающего вероятность дальнейшего «отравления» мембраны ионами меди в ходе работы ПОМТЭ. Каким образом учитывается при этом увеличение дефектности наночастиц, изменение их структуры в ходе избирательного травления меди (рис. 5.8), имеют ли эти факторы значение

(наряду с промотирующим действием меди) для изменения уровня каталитической активности биметаллических наночастиц?

7. С. 199: «... почти все частицы имеют архитектуру «оболочка-ядро»... платина и медь находятся на одних и тех же участках, что подтверждает биметаллический состав НЧ». Действительно, нахождение Pt и Cu на одних и тех же участках может свидетельствовать о биметаллическом составе наночастиц, но противоречит структуре «оболочка-ядро». Необходимо прояснить данное противоречие.

8. В диссертации имеются опечатки и неудачные выражения, например: «низкой степень агломерации» (с. 103), «способы синтеза *характеризуются продолжительностью* во времени» (с. 111), «...*размер и размер* формирующихся наночастиц...» (с. 117), «напряжение холостого хода» (с. 134), «обладающих дефектной платиновой оболочкой» (с. 169). Размер некоторых рисунков можно было бы увеличить для более четкого представления данных. На циклических вольтамперограммах не всегда указано изменение номера цикла.

Замечания и вопросы не снижают общей теоретической и практической значимости исследований Алексеенко А.А., выполненных на очень высоком научном уровне, и могут рассматриваться как пожелания в дальнейшей работе при развитии данного научного направления.

Заключение

По теме диссертации опубликовано 33 научных статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования результатов работ на соискание ученой степени доктора наук, из которых 18 статей опубликованы в журналах категории K1. Получены 2 патента РФ на изобретения. Основные положения и результаты диссертационной работы широко представлены и обсуждены на 30 международных и всероссийских научных конференциях.

Полученные результаты полностью соответствуют поставленной цели и заявленным задачам, отличаются новизной, выводы и заключения обоснованы. Автореферат и опубликованные автором работы полно и корректно отражают основное содержание диссертации.

Официальный оппонент считает, что диссертационная работа Алексеенко Анастасии Анатольевны «Управление составом, морфологией и электрохимическими свойствами наноструктурных платиносодержащих электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 1.4.6. Электрохимия. По актуальности, научной новизне, практической значимости, объему исследований и уровню обсуждения полученных результатов диссертационная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного поста-

новлением 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, как завершенная научно-квалификационная работа, направленная на решение научной проблемы, имеющей существенное значение для развития электрохимии топливных элементов, а ее автор Алексеенко Анастасия Анатольевна заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:
доктор химических наук
(специальность 02.00.04 «Физическая химия»),
доцент, заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»



Козадеров Олег Александрович

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)
Адрес: Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1
Телефон: +7(473)2208546
E-mail: ok@chem.vsu.ru

Даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Козадеров Олег Александрович

25.09.2026

Подпись Козадерова О.А. заверяю
Ученый секретарь Ученого совета
ФГБОУ ВО «ВГУ»




Лопаяева Мария Артуровна