

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 работы. Диссертационная работа Алексеенко А.А. посвящена одной из наиболее востребованных и стратегически значимых проблем современной электрохимической энергетики и материаловедения – разработке высокоэффективных и стабильных электрокатализаторов для катода топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Учитывая современные мировые тенденции глобального перехода к низкоуглеродной экономике и активного развития водородных технологий, создание отечественных конкурентоспособных каталитических материалов является не только научной, но и важной прикладной задачей, напрямую связанной с технологическим суверенитетом страны.

Одной из фундаментальных проблем при создании наноструктурированных и наноразмерных электрокатализаторов является управление их морфологией и свойствами при синтезе, а также соблюдение баланса между активностью и стабильной работой таких катализаторов. Решение этой проблемы требует комплексного подхода, включающего управление размером, формой и пространственным распределением наночастиц металла (платины или ее сплавов/гетероструктур), разработку подходов к оптимизации морфологии и архитектуры частиц в бинарных катализаторах, а также создание и отработку методик, позволяющих прогнозировать и оценивать деградацию катализаторов в условиях, приближенных к реальной эксплуатации. В этом контексте представленная работа, в которой проведено системное исследование подходов и методов жидкофазного синтеза, влияния условий активации катализаторов и механизмов деградации в ходе их работы, является чрезвычайно актуальной и своевременной.

Научная новизна и теоретическая значимость

Автором получен ряд фундаментальных результатов, отличающихся высокой степенью новизны:

1. Доказана возможность стабилизации размера наночастиц платины при их жидкофазном синтезе монооксидом углерода, адсорбция которого подавляет рост, агрегацию/коалесценцию сформировавшихся кристаллов платины независимо от природы восстановителя. В результате получены катализаторы с узким размерным распределением частиц платины по размеру и высокой равномерностью распределения по носителю. Обнаружено узкое временное окно интенсивного роста (первые 5–10 минут), что открывает возможности для целенаправленного управления размером НЧ.

2. Предложена стратегия синтеза биметаллических PtCu/C катализаторов с градиентным распределением металлов (возрастание концентрации Pt от ядра к поверхности). Получение катализаторов с таким распределением позволяет существенно снизить селективное растворение меди при электрохимической активации и стресс-тестировании, повышая стабильность материала.

3. Установлено существование критического значения потенциала (~1.07 В), разграничивающего два режима реорганизации поверхности биметаллических PtCu/C наночастиц при анодной поляризации. Показано, что ниже этого потенциала доминирует селективное растворение меди с сохранением высокой активности в РВК, тогда как при более высоких потенциалах начинается растворение и переосаждение платины, приводящее к утолщению платиновой оболочки и снижению масс-активности. Данный результат важен для оптимизации протоколов электрохимической активации биметаллических систем.

4. Разработана методология комплексной оценки деградации наноструктурированных электрокатализаторов, объединяющая стресс-тестирование по трем протоколам («Катализатор», «Старт-стоп», «Носитель») и прямое наблюдение (визуализация) эволюции одних и тех же наночастиц методом IL-ТЕМ. Проведено сопоставление механизмов деградации одного и того же биметаллического катализатора в различных условиях испытаний. Показано, что механизмы деградации качественно различаются: от преимущественного растворения НЧ без переосаждения (протокол «Катализатор») до окисления носителя с отрывом частиц и их агломерацией (протоколы «Старт-стоп» и «Носитель»). Это создает теоретическую базу для прогнозирования стабильности материалов и обосновывает необходимость комплексного тестирования при разработке новых катализаторов.

Практическая значимость работы

Практическая направленность работы не вызывает сомнений. На основании установленных фундаментальных закономерностей соискатель успешно предлагает и внедряет решения в практику. Так, разработанные методы синтеза Pt/C и PtCu/C катализаторов защищены двумя патентами РФ. Технология получения Pt/C катализаторов масштабирована и внедрена в производственный цикл ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» – единственного в России коммерческого производителя электрокатализаторов для ПОМТЭ. Катализаторы серии РМ (РМ20, РМ30, РМ40, РМ60) прошли успешные испытания как на вращающемся дисковом электроде, так и в составе мембранно-электродных блоков и доказали свою конкурентоспособность в сравнении с импортными аналогами (HiSPEC3000, HiSPEC4000, E-ТЕК).

Разработанные PtCu/C катализаторы после кислотной обработки (особенно азотной кислотой) демонстрируют не только масс-активность в РВК, в 3–5 раз превышающую активность коммерческого Pt/C, но и повышенную стабильность в стресс-тестах. Это открывает перспективы снижения загрузки платины в каталитическом слое без потери производительности.

Результаты работы использованы при подготовке учебных модулей по курсам «Новые материалы для электрохимической энергетики» и «Коммерциализация научно-исследовательских работ», что свидетельствует о высоком педагогическом и методическом значении исследования.

Общая характеристика и структура работы

Диссертация представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на высоком методическом уровне. Она состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы (298 наименований) и трех приложений, подтверждающих внедрение результатов работы. Общий объем – 267 страниц, включая 82 рисунка и 20 таблиц.

Во *введении* обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость результатов работы. Стоит упомянуть, что автор уделяет особое внимание проблеме импортозамещения и технологического суверенитета, и полученные результаты в действительности уже внедрены в практику и обладают коммерческим успехом. Это придает работе очевидную социально-экономическую значимость. *Первая глава* содержит глубокий и критический обзор литературы, охватывающий современное состояние исследований в области электрокатализаторов для ПОМТЭ. Автор систематизирует данные о типах катализаторов, методах их получения, влиянии микроструктуры на активность и стабильность, а также о подходах к оценке деградации. Особо выделены методологические проблемы сопоставимости результатов, полученных на ВДЭ и в МЭБ ТЭ, что важно для понимания «разрыва» между характеристиками, полученными для лабораторных и опытно-экспериментальных образцов. Во *второй главе* изложены методики синтеза и физико-химических исследований, включая современные электрохимические методы, рентгенофазовый анализ, просвечивающую электронную микроскопию (в том числе IL-ТЕМ), рентгенофлуоресцентный анализ и др. Подробное описание протоколов приготовления

каталитических чернил и формирования слоев на ВДЭ, а также стандартизации поверхности, указывает на высокую воспроизводимость и достоверность результатов. *Третья глава* посвящена исследованию влияния природы восстановителя и состава атмосферы на микроструктуру Pt/C катализаторов. Ключевым результатом является доказательство универсального стабилизирующего действия СО. Показано, что синтез в атмосфере СО позволяет получать наночастицы размером ~ 1.5 нм с ЭХАП до $146 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$, что значительно превышает коммерческие аналоги. Особую ценность представляет установление временного окна интенсивного роста (5–10 мин), что дает возможность целенаправленно управлять размером частиц. *Четвертая глава* посвящена масштабированию разработанной технологии и сравнению катализаторов серии РМ с импортными аналогами. Показано, что катализаторы РМ демонстрируют превосходные ЭХАП и масс-активности как до, так и после стресс-тестирования. Отмечена более высокая равномерность распределения НЧ в катализаторах РМ, что является причиной их повышенной стабильности. Внедрение технологии на предприятии «ПРОМЕТЕЙ РД» подтверждает практическую значимость работы. *Пятая глава* суммирует результаты исследования биметаллических систем. Разработан метод получения PtCu/C катализаторов с градиентной архитектурой. Продемонстрировано, что кислотная обработка (особенно HNO_3) позволяет получить высокоактивные и стабильные катализаторы с масс-активностью, значительно превышающей Pt/C. Также исследовано влияние углеродного носителя, включая N-допирование, на свойства катализаторов. В шестой главе представлены результаты ИЛ-ТЕМ исследований. С точки зрения методологии работы она является, пожалуй, самой важной. Так, с помощью ИЛ-ТЕМ визуализирована эволюция одних и тех же PtCu наночастиц в процессе активации и стресс-тестирования. Показано, что увеличение величины анодной поляризации приводит к утолщению платиновой оболочки и снижению активности. Применение трех протоколов стресс-тестирования позволило автору выявить различные механизмы и условия деградации для одного и того же материала. Полученные результаты обосновывают необходимость комплексного тестирования новых катализаторов. *Заключение* содержит обобщение основных результатов, выводы и описывает перспективы для найденных решений. Выводы полностью соответствуют поставленным задачам.

В целом, работа выстроена и изложена логично и четко, таблицы и рисунки достаточно информативны.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных заключений обеспечена использованием современного сертифицированного оборудования, широкого набора взаимодополняющих методов физико-химического анализа, использованием известных теоретических подходов для обработки экспериментальных данных и непротиворечивостью последних известным из научной литературы. Результаты работы широко апробированы – доклады представлены на более чем 30 конференциях разного уровня, в том числе, специализированных. Основные результаты работы опубликованы в 33 научных статьях в рецензируемых журналах (18 относятся к категории K1), получены 2 патента РФ на изобретения. Практическая значимость работы подтверждена внедрением разработанных технологий в производственный цикл ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» и актами о внедрении от профильных организаций.

Содержание автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации.

Тем не менее, в ходе ознакомления с диссертацией возникли следующие **вопросы и замечания**, носящие дискуссионный или технический характер и не снижающие общей высокой оценки работы:

1. В разделе 3.2 автор демонстрирует, что синтез в атмосфере СО приводит к снижению массовой доли платины в катализаторе (например, в таблице 3.2, с 18 до 13% для формальдегидного синтеза или с 17 до 16 % для полиольного). Не ясны причины такого

снижения. Это затруднение осаждения наночастиц на углеродный носитель или потери в процессе фильтрации? И можно ли компенсировать эту потерю увеличением исходной концентрации прекурсора? Кроме того, не ясно, почему в табл. 3.3 для формальдегидного метода синтеза в атмосфере СО содержание платины уже 15.5%, тогда как без СО содержание неизменно в пределах погрешности.

2. В работе установлено критическое значение потенциала ~ 1.07 В для PtCu/C катализаторов. В то же время, автор ограничивается только фиксацией этого значения, без обсуждения причин смены механизма при преодолении данного барьерного потенциала. Обусловлена ли величина данного барьера термодинамикой образования оксидов меди или платины на поверхности, или же это, скорее, кинетический эффект, нехватки реагентов или замедленности каких-то стадий? Отсюда следует и прогностический вопрос о степени универсальности этого значения потенциала для других биметаллических систем (PtNi, PtCo).

3. При сравнении активности на ВДЭ и в МЭБ (табл. 5.4, рис. 5.14г) наблюдается значительное различие в эффективности PtCu/C-HNO₃. Так, в опытах на ВДЭ он в несколько раз активнее Pt/C, а в МЭБ показывает лишь сопоставимую мощность. Не ясно, чем обусловлено такое различие при прочих равных условиях. Является ли причиной неоптимальная геометрия тестовой ячейки (каналы, ребра, толщины слоев) или состав (содержание иономера в слое и т.п.)? Следует ли ожидать, что оптимизация ТЭ позволит реализовать потенциал биметаллического катализатора в полной мере?

4. В разделе 5.4 при изучении влияния носителя отмечается, что использование графеноподобного N-допированного носителя привело к снижению масс-активности, что объяснено затруднениями массопереноса кислорода. Хотелось бы увидеть пояснения, какие именно структурные характеристики (размер пор, межслоевое расстояние) являются критическими для обеспечения эффективного массопереноса в таких материалах, и каковы возможные пути решения этой проблемы.

5. В шестой главе метод IL-ТЕМ использован для изучения эволюции наночастиц. Однако при переносе катализатора на золотую сеточку и последующем электрохимическом тестировании условия несколько отличаются от стандартного ВДЭ-эксперимента. Может ли это повлиять на характер наблюдаемых изменений, и в какой степени результаты IL-ТЕМ можно экстраполировать на поведение катализатора в реальном МЭБ, особенно учитывая замечание 3?

6. Работа не лишена недостатков технического характера. Так, например, на стр. 75 не указана концентрация раствора боргидрида натрия; на стр.89 автор описывает в методике определения ЭХАП по десорбции СО стартовый потенциал поляризации 0.1 В, тогда как на рис. 3.5 (стр. 110) на ЦВА стартовый потенциал 0.5 В; на рис. 3.6 (стр. 112) расшифрованы не все рефлексy и не объяснено смещение положения рефлексов на синтезированных автором образцах в сравнении с коммерческим (кривая 7); при линеаризации зависимостей не везде проставлен коэффициент R^2 , рис. 3.9 б(стр. 116) и рис. 5.14 б (стр. 177), кроме того, не ясно, насколько значима 4-значная разрядность коэффициентов линейной регрессии. Общим замечанием является оформление рисунков в работе. Автор как будто экономит на них место. Рисунки приведены мелко, с плохо различимыми деталями. Рис. 4.10 (стр.143), на мой взгляд, не читаем, а на рис. 5.4 (стр.157) не обозначена динамика ЦВА-кривых. В работе имеется небольшое количество опечаток.

Еще раз подчеркну, что указанные замечания и вопросы не являются критическими, а скорее направлены на уточнение некоторых аспектов работы и развитие дискуссии.

Заключение

Диссертационная работа Алексеенко Анастасии Анатольевны является завершенным научным исследованием, в котором на высоком теоретическом и экспериментальном уровне решена крупная научная проблема – разработаны научные основы направленного управления составом, микроструктурой и электрохимическими свойствами платиносодержащих электрокатализаторов для ПОМТЭ. Автором создана

стройная концепция, включающая использование СО как универсального регулятора нуклеации/роста наночастиц, создание биметаллических систем с градиентным составом, установление критических параметров электрохимической активации и разработку методологии комплексной оценки деградации. Данная работа уже оказала заметный социально-экономический эффект за счет внедрения в практику запатентованных решений и развития за счет этого отечественного производства катализаторов.

Считаю, что диссертационная работа Алексеенко Анастасии Анатольевны по актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полностью соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней (пп. 9-14), утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), предъявляемым к докторским диссертациям, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия, а ее автор, Алексеенко Анастасия Анатольевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

Заместитель директора по научной работе

ФИЦ ПХФ и МХ РАН

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

07.08.2026 г.



Золотухина Екатерина Викторовна

Контактная информация:

142432, г. Черноголовка, Московская обл., проспект Академика Семенова, д. 1

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

<https://icp-ras.ru/>

8(496)5224476

zolek@icp.ac.ru