

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе и цифровому развитию
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»
доктор физ.-мат. наук, профессор



14

Короновский А.А.

2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Алексеенко Анастасии Анатольевны
«Управление составом, морфологией и электрохимическими свойствами
наноструктурных платиносодержащих электрокатализаторов для топливных
элементов с протонообменной мембраной», представленной
на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Актуальность темы диссертационной работы.

Водородно-кислородные топливные элементы с протонообменной мембраной представляют собой перспективный класс электрохимических устройств, сочетающих высокие удельные мощностные характеристики и широкий диапазон применений: от портативных источников питания до транспортных установок и беспилотных летательных аппаратов. Ключевым фактором, определяющим эффективность работы водородно-кислородных топливных элементов, является скорость протекания электрохимических реакций на электродах, таких как реакции восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода, что требует применения высокоактивных катализаторов. Наиболее эффективными катализаторами этих реакций являются платина и её сплавы с благородными металлами, применяемые в виде наночастиц (НЧ), нанесённых на поверхность высокодисперсных углеродных носителей.

В настоящее время одной из наиболее значимых научно-технических проблем в области электрохимической энергетики является разработка электрокатализаторов, сочетающих высокую

каталитическую активность с длительным ресурсом эксплуатации при умеренном содержании платины.

Перспективным направлением для решения этой проблемы является оптимизация существующих и разработка новых методов синтеза наноструктурных материалов, позволяющих контролировать их микроструктуру и состав. Стратегия снижения содержания платины при одновременном повышении функциональных характеристик катализатора включает оптимизацию размеров и распределения по носителю наночастиц платины, формирование биметаллических частиц с различной архитектурой.

Методологической проблемой остается отсутствие стандартизированных протоколов лабораторных испытаний, позволяющих оценивать стабильность катализаторов в условиях, приближенных к реальным эксплуатационным. Параллельно отмечается дефицит методических подходов к комплексному анализу микроструктурных изменений каталитических систем после электрохимического тестирования, что препятствует выявлению ключевых механизмов их деградации. Указанные ограничения приводят к трудностям при сопоставлении результатов, полученных различными исследовательскими группами, и затрудняет выбор стратегии для повышения стабильности каталитических систем.

Целью работы является создание научно обоснованных способов жидкофазного синтеза платиносодержащих наноструктурных электрокатализаторов для кислородного электрода топливных элементов с протонообменной мембраной, обеспечивающих управление составом, микроструктурой и электрохимическими характеристиками получаемых материалов, а также разработка методологии комплексной оценки их активности в реакции восстановления кислорода и их стабильности в условиях функционирования.

Структура диссертационной работы.

Диссертационная работа Алексеенко А. А., выполненная в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук. Она состоит из введения, 6 глав основного текста, в которых приводятся и обсуждаются результаты экспериментов, заключения, списка литературы, включающего 298 библиографических

наименований; изложена на 267 страницах, содержит 82 рисунка, 20 таблиц и 3 приложения

Научная новизна диссертационной работы

1. Разработаны научные основы жидкофазного синтеза Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов для катода водородно-кислородного топливного элемента с протонообменной мембраной, обеспечивающего формирование НЧ с узким размерным и равномерным пространственным (по поверхности носителя) распределением, что позволило впервые достичь сочетания повышенной активности электрокатализатора в РВК и устойчивости к деградации, что обеспечило превосходство над коммерческими аналогами по функциональным характеристикам.

2. Впервые установлены фундаментальные закономерности жидкофазного синтеза платиносодержащих наноструктурных катализаторов, заключающиеся в выявлении универсальной роли монооксида углерода как стабилизатора роста наночастиц платины. Показано, что адсорбция СО на поверхности растущих зародышей подавляет их агрегацию и коалесценцию независимо от природы восстановителя, что обеспечивает формирование частиц с узким размерным и равномерным пространственным распределением по поверхности носителя. Обнаружено, что интенсивный рост наночастиц происходит в узком временном окне в первые 5–10 минут синтеза, что впервые позволило предложить критерии направленного управления их размером путём варьирования момента введения СО.

3. Предложена и экспериментально обоснована стратегия управления архитектурой биметаллических наночастиц на основе разработанного и запатентованного многостадийного жидкофазного способа синтеза PtCu/C катализаторов, обеспечивающего формирование наночастиц с градиентным распределением компонентов (возрастание концентрации Pt от ядра к поверхности). Формирование архитектуры «оболочка-ядро» с повышенной концентрацией платины в поверхностном слое позволяет снизить селективное растворение меди в процессах электрохимической активации и повысить стабильность катализатора в условиях стресс-тестирования.

4. Установлены количественные закономерности влияния условий вольтамперометрической активации на структурные, морфологические и электрохимические характеристики биметаллических катализаторов. Выявлено, что PtCu/C катализаторы, активированные циклированием

в диапазоне потенциалов 0.04– 1.00 В, демонстрируют в 1.5–2 раза более высокую удельную и масс-активность в РВК по сравнению с аналогичными образцами, подвергнутыми вольтамперометрическому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.04 до 1.20 В.

5. Впервые установлено наличие критического значения предельного анодного потенциала активации ~ 1.07 В, определяющего границы двух принципиально различных механизмов реорганизации поверхности биметаллических PtCu/C катализаторов при электрохимической активации:

- при значении предельного потенциала анодной поляризации < 1.07 В доминирует селективное растворение меди с сохранением высокой активности материала в РВК;

- при значении предельного потенциала анодной поляризации > 1.07 В начинается также интенсивное растворение и переосаждение атомов платины, приводящее к утолщению платиновой оболочки наночастиц, сглаживанию поверхностных дефектов и снижению активности электрокатализатора.

6. Впервые показано, что для PtCu/C катализаторов с градиентной архитектурой НЧ обработка азотной кислотой обеспечивает формирование обогащенной платиной поверхности и повышение масс-активности в РВК в 5 раз по сравнению с коммерческим аналогом Pt/C.

7. Методом просвечивающей электронной микроскопии с идентификацией одних и тех же локальных участков (IL-TEM) впервые визуализирована эволюция одних и тех же PtCu наночастиц с градиентной архитектурой в процессе электрохимической активации. Благодаря разработанному подходу установлено, что PtCu/C катализатор, полученный многостадийным синтезом, ведет себя в процессе электрохимической активации как динамично изменяющийся объект. Установлено, что увеличение величины анодной поляризации с 1.0 до 1.2 В не изменяет состав и электрохимически активную поверхность (ЭХАП) катализатора, однако сопровождается утолщением платиновой оболочки, что является причиной снижения масс-активности в РВК вследствие ослабления промотирующего влияния меди.

8. Разработана и экспериментально апробирована комплексная методология оценки деградации наноструктурных электрокатализаторов, объединяющая электрохимическое стресс-тестирование по трём

международным протоколам («Катализатор», «Старт-стоп», «Носитель») и прямое наблюдение эволюции одних и тех же наночастиц методом IL-ТЕМ. Впервые систематически сопоставлены механизмы деградации одного и того же биметаллического катализатора в различных условиях испытаний. Показано, что механизмы деградации для одного и того же катализатора могут различаться при применении различных протоколов стресс-тестирования, таким образом, при разработке новых катализаторов и масштабировании технологий их синтеза, каждый новый материал необходимо изучать комплексно, в различных протоколах стресс-тестирования.

Практическая значимость результатов работы.

Разработан способ получения платиноуглеродных электрокатализаторов с заданными морфологическими характеристиками. Установлены принципы оптимизации состава и структуры каталитических систем. Разработанная методика получения Pt/C электрокатализаторов легла в основу патента РФ №2695999 от 30.07.2019, и после оптимизации и масштабирования внедрена в производственный цикл серийного производства катализаторов серии РМ на базе предприятия ООО «ПРОМЕТЕЙ РД».

Сравнительное исследование разработанных коммерческих катализаторов (РМ20, РМ40) и их импортных аналогов (HiSPEC3000, HiSPEC4000, E-ТЕК) выявило превосходство материалов серии РМ по комплексу электрохимических характеристик.

Разработанная методика получения биметаллических катализаторов легла в основу патента РФ №2677283 и защищает многостадийный синтез платиносодержащих катализаторов с градиентной структурой НЧ, обеспечивающий управление распределением компонентов в наночастицах и получение PtCu/C катализаторов с содержанием платины до 40 масс.%, демонстрирующих высокую активность в РВК и устойчивость к селективному растворению меди в процессе эксплуатации.

Предложена методика IL-ТЕМ исследования, позволяющая осуществлять оценку изменения микроструктуры катализаторов, обусловленных деградацией в процессе электрохимических испытаний.

Важным прикладным результатом работы является получение ряда

платиноуглеродных и биметаллических катализаторов, превосходящих коммерческие импортные аналоги в 1.5 и более раз по ЭХАП, масс-активности в РВК, мощностным характеристикам в составе мембранно-электродного блока (МЭБ), а также по стабильности в условиях ускоренного стресс-тестирования.

Результаты работы обеспечивают создание производства отечественных электрокатализаторов РВК для топливных элементов с протонообменной мембраной, соответствующего мировому уровню и способствующего технологическому суверенитету России в области водородной энергетики.

Результаты работы использованы при подготовке учебных модулей по курсам «Новые материалы для электрохимической энергетики» и «Коммерциализация научно-исследовательских работ».

На примере разработанных методик синтеза Pt/C и PtCu/C катализаторов рассматривается полный жизненный цикл инновационного продукта — от фундаментального исследования и патентования до организации опытно-промышленного производства и вывода на рынок.

Достоверность и апробация полученных результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования на сертифицированном оборудовании. Все экспериментальные данные получены с высокой воспроизводимостью. Ряд экспериментальных данных согласуется с данными, известными из литературы. Характеристики коммерческих образцов сравнения (HiSPEC3000, HiSPEC4000, E-TEK), полученные в данной работе, полностью согласуются с данными, представленными в международных научных публикациях независимыми исследовательскими группами, что подтверждает корректность примененных экспериментальных протоколов и достоверность сравнительного анализа.

Основные положения диссертации были представлены и обсуждены более чем на 30 международных и всероссийских конференциях.

Основное содержание работы изложено в 33 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов работ на соискание ученой степени доктора наук.

Получены 2 патента РФ на изобретения.

Представленные в работе результаты поддержаны проектами Российского научного фонда № 24-79-10162 (2024-2027), № 23-79-00058

(2023-2026), № 21-79-00258 (2021-2023), № 16-19-10115 (2016-2018); Российского фонда фундаментальных исследований № 16-38-80061 («Эврика», 2016), № 14-29-04041-ОФИ_М; Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К» (2016); Фонда «Иннопрактика» № 006-Э-05-2017 (2017).

Диссертационное исследование включает важную часть решений, выполненных в рамках государственного задания № FENW-2023-0016 «Разработка технологий получения и создание нового поколения платиносодержащих электрокатализаторов для использования в электролизерах и топливных элементах с протонопроводящей мембраной» (2023–2025).

Содержание и качество опубликованных автором работ соответствуют содержанию диссертации и заявленной специальности 1.4.6. «Электрохимия». Направление исследований отвечает следующим пунктам паспорта этой специальности: п.4 «Динамика процессов на межфазных границах. Электрокатализ»; п.10 «Электрохимическая генерация энергии (оптимизация электродных материалов и мембран). Теория, исследование и моделирование химических источников тока (топливных элементов)».

Полученные в диссертации результаты могут быть использованы работниками научно-исследовательских организаций (ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН», ФГБУН «Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН», ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН», ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН», ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН») и сотрудниками ВУЗов, занимающихся разработкой химических источников тока, а также для обучения студентов - будущих специалистов в области электрохимии и технологии электрохимических производств (ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет “МЭИ”», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФГАОУ ВО «Уральский федеральный

университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФГБОУ «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»).

При прочтении диссертации возникли следующие **вопросы, замечания, пожелания:**

1. Какой толщины слой каталитических чернил наносимых на поверхность углеродного носителя? Как проводили его контроль?
2. Как проводили контроль и мониторинг процесса адсорбции СО на катализаторе?
3. На каком основании сделан вывод о том, что при синтезе наночастиц платины имел место процесс перехода гетерогенной нуклеации к гомогенной?
4. На основании уравнения Коутецкого-Левича вы рассчитывали кинетический ток. Низкий кинетический ток не всегда связан с медленной кинетикой переноса электронов. Рассчитывали ли вы константу скорости гетерогенной реакции?
5. Какие требования можно сформулировать к выбору углеродного носителя для электрокатализатора РВК?
6. По результатам ПЭМ происходит потеря частиц. С чем это связано – выгорание, отслаивание или растворение?
7. Какие проблемы имели место при масштабировании процесса получения катализатора?
8. В названии диссертационной работы не указано для каких процессов (электродов) разрабатывались платиносодержащие электрокатализаторы. Вместо этого записано «...платиносодержащие электрокатализаторы для топливных элементов с протонообменной мембраной». В тексте диссертации в аналогичных ситуациях используется аббревиатура ПОМТЭ (топливные элементы с протонообменной мембраной) вместо РВК.

Заключение. Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы и не снижают ее научной и практической ценности. Работа вносит существенный вклад в электрокатализ кислородного электрода топливных элементов, методологию создания эффективных электрокатализаторов.

По объему, актуальности тематики, достоверности и научной новизне полученных результатов, ценности для науки и практики диссертационная работа Алексеенко Анастасии Анатольевны «Управление составом, морфологией и электрохимическими свойствами наноструктурных платиносодержащих электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной» соответствует специальности 1.4.6 «Электрохимия», отвечает требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. «Электрохимия».

Диссертация доложена и обсуждена на заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского (протокол №4 от 09.10.2026г.)

Отзыв ведущей организации на диссертацию Алексеенко Анастасии Анатольевны подготовлен Казариновым И. А.

Казаринов Иван Алексеевич
Заведующий кафедрой физической химии
доктор химических наук по специальности
02.00.05 - электрохимия, профессор
Телефон: +7(8452)51-64-13
Электронная почта: kazarinovia@mail.ru



Сведения о ведущей организации:
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская 83.
Сайт: www.sgu.ru, тел. +7 (8452) 26-16-96, e-mail: rector@sgu.ru

