

На правах рукописи



АЛЕКСЕЕНКО АНАСТАСИЯ АНАТОЛЬЕВНА

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

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание
ученой степени доктора химических наук

Ростов-на-Дону – 2026

Работа выполнена на кафедре электрохимии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Научный консультант: **Гутерман Владимир Ефимович**
доктор химических наук, главный научный
сотрудник ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет»

Официальные оппоненты: **Золотухина Екатерина Викторовна**
доктор химических наук,
заместитель директора по научной работе
ФГБУН Федеральный исследовательский центр
проблем химической физики и медицинской
химии РАН

Козадеров Олег Александрович
доктор химических наук, доцент, заведующий
кафедрой физической химии химического
факультета ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Куриганова Александра Борисовна
доктор технических наук, профессор кафедры
«Химические технологии» ФГБОУ ВО «Южно-
Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится «05» ноября 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <http://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан « » июля 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент

С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) представляют собой перспективный класс электрохимических устройств, сочетающих высокие удельные мощностные характеристики с рабочей температурой 60–80 °С, что обеспечивает низкий тепловой износ компонентов и широкий диапазон применений: от портативных источников питания до транспортных установок и беспилотных летательных аппаратов. Их применение в качестве энергоустановок перспективно для беспилотных летательных аппаратов, портативных и стационарных источников питания, а также в транспортном секторе. Ключевым фактором, определяющим эффективность работы водородовоздушных ПОМТЭ, 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 неблагородными 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, формирование биметаллических частиц с различной архитектурой.

Особую актуальность данная проблематика приобретает в условиях современной геополитической ситуации в мире. Крупнейшие мировые производители электрокатализаторов, такие как Johnson Matthey, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. и Umicore, ограничивают прямые поставки своей продукции в Россию, а ее приобретение через посредников является экономически нецелесообразным, что создает существенные барьеры для развития отечественных технологий ПОМТЭ и водородной энергетики в целом. В связи с этим разработка собственных технологий синтеза высокоэффективных каталитических материалов становится стратегически важной задачей для сохранения технологического суверенитета России в данном направлении.

Степень разработанности темы исследования. Анализ современного состояния исследований в области каталитических материалов для ПОМТЭ, представленный в работах N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, H.A. Gasteiger, K. J. J. Mayrhofer, P. Strasser, N. Hodnik, а также российских ученых В.Е. Гутермана, Н.В. Смирновой, С.А. Григорьева и др. свидетельствует о высоком

интересе к данной тематике. Фундаментальные основы электрокатализа и механизмы РВК к настоящему времени подробно изучены. Несмотря на это, ряд ключевых аспектов связанных с созданием высокоэффективных и стабильных катализаторов для ПОМТЭ с оптимальным содержанием платины, остаются недостаточно разработанными. В частности, сохраняется проблема целенаправленного синтеза катализаторов с заданными структурными и электрохимическими характеристиками, поскольку отсутствуют универсальные методики, позволяющие прогнозируемо получать материалы с контролируемыми параметрами, такими как размер, форма и пространственное распределение наночастиц по поверхности подложки, заданная архитектура биметаллических наночастиц. Особую сложность представляет создание материалов, сочетающих высокую каталитическую активность в РВК с повышенным ресурсом работы.

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 ПОМТЭ, 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.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выявить роль газовой атмосферы, как фактора, определяющего кинетику нуклеации и роста наночастиц платины при жидкофазном синтезе Pt/C катализаторов.
2. Установить количественные взаимосвязи между составом, микроструктурой, включающей распределение наночастиц по размеру и пространственное распределение по носителю, и электрохимическими характеристиками платиносодержащих электрокатализаторов.
3. Разработать способ получения биметаллических PtCu/C катализаторов, обеспечивающий формирование наночастиц с градиентным распределением компонентов.

4. Установить роль углеродного носителя в формировании микроструктуры, функциональных свойств и устойчивости к деградации Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов.

5. Определить влияние условий поляризации на процессы поверхностной реорганизации и каталитическую активность биметаллических PtCu/C систем в реакции восстановления кислорода.

6. Оценить влияние предварительной обработки на микроструктуру, состав и электрохимическое поведение платиносодержащих биметаллических катализаторов.

7. Разработать методологию комплексного исследования деградации электрокатализаторов и установить механизмы деградации Pt-содержащих катализаторов в различных протоколах ускоренных испытаний.

Научная новизна результатов работы

1. Разработаны научные основы жидкофазного синтеза Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов для катода ПОМТЭ, обеспечивающего формирование НЧ с узким размерным и равномерным пространственным (по поверхности носителя) распределением, что позволило впервые достичь сочетания повышенных активности в РВК и устойчивости к деградации, что обеспечило превосходство над коммерческими аналогами по функциональным характеристикам. Выявлены особенности влияния состава и структуры электрокатализаторов и содержащихся в них наночастиц на их электрохимическое поведение и стабильность.

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). На примере платинородных наночастиц показано, что такая архитектура позволяет снизить селективное растворение легирующего компонента в процессах электрохимической активации и 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-ТЕМ) 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 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.

Теоретическая значимость результатов работы.

В работе развиты фундаментальные представления о протекании реакции электровосстановления кислорода на платиносодержащих наноструктурных материалах сложного состава при поляризации и механизмах их деградации, а также разработан методологический подход к исследованию межфазных границ электрод/электролит для Pt/C и PtM/C электрокатализаторов на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), позволяющий прогнозировать стабильность электрокатализаторов в условиях эксплуатации ПОМТЭ.

Установлен механизм контролируемого роста наночастиц платины в жидкофазных системах, заключающийся в стабилизации растущих зародышей молекулами монооксида углерода, подавляющей их агрегацию и коалесценцию независимо от природы восстановителя. Обнаруженное узкое временное окно интенсивного роста в процессе синтеза (первые 5–10 минут) позволило количественно описать кинетику формирования ультрадисперсных наночастиц, что создаёт теоретическую основу для направленного управления их размером.

Развиты представления о взаимосвязи между архитектурой биметаллических наночастиц (градиентное распределение компонентов, структура «оболочка–ядро») и устойчивостью к селективному растворению легирующего компонента. Показано, что формирование обогащенной платиной поверхности наночастиц при многостадийном синтезе PtCu/C катализаторов затрудняет процесс селективного растворения меди в процессе функционирования катализаторов, что определяет повышенную стабильность состава наночастиц в процессе эксплуатации.

Расширены фундаментальные представления о реорганизации поверхности биметаллических PtCu/C наночастиц при анодной поляризации за счет установления значения критического потенциала ~ 1.07 В, разделяющего вклад процессов селективного растворения меди без потери активности и переосаждения платины с утолщением платиновой оболочки и подавлением промотирующего влияния меди. Введен новый количественный критерий для выбора условий электрохимической активации биметаллических катализаторов.

Теоретически обоснован новый методологический подход к исследованию деградации наноструктурированных электрокатализаторов, основанный на сопоставлении электрохимических характеристик до и после стресс-тестирования в сочетании с прямым наблюдением эволюции одних и тех же наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии локальных участков. Впервые показано, что механизмы деградации одного и того же биметаллического катализатора качественно различаются в зависимости от протокола испытаний («Катализатор», «Старт-стоп», «Носитель»): от преимущественного растворения наночастиц без переосаждения до окисления носителя с отрывом частиц и их агломерации. Это создаёт теоретическую базу для прогнозирования стабильности

каталитических материалов и обосновывает необходимость комплексного тестирования при разработке новых систем.

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 управлять распределением компонентов в наночастицах и получать PtCu/C катализаторы с содержанием платины до 40 масс.%, демонстрирующих высокую активность в РВК и устойчивость к селективному растворению меди в процессе эксплуатации.

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

Важным прикладным результатом работы является получение рядов платиноуглеродных и биметаллических катализаторов, превосходящих коммерческие импортные аналоги в 1.5 и более раз по ЭХАП, масс-активности в РВК, мощностным характеристикам в составе МЭБ, а также по стабильности в условиях ускоренного стресс-тестирования.

Результаты работы обеспечивают создание производства отечественных электрокатализаторов 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.

Методология и методы исследования. Работа основана на фундаментальных, теоретических и практических подходах, используемых в современной электрохимии и материаловедении. Теоретической основой послужили современные представления о кинетике электродных процессов, теории электрокатализа и механизмах деградации функциональных

материалов в условиях эксплуатации. В работе теоретические представления сочетаются с комплексом современных экспериментальных методов, что позволило всесторонне изучить взаимосвязь между микроструктурой, составом и функциональными свойствами электрокатализаторов.

Электрохимические свойства катализаторов изучались методами циклической вольтамперометрии, вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и импульсной вольтамперометрией на вращающемся дисковом электроде и в МЭБ ТЭ. Для анализа состава и микроструктуры образцов применялись гравиметрия, дифрактометрия, рентгенофлуоресцентный анализ и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с элементным картированием.

Важной составляющей исследования является применение последовательного подхода: синтез катализаторов → исследование электрохимических свойств на вращающемся дисковом электроде → исследование микроструктуры → испытания в составе мембранно-электродных блоков. Важное значение в работе имело применение специализированных методик, таких как метод просвечивающей электронной микроскопии локальных участков IL-ТЕМ, позволивший отслеживать изменения одних и тех же участков катализатора в процессе электрохимических воздействий. Протоколы ускоренного стресс-тестирования, включая международные общепризнанные методики, обеспечили моделирование различных режимов эксплуатации электрокатализаторов в лабораторных условиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование оксида углерода (II) в качестве универсального размерочувствительного адсорбата по отношению к растущим наночастицам платины позволяет стабилизировать рост металлических зародышей в условиях жидкофазного синтеза и приводит к формированию монодисперсных наночастиц малого размера (менее 2.5 нм), равномерно распределенных по поверхности носителя, что обеспечивает превосходные характеристики Pt/C электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода

2. Формирование биметаллических PtCu/C катализаторов на основе НЧ с градиентным распределением компонентов (возрастание концентрации Pt от ядра к поверхности) обеспечивает снижение селективного растворения меди при электрохимической активации и стресс-тестировании, а дополнительная обработка азотной кислотой позволяет стабилизировать состав и сохранение высокой активности в РВК.

3. Существует критическое значение потенциала, разграничивающее два режима реорганизации поверхности биметаллических PtCu/C наночастиц при анодной поляризации: при активации ниже этого потенциала доминирует селективное растворение меди с сохранением высокой активности в РВК; выше — переосаждение платины с утолщением платиновой оболочки, приводящее к снижению масс-активности в РВК.

4. Наблюдение эволюции одних и тех же локальных участков образца и наночастиц методом IL-ТЕМ в сочетании с изучением электрохимического поведения катализаторов позволяет установить различия и выявить превалирующие механизмы деградации в зависимости от условий электрохимической активации и протоколов ускоренного стресс-тестирования.

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно сформулирована научная концепция, цели, задачи и выводы исследования, интерпретированы результаты, разработана программа экспериментальных работ и методические подходы к синтезу и аттестации электрокатализаторов. Автором предложен комплексный подход, сочетающий методы направленного синтеза с современными методами электрохимических измерений и аттестации состава и микроструктуры получаемых материалов. Непосредственно автором выполнен полный цикл синтеза исследуемых катализаторов Pt/C и PtCu/C, включая разработку и оптимизацию оригинальных методик, защищенных патентами РФ.

Исследование образцов электрокатализаторов комплексом методов выполнено на базе ЦКП ЮФУ «Высокоразрешенная просвечивающая микроскопия» (г. Ростов-на-Дону), НИИ Физики ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» ИК СО РАН (г. Новосибирск), МИСиС (г. Москва), ООО «Системы для микроскопии и анализа» (г. Москва), ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка).

Автором самостоятельно проведена интерпретация всего массива экспериментальных данных, включая результаты рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии, элементного анализа и комплекса электрохимических измерений. Установлены количественные корреляции между условиями синтеза, микроструктурой материалов и их функциональными характеристиками. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

При непосредственном участии соискателя осуществлялись работы по масштабированию синтеза и внедрению разработанных катализаторов в производственный цикл.

Научный консультант, профессор Гутерман В.Е., оказал существенное влияние на формирование научного замысла и общую методологию исследования. Его вклад выразился в активном участии на ключевых этапах работы: в обсуждении и корректировке концепции исследования, выборе стратегических направлений работы в области совершенствования характеристик катализаторов.

Степень достоверности и апробация 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-ТЕК), 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: Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (г. Сочи, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН-2015» (г. Воронеж, 2015); Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (г. Ростов-на-Дону, 2015); Международной конференции молодых ученых стран БРИКС «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития» (Ростов-на-Дону, 2015); International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and their Applications» (PHENMA 2015) (Азов, 2015); Всероссийской VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2016); Международной конференции молодых ученых «Ломоносов 2016» (г. Москва, 2016); 67th Annual ISE Meeting Electrochemistry: from Sense to Sustainability (The Hague, Netherlands 2016); 13м Собрании «Фундаментальные Проблемы Ионики Твёрдого Тела» (Черноголовка, 2016); Международной конференция молодых ученых «Ломоносов-2017» (СПб, 2017); Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черноголовка, 2021, 2022, 2024, 2025); АРХИПЕЛАГ-2024, (г. Южно-Сахалинск, 2024); Школе молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (г. Новосибирск, 2023, 2024, 2025); Всероссийской конференции «РОСКАТАЛИЗ» (г. Санкт-Петербург, 2025); Первой, второй, и третьей Всероссийских конференциях «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (п. Эльбрус, 2021, 2023, 2024) и опубликованы в виде тезисов докладов.

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).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 33 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов работ на соискание ученой степени доктора наук, из которых 18 опубликованы в изданиях категории К1. Получены 2 патента РФ на изобретения.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, 6 глав основного текста, заключения, списка литературы, включающего 298 библиографических наименований; изложена на 267 страницах, содержит 82 рисунка, 20 таблиц и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается обоснование целесообразности и актуальности данного исследования, его новизна, а также сформулированы цель и задачи работы.

Первая глава посвящена анализу современного состояния исследований в области создания электрокатализаторов для ПОМТЭ. Рассмотрены принципы работы ПОМТЭ, механизм протекания реакции восстановления кислорода и функциональные характеристики электрокатализаторов. Проанализированы методы жидкофазного синтеза Pt/C и биметаллических PtM/C катализаторов, подходы к управлению их морфологией (размер, форма, распределение наночастиц по размеру и поверхности носителя) и архитектурой биметаллических НЧ («твердый раствор», «ядро-оболочка», «градиентная» структура). Рассмотрены характеристики углеродных носителей, методы их модифицирования. Обсуждены методологические аспекты и проблемы воспроизводимости измерений катализаторов на вращающемся дисковом электроде и в составе мембранно-электродного блока. Детально обсуждены механизмы деградации электрокатализаторов в процессе эксплуатации и методы их оценки с применением ускоренного стресс-тестирования (УСТ) и IL-TEM метода, применяемого для изучения эволюции микроструктуры одних и тех же локальных участков образца.

Во второй главе подробно представлены методология и методы, использованные в диссертационной работе. Объектами исследования служили наноструктурные платиносодержащие электрокатализаторы (Pt/C и PtCu/C) на углеродных носителях (Vulcan XC-72, Ketjenblack EC-300J, Ketjenblack EC-600JD, N-допированные аналоги, графеноподобные материалы). Получение материалов проводили методами жидкофазного химического восстановления прекурсоров металлов с использованием различных восстановителей (боргидрид натрия, муравьиная кислота, формальдегид, этиленгликоль). Разработаны оригинальные методики управления микроструктурой электрокатализаторов: синтез в атмосфере монооксида углерода для предотвращения роста частиц; многостадийное осаждение металлов для формирования «градиентной» архитектуры биметаллических наночастиц; кислотная пост-обработка PtCu/C катализаторов для селективного удаления

меди и формирования платино-обогащенной оболочки НЧ. Физико-химическую характеристику катализаторов осуществляли комплексом современных методов. Рентгенофлуоресцентный анализ и гравиметрию использовали для определения элементного состава и массовой доли металлов. Метод порошковой дифрактометрии был использован для оценки фазового состава и размера кристаллитов. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, STEM, SE, EDX) применялась для изучения морфологии, размерного и пространственного распределения НЧ, и локального элементного состава катализаторов. Впервые для данного типа систем применен метод исследования одних и тех же локальных областей катализатора (IL-ТЕМ) с использованием маркированных золотых сеточек для отслеживания эволюции микроструктуры одних и тех же наночастиц до и после электрохимических испытаний.

Электрохимические свойства исследовали методами циклической и линейной вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в растворе 0.1 М HClO_4 . Определяли площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) по адсорбции/десорбции водорода и десорбции CO , кинетические параметры реакции восстановления кислорода (масс- и удельную активность, потенциал полуволны, число электронов).

Стабильность катализаторов оценивали посредством проведения ускоренного стресс-тестирования (УСТ) по актуальным протоколам («Катализатор», циклирование в диапазоне 0.6–1.0 В, 20 000 циклов, атмосфера аргона; «Носитель», циклирование в диапазоне 1.0–1.5 В, 1000 циклов, атмосфера аргона; «Старт-стоп», импульсный режим 0.4 & 1.0 В по 3 с, 10 000 циклов, в атмосфере кислорода или аргона). Испытания в составе мембранно-электродных блоков с активной площадью поверхности 1 и 25 см^2 проводили на тестовых станциях в режиме водород-воздух/кислород при температурах 20–80°C. Формирование каталитических слоев осуществляли методом намазывания кистью и трафаретной печати. Использовали газодиффузионные слои Freudenberg H24C3 и Sigracet 22BB, а также мембраны Nafion 212 и Gore-Select. В качестве объектов исследования и образцов сравнения использованы платиноуглеродные коммерческие электрокатализаторы PM20, PM30, PM40, PM60 (ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Россия; 20, 30, 40, 60 масс.% Pt соответственно), E-TEK 20 (DeNora, Италия; 20 масс.% Pt), а также катализаторы серии HiSPEC® — HiSPEC3000 и HiSPEC4000 (Johnson Matthey, Великобритания; 20 и 40 масс.% Pt).

Третья глава «Влияние способа синтеза и состава атмосферы на характеристики Pt/C электрокатализаторов» посвящена исследованию влияния условий синтеза на характеристики Pt/C электрокатализаторов. На первом этапе изучено влияние природы восстановителя (боргидрид натрия, формальдегид, муравьиная кислота, этиленгликоль) на микроструктурные характеристики и электрохимическое поведение Pt/C материалов с содержанием платины 20%. Установлено, что наиболее высокие значения ЭХАП достигаются при использовании формальдегида (128 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$) и

этиленгликоля ($99 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$) в качестве восстановителей, что превосходит этот параметр для коммерческого аналога Е-ТЕК ($97 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$). По результатам исследования формальдегидный способ был выбран в качестве основного подхода для получения Pt/C электрокатализаторов.

Выдвинута и проверена гипотеза о том, что адсорбция молекул газа на поверхности растущих зародышей платины может влиять на нуклеацию и рост наночастиц. Особый интерес представляет монооксид углерода – сильный хемосорбат платины, способный действовать как стабилизатор растущих НЧ без загрязнения конечного продукта, так как молекулы СО удаляются при сушке электрокатализатора. Проведено сравнение микроструктуры и электрохимических свойств Pt/C катализаторов, полученных формальдегидным восстановлением в атмосфере воздуха (Ф), монооксида углерода ($\text{Ф}_{\text{СО}}$) и аргона ($\text{Ф}_{\text{Ар}}$). Присутствие СО в реакционной смеси приводит к формированию ультрамалых кристаллитов платины около 1 нм, узкому размерному распределению (более 70 % частиц имеют размер 1.0–1.5 нм) и высоким значением ЭХАП до $140 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ (табл. 1). Образцы, синтезированные в воздушной атмосфере или при барботировании аргона, содержат более крупные и менее равномерно распределенные по носителю наночастицы Pt. Установлено, что молекулы СО подавляют коалесценцию зародышей платиновых НЧ и затрудняют их осаждение на углеродный носитель, что снижает содержание Pt в конечном продукте, однако это компенсируется резким ростом удельной активности в РВК (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание платины, структурно-морфологические и электрохимические характеристики Pt/C катализаторов, полученных при восстановлении формальдегидом (в различных атмосферах – Ф, $\text{Ф}_{\text{СО}}$, $\text{Ф}_{\text{Ар}}$; с различной массовой долей платины – Ф_{20-40}) и коммерческих аналогов HiSPEC

Образец	Содержание платины, %	$D_{\text{ср.кр.}}$, нм (РФА)	$D_{\text{ср. НЧ}}$, нм (ПЭМ)	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	ЭХАП ₅₀₀₀ , $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$
Ф	18.0 ± 0.9	1.8 ± 0.2	2.0 ± 0.2	97 ± 10	103 ± 10
$\text{Ф}_{\text{СО}}$	13.0 ± 0.6	1.0 ± 0.1	1.5 ± 0.1	139 ± 14	134 ± 13
$\text{Ф}_{\text{Ар}}$	20.0 ± 1.0	1.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2	94 ± 9	70 ± 7
Ф_{20}	20.4 ± 0.6	1.2 ± 0.1	2.0 ± 0.2	120 ± 12	103 ± 10
Ф_{30}	30.9 ± 0.9	1.3 ± 0.1	2.6 ± 0.3	98 ± 10	84 ± 8
Ф_{40}	39.0 ± 1.2	1.3 ± 0.1	2.6 ± 0.3	88 ± 9	76 ± 8
HiSPEC3000	20.0 ± 0.6	2.2 ± 0.2	2.8 ± 0.3	84 ± 8	69 ± 7
HiSPEC4000	40.0 ± 1.2	3.7 ± 0.2	3.7 ± 0.4	62 ± 6	55 ± 5

Проверена возможность использования СО в качестве регулятора нуклеации/роста для разных восстановителей: формальдегида, этиленгликоля и муравьиной кислоты. Во всех случаях присутствие СО приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов до 1.0–1.3 нм и увеличению ЭХАП до $140\text{--}145 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ независимо от природы восстановителя.

Для детального понимания механизма образования НЧ платины в присутствии монооксида углерода проведён эксперимент с остановкой

синтеза через 5, 15 и 30 минут после начала восстановления и исследованием методом гравиметрии и ПЭМ промежуточных продуктов. Обнаружено, что в стандартном (в воздушной атмосфере) формальдегидном синтезе уже через 5 минут формируются частицы размером 2–3 нм и наблюдается их агрегация. Через 5 минут после начала синтеза Pt/C в присутствии СО обнаружено наличие единичных наночастиц размером около 1 нм, и только к 30 минутам синтеза наблюдается увеличение числа НЧ на углеродном носителе. Это указывает на высокий вклад гомогенной нуклеации в растворе с последующим осаждением НЧ, тогда как при проведении синтеза на воздухе преобладает гетерогенная нуклеация с быстрым осаждением НЧ и их агломератов на носитель. Кроме того, для муравьинокислотного синтеза показано, что, управляя моментом введения СО (через 0, 5, 10, 20, 30 минут), можно тормозить рост частиц платины на разных стадиях. Интенсивный рост происходит в узком временном окне с 5-й по 10-ю минуту, после чего размер частиц стабилизируется. Полученные результаты открывают возможность направленного синтеза Pt/C катализаторов с наночастицами заданного размера.

На основе разработанного способа получения Pt/C катализаторов в присутствии монооксида углерода получена серия материалов Φ_{20} – Φ_{40} . Показано, что увеличение содержания Pt с 20 до 40% приводит лишь к незначительному росту среднего размера наночастиц с 2.0 до 2.6 нм при сохранении узкого размерного распределения, в котором более 60% частиц имеют размер 2.0–2.5 нм (табл. 1, рис. 1а). В то же время для коммерческих аналогов HiSPEC3000 и HiSPEC4000, содержащих 20 и 40% платины соответственно размер частиц увеличивается с 2.8 до 3.7 нм.

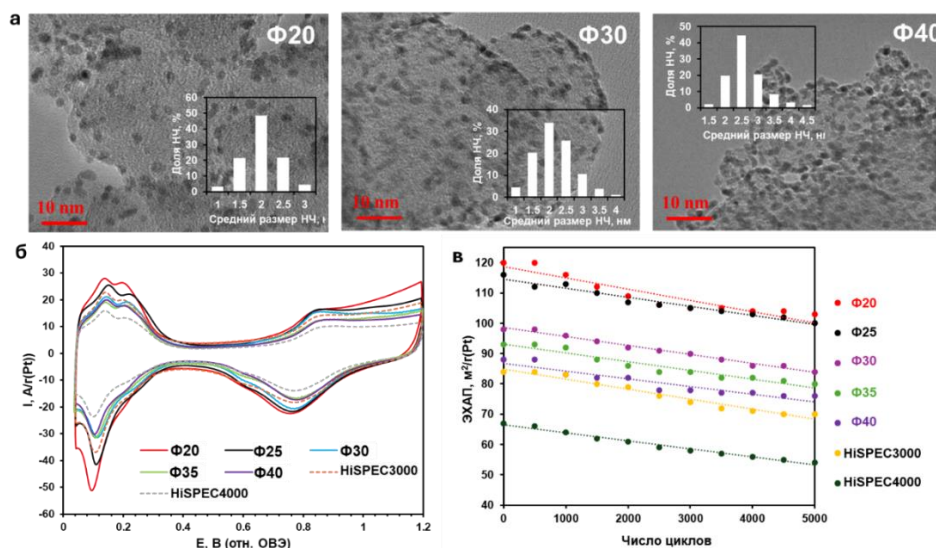


Рисунок 1 – ПЭМ-изображения Pt/C катализаторов с различной массовой долей платины (Φ_{20} , Φ_{30} , Φ_{40}) и гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих образцах (а), циклические вольтамперограммы Pt/C образцов (б) и зависимость ЭХАП катализаторов от числа циклов стресс-тестирования (в). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – раствор 0.1 М HClO_4 , насыщенный Ag при атмосферном давлении

Величина ЭХАП катализаторов серии Φ_{20-40} монотонно снижается со 120 до 88 м²/г(Pt) при повышении содержания Pt, что обусловлено незначительным повышением среднего размера НЧ и их частичной агломерацией (табл. 1, рис. 1б). Тем не менее все образцы Φ превосходят коммерческие аналоги по величине ЭХАП и масс-активности в РВК. В ходе УСТ длительностью 5 000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В относительная стабильность для катализаторов серии Φ составила около 86%, что выше, чем у коммерческих образцов, для которых эта величина 69–75% (рис. 1в).

Результаты исследования подтверждают, что присутствие СО в реакционной среде является универсальным методом управления размером и распределением наночастиц платины при жидкофазном синтезе независимо от используемого восстановителя. Молекулы СО адсорбируются на растущих зародышах НЧ платины, подавляют их коалесценцию и смещают механизм от гетерогенной нуклеации к гомогенной, что позволяет разделить стадии зарождения и роста НЧ. Результаты исследования полученных Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины подтверждают гипотезу о том, что равномерность распределения наночастиц по размерам и по поверхности носителя является важнейшим критерием, обеспечивающим одновременно высокую активность в РВК и устойчивость к деградации Pt/C катализаторов.

В четвертой главе «Электрохимическое поведение серии Pt/C катализаторов, синтезированных в условиях масштабированного производства» демонстрирует практическую реализацию разработанных в главе 3 подходов к получению Pt/C электрокатализаторов. Разработанная методика жидкофазного синтеза Pt/C в атмосфере СО защищена патентом РФ № 2695999 «Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами». После оптимизации (состав растворителя, режим удаления СО, температурный режим, условия промывания, очистки и сушки продукта) способ масштабирован до получения не менее 100 г продукта за цикл и внедрен в технологический процесс ООО «ПРОМЕТЕЙ РД». На основе know-how предприятия создана серия катализаторов PM20–PM60 с массовой долей Pt от 20 до 60% (табл. 2). Для содержания платины 20–40% использован углеродный носитель марки Vulcan XC-72, для 50 и 60% Pt – Ketjenblack EC-300J. С увеличением содержания Pt от 20 до 60% средний размер кристаллитов повышается с 2.5 до 3.5 нм, средний размер наночастиц – с 2.3 до 3.9 нм (табл. 2, рис. 2). Все образцы серии PM характеризуются равномерным пространственным распределением наночастиц, что принципиально отличает их микроструктуру от коммерческих аналогов HiSPEC. Количественная оценка НЧ на ПЭМ-изображениях показала: в PM20 доля неперекрывающихся с другими частиц максимальна, а в PM40 доля одиночных НЧ составляет ~50%, тогда как в HiSPEC4000 перекрывающиеся частицы преобладают, что повышает

вероятность агломерации частиц и снижения функциональных характеристик катализатора в процессе эксплуатации.

Таблица 2 – Состав, структурно-морфологические и электрохимические характеристики Pt/C электрокатализаторов и коммерческого аналога HiSPEC4000.

Образец	Содержание Pt, %	$D_{\text{ср кр}}$, нм (РФА)	$D_{\text{ср нч}}$, нм (ПЭМ)	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$I_{\text{масс}}$, $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$	$E_{1/2}$, В
PM20	20.0 ± 1.0	2.5 ± 0.2	2.3 ± 0.2	91 ± 9	360 ± 36	0.91
PM30	30.0 ± 1.5	2.8 ± 0.3	2.9 ± 0.3	75 ± 8	343 ± 34	0.91
PM40	40.0 ± 2.0	3.2 ± 0.2	3.1 ± 0.3	66 ± 7	350 ± 35	0.92
PM60	60.0 ± 3.0	3.5 ± 0.2	3.9 ± 0.4	70 ± 7	330 ± 33	0.90
HiSPEC4000	40.0 ± 2.0	3.4 ± 0.2	3.4 ± 0.3	58 ± 6	159 ± 16	0.88

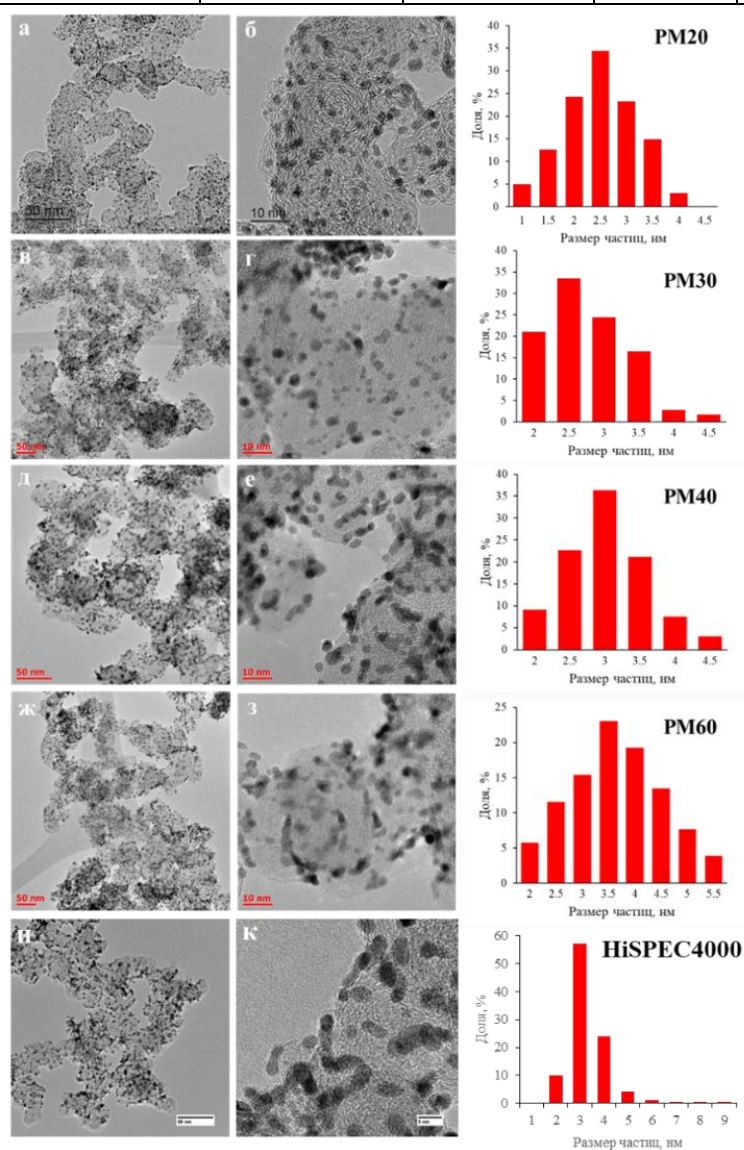


Рисунок 2 – ПЭМ-изображения Pt/C материалов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, и гистограммы распределения наночастиц по размеру: PM20 (а, б), PM30 (в, г), PM40 (д, е), PM60 (ж, з), HiSPEC4000 (и, к)

Катализаторы серии РМ характеризуются более высокими значениями ЭХАП, чем импортный аналог HiSPEC4000 с содержанием платины 40%. Высокие значения ЭХАП обусловлены равномерностью пространственного распределения и высокой доступностью НЧ платины (табл. 2, рис. 3а). Масс-активность в реакции восстановления кислорода для катализаторов всей серии РМ находится в диапазоне 330–360 А/г(Рt), что в 2.0–2.3 раза выше, чем у HiSPEC4000 (табл. 2, рис. 3б). Потенциал полуволны также имеет более высокое значение для катализаторов серии РМ по сравнению с импортным аналогом, что подтверждает их повышенную каталитическую активность, поскольку протекание реакции восстановления кислорода начинается при более положительных потенциалах (табл. 2).

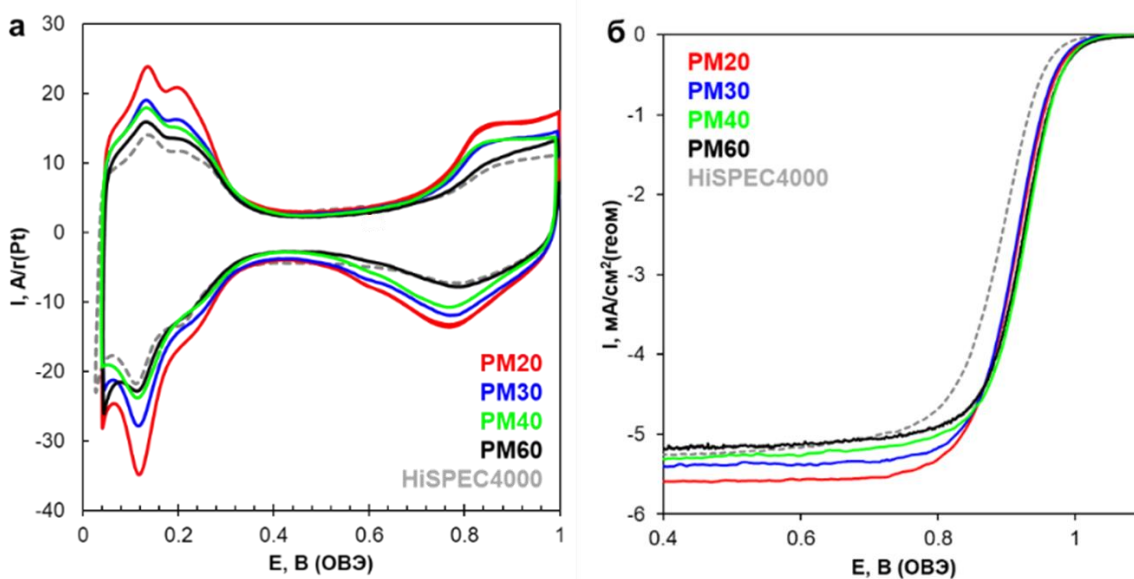


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы (а) и потенциодинамические поляризационные кривые РВК (б) Pt/C катализаторов. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, электролит – 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный аргон (а) и кислородом (б). Скорость вращения диска – 1600 об/мин

Эффективность электрокатализаторов в МЭБ не всегда коррелирует с данными в трехэлектродной ячейке из-за различий в условиях подвода реагентов, толщине каталитического слоя и распределения иономера. В связи с этим особенно важно проводить испытания в составе МЭБ образцов, проявляющих наиболее высокие функциональные характеристики по результатам испытаний на ВДЭ. Впервые проведено систематическое исследование функциональных характеристик отечественных электрокатализаторов серии РМ (РМ20–РМ60) в реальных условиях работы мембранно-электродных блоков ПОМТЭ. Испытания выполнены на базе ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка) в режиме тестирования водород-воздух/кислород с применением в качестве мембраны Nafion 212 и газодиффузионного слоя (ГДС) Freudenberg H24C3. По результатам тестирования МЭБ с активной площадью поверхности 1 см² катализаторы серии РМ показали превосходство над коммерческим импортным аналогом

HiSPEC4000 по удельным мощностным характеристикам. Максимальная удельная мощность для образца PM30 составила 407 мВт/см² (1066 Вт/г) при содержании платины в каталитическом слое 0.382 мг/см², что в 1.6 раза превышает значение для HiSPEC4000 – 253 мВт/см² (622 Вт/г) при загрузке Pt 0.407 мг/см² (рис. 4 а, б).

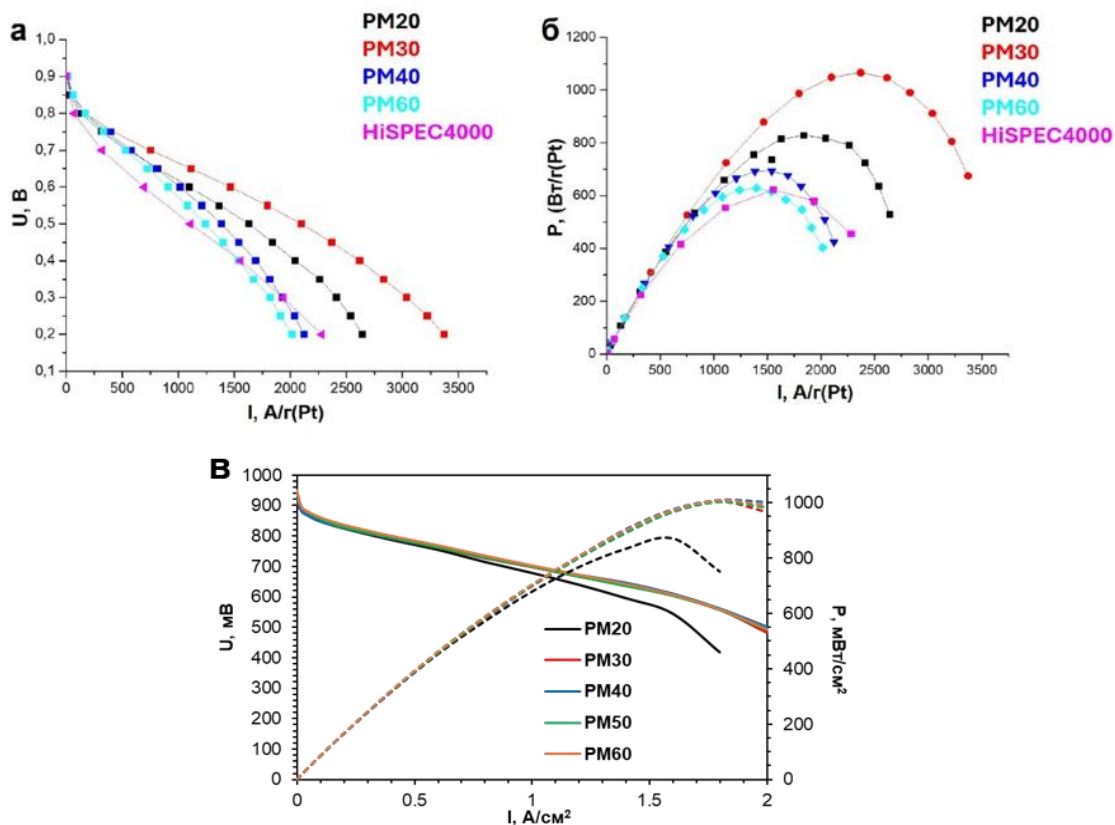


Рисунок 4 – Вольтамперные (а) и мощностные (б) удельные характеристики МЭБ с исследуемыми катализаторами с различной массовой долей платины.

Вольтамперные и мощностные удельные характеристики МЭБ, нормализованные на активную площадь (в)

Дополнительные испытания МЭБ с активной площадью 25 см² с использованием мембраны GoreSelect, ГДС Sigracet 22BV и формированием каталитических слоев методом трафаретной печати подтвердили высокую эффективность всех катализаторов серии PM. Максимальная удельная мощность ≈ 1000 мВт/см² при плотности тока около 2 А/см² (рис. 4в). Образец PM20 продемонстрировал наименьшую мощность, что связано с формированием более толстого каталитического слоя при одинаковом содержании платины.

В ходе исследования впервые было проведено систематическое изучение коммерческих электрокатализаторов российского производства (серия PM), поведение которых в УСТ ранее не описывалось. Для сравнения выбраны импортные катализаторы Johnson Matthey: HiSPEC3000 (20% Pt), HiSPEC4000 (40% Pt) и ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»: PM20 (20% Pt), PM40 (40% Pt) с одинаковым содержанием платины. Стабильность образцов оценивали по протоколу УСТ путем наложения прямоугольных импульсов

потенциала: 0.4 и 1.0 В, выдержка по 3 с, 10 000 циклов в электролите, насыщенном кислородом или аргоном. После 10 000 циклов значения ЭХАП и масс-активности уменьшились для всех материалов (рис. 5 а, б).

Установлено, что материал PM20 деградирует меньше, чем HiSPEC3000 во всех режимах УСТ (рис. 5 а, б). Высокая деградация HiSPEC3000 объясняется содержанием НЧ размером 2–3 нм, неравномерно расположенных по носителю. Более высокая стабильность PM20 связана с равномерным размерным и пространственным распределением НЧ, что снижает вклад процессов агломерации и переосаждения НЧ. Для выявления процессов деградации микроструктура электрокатализаторов после УСТ была исследована методами дифрактометрии и ПЭМ.

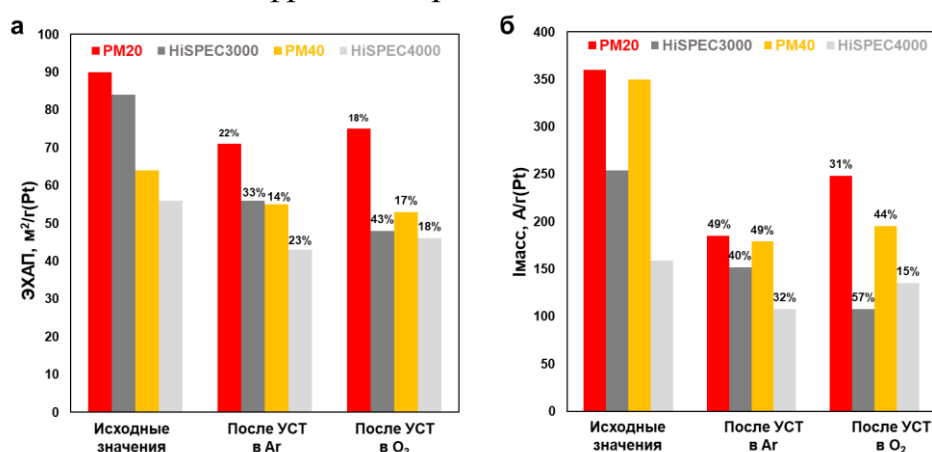


Рисунок 5 – Гистограммы изменения ЭХАП (а) и масс-активности в РВК (б) электрокатализаторов при разных условиях стресс-тестирования (в атмосфере аргона и кислорода). Величины степени деградации по ЭХАП и масс-активности указаны над соответствующими столбиками

Результаты исследования подтверждают увеличение среднего размера кристаллитов и наночастиц платины, характерное для всех изученных образцов. Гистограммы размерного распределения Pt/C электрокатализаторов смещаются в сторону больших размеров, усиливается асимметрия (появление «хвостов» > 6 нм), что является следствием переосаждения атомов платины и/или агломерации НЧ. Более протяженные «хвосты» на гистограммах размерного распределения характерны для образцов после УСТ в атмосфере аргона. Катализаторы PM20 и PM40 по завершению УСТ сохранили большую равномерность пространственного распределения НЧ и меньший размер НЧ, чем аналоги HiSPEC с соответствующим содержанием платины. Сочетание меньшего размера и равномерного распределения объясняет более высокие значения ЭХАП и масс-активности Pt/C катализаторов серии PM как до, так и после УСТ.

Пятая глава диссертационного исследования «Получение и исследование электрокатализаторов на основе Pt/C наночастиц со сложной архитектурой» посвящена разработке методов синтеза электрокатализаторов на основе биметаллических НЧ с градиентным распределением компонентов, изучению влияния условий стадии электрохимической активации и кислотной

постобработки на их микроструктуру и функциональные характеристики, а также выявлению роли углеродного носителя.

В основу работы положена гипотеза о том, что PtCu наночастицы, в которых концентрация платины постепенно возрастает от ядра к поверхности, могут обеспечить оптимальный баланс каталитической активности в РВК и стабильности в процессе работы. Для проверки этой гипотезы разработан многостадийный способ жидкофазного синтеза PtCu/C с последовательным восстановлением прекурсоров при ступенчатом увеличении доли платины на каждой стадии (патент РФ №2677283). Установлено, что в процессе электрохимической активации селективное растворение меди из «градиентного» PtCu/C электрокатализатора происходит в меньшей степени, чем из близкого по составу образца с архитектурой НЧ «твердый раствор».

Для предотвращения отравления иономера в каталитическом слое и/или протонообменной мембраны катионами меди исследовано влияние постобработки растворами HNO_3 и H_2SO_4 на микроструктуру и электрохимические характеристики PtCu/C катализатора с «градиентной» архитектурой НЧ (образцы PtCu/C- HNO_3 и PtCu/C- H_2SO_4). Селективное растворение меди в процессе кислотной обработки приводит к изменению состава с PtCu_{1.0} до PtCu_{0.5}. По данным ПЭМ (рис. 6), исходный PtCu/C содержит частицы размером 5–7 нм с платиновой оболочкой толщиной 1.5–2 нм (рис. 6 а-д). После кислотной обработки средний размер наночастиц уменьшается до 4.1 нм для PtCu/C- H_2SO_4 и до 3.2 нм для PtCu/C- HNO_3 (рис. 6 е-п). Образец PtCu/C- HNO_3 характеризуется более узким размерным распределением и меньшей долей агломератов (рис. 6 п). Не исключено, что часть частиц в процессе кислотной обработки превращается в пустотные структуры с платиновым каркасом (рис. 6 з, и, о).

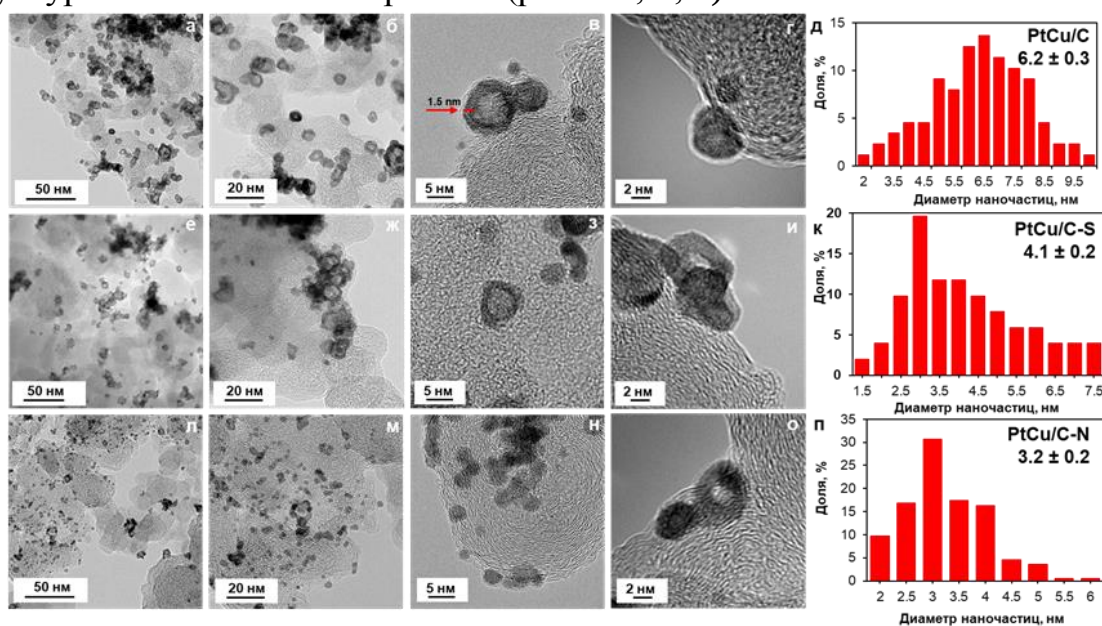


Рисунок 6 – Изображения, полученные методом ПЭМ, локальных участков образцов при различных увеличениях: PtCu/C (а-г), PtCu/C- H_2SO_4 (е-и), PtCu/C- HNO_3 (л-о). Гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих катализаторах (д, к, п)

На этапе электрохимической активации происходит селективное растворение меди с поверхности биметаллических наночастиц (рис. 7). Растворение легирующего компонента из твердого раствора при потенциале около 0.8 В более характерно для исходного образца PtCu/C, так как в его составе содержится большее количество меди в сравнении с кислотнo-обработанными материалами (рис. 7а). Состав металлической компоненты образцов после электрохимических измерений контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа. На стадии электрохимической активации исходный образец характеризуется существенным растворением меди, которое проявляется на вольтамперограммах при потенциалах 0.75-0.8 В. Как для исходного, так и для кислотнo обработанных образцов состав металлической компоненты после электрохимической активации PtCu_{0.4}.

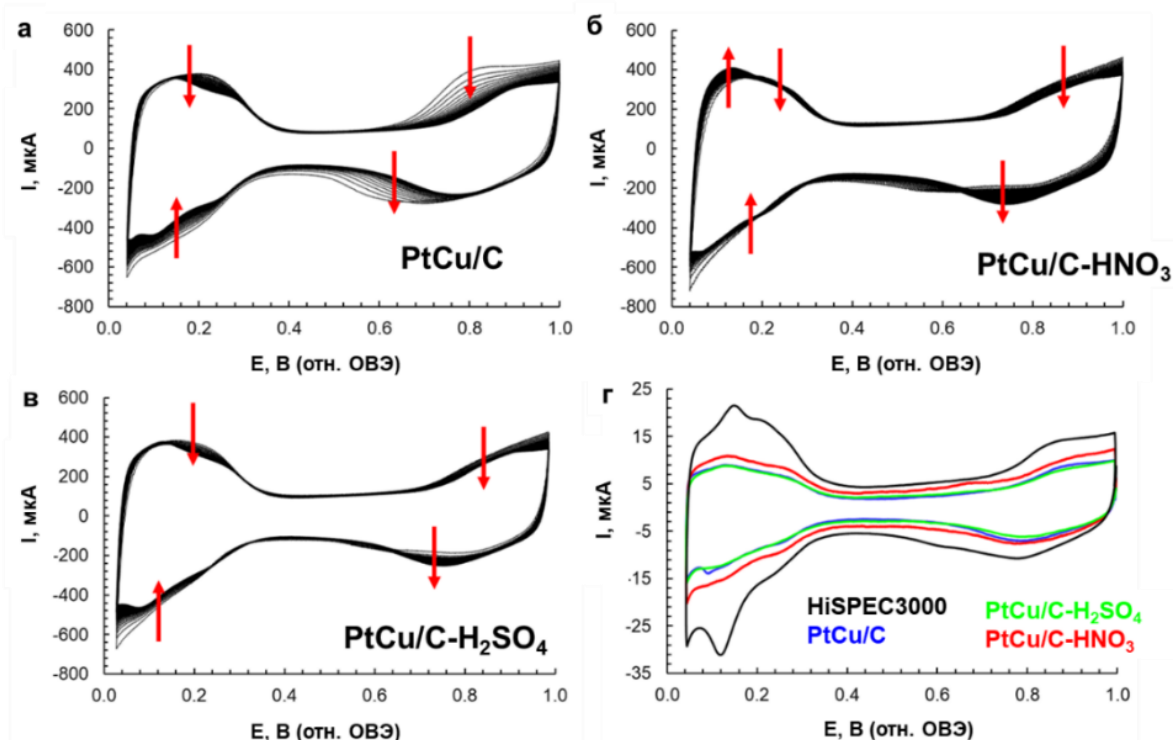


Рисунок 7 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на стадии стандартизации PtCu/C образцов: PtCu/C (а), PtCu/C-HNO₃ (б), PtCu/C-H₂SO₄ (в) при скорости развертки потенциала 200 мВ/с и циклические вольтамперограммы стандартизированных электрокатализаторов (г) при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный Ag при атмосферном давлении

Результаты электрохимических испытаний позволяют сделать вывод о том, что величина ЭХАП для PtCu/C катализатора после обработки азотной кислотой составляет 45 м²/г(Pt), что незначительно превышает этот параметр для остальных изученных биметаллических катализаторов (рис. 7г). На рисунке 8а представлены вольтамперные кривые реакции электровосстановления кислорода, зарегистрированные на вращающемся дисковом электроде. Для всех изученных образцов РВК протекает по характерному для платины 4-х электронному механизму, о чем

свидетельствует наклон прямых в координатах Коутецкого-Левича (рис. 8б). Кинетические токи, рассчитанные по уравнению Коутецкого-Левича, увеличиваются в ряду:

$$\begin{array}{cccc} \text{HiSPEC3000} < \text{PtCu/C} < \text{PtCu/C-H}_2\text{SO}_4 < \text{PtCu/C-HNO}_3 \\ 1.2 \text{ мА} & 2.2 \text{ мА} & 2.3 \text{ мА} & 3.1 \text{ мА} \end{array}$$

Потенциал полуволны для полученных PtCu/C сдвинут в область более положительных потенциалов, по сравнению с коммерческим аналогом, что также свидетельствует о более высокой активности биметаллических катализаторов в РВК (рис. 8а). Электрохимические испытания образцов на ВДЭ (рис. 8а, б, в) выявили, что обработка HNO₃ повышает масс-активность биметаллического катализатора в РВК в 1.4 раза относительно исходного PtCu/C и в 3 раза относительно коммерческого HiSPEC3000 (рис. 8в).

Тестирование катализаторов в составе единичного топливного элемента также подтвердило превосходство образца PtCu/C-HNO₃, при использовании которого достигается максимальная удельная мощность 672 мВт/г(Pt), сопоставимая с Pt/C коммерческим аналогом (рис. 8г).

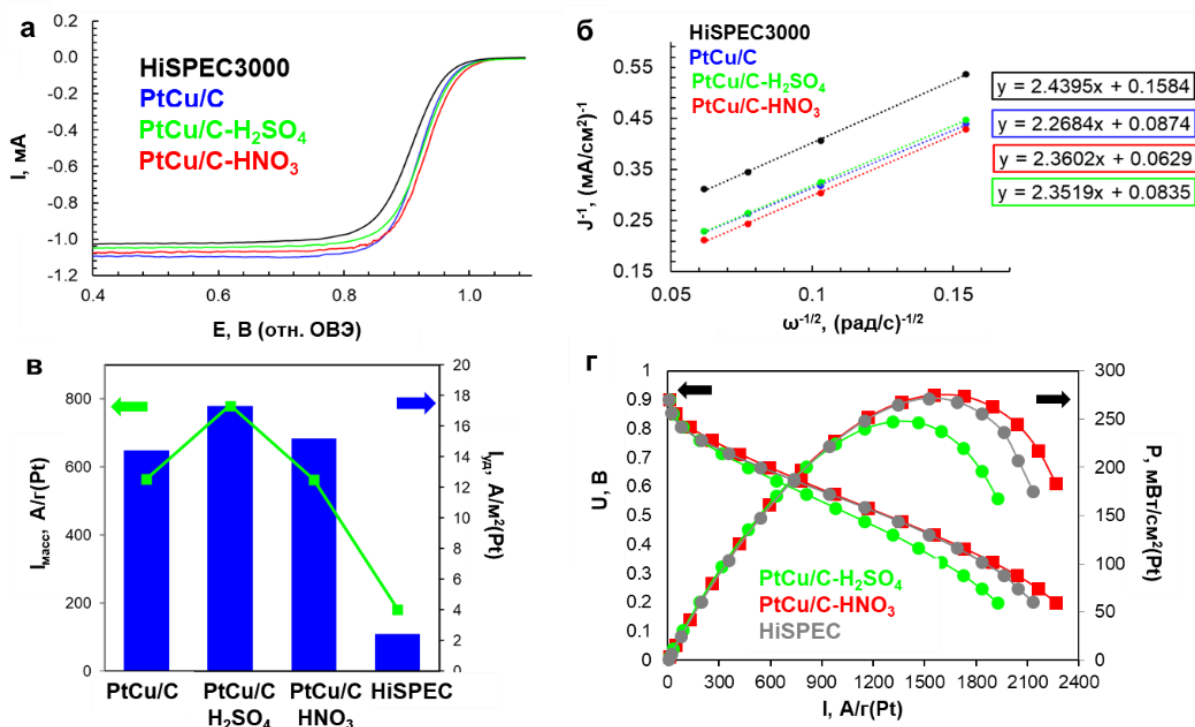


Рисунок 8 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК для PtCu/C и Pt/C катализаторов (а). Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, электролит – 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный O₂ при атмосферном давлении. Зависимости 1/I_{уд} от $\omega^{-1/2}$ при потенциале 0.9 В (б). Масс- и удельная активность биметаллических и Pt/C катализаторов (в).

Вольтамперные характеристики и мощностные кривые для мембранно-электродных блоков, содержащих биметаллические и платиноуглеродные материалы в каталитических слоях (г)

Результаты ускоренного стресс-тестирования длительностью 20 000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В подтвердили более высокую

устойчивость к процессам деградации биметаллического катализатора PtCu/C- HNO_3 по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом (рис. 9): сдвиг $E_{1/2}$ составил 14 мВ, сохранение ЭХАП – 77%, масс-активности – 50%. Таким образом, электрокатализатор PtCu/C- HNO_3 признан наиболее перспективным для коммерческого применения, что полностью решает задачу подготовки биметаллических катализаторов к работе в реальных МЭБ ПОМТЭ.

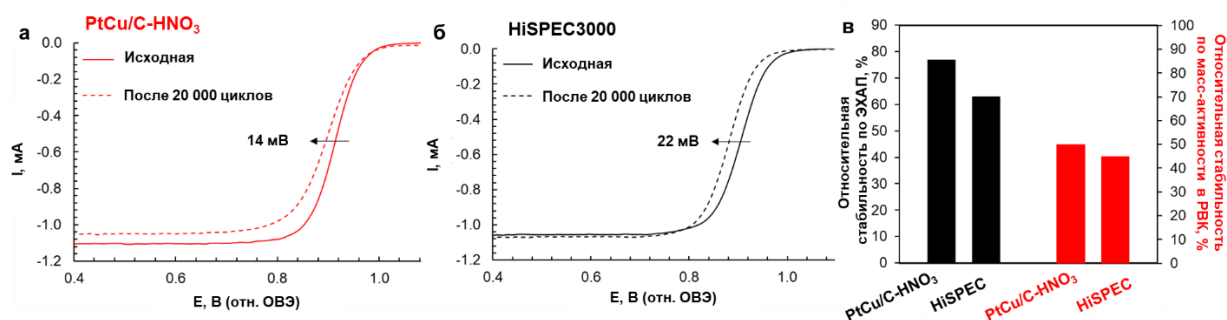


Рисунок 9 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК катализаторов до и после стресс-тестирования: (а) PtCu/C- HNO_3 ; (б) HiSPEC. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, 1600 об/мин, электролит 0.1 М раствор HClO_4 насыщенный O_2 при атмосферном давлении. Гистограммы изменения величин ЭХАП и масс-активности в РВК соответствующих образцов после стресс-тестирования (в)

Кислотная обработка в азотной кислоте способствует формированию как биметаллических НЧ с тонкой платиновой оболочкой с повышенной поверхностной активностью, так и наночастиц с меньшим средним размером и более узким размерным распределением по сравнению с исходным материалом. Это обеспечивает увеличение электрохимически активной поверхности и, как следствие, рост масс-активности. При этом сохранение высокой удельной активности свидетельствует о том, что улучшение характеристик обусловлено не только увеличением числа активных центров, но и повышением их внутренней эффективности.

Изучено влияние диапазона потенциалов на стадии электрохимической активации на активность PtCu/C в РВК. В данной части исследования в качестве объектов были выбраны два биметаллических катализатора полученных одновременным (образец А) и последовательным восстановлением (образец В) прекурсоров платины и меди соответственно и их кислотно обработанные аналоги (образец А-К, образец В-К). При пошаговом увеличении значения анодной поляризации (верхний предел потенциала, UPL) от 0.90 до 1.20 В масс-активность электрокатализатора в РВК снижается на 44–56% (рис. 10). Зависимость $I_{\text{масс}}-\text{UPL}$ имеет излом в узком диапазоне потенциалов 1.06–1.08 В. При $\text{UPL} \leq 1.07$ В доминирует селективное растворение Cu с сохранением высокой каталитической активности. Превышение этого значения способствует растворению и переосаждению атомов Pt и, как следствие, реорганизации платиновых поверхностных слоев в наночастицах, приводящее к падению

функциональных характеристик PtCu/C. Данный результат имеет фундаментальное значение для оптимизации протоколов активации и согласуется с положением, выносимым на защиту о влиянии условий электрохимической активации на процессы реорганизации биметаллических систем. Кислотно-обработанные катализаторы демонстрируют электрохимическое поведение, аналогичное исходным материалам, и характеризуются близким характером зависимости $I_{\text{масс}}$ от UPL (рис. 10).

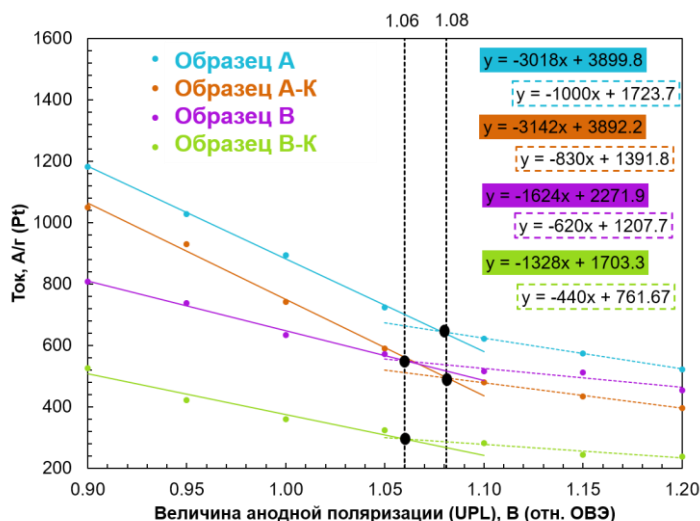


Рисунок 10 – Зависимость масс-активности катализаторов в РВК от значения анодной поляризации (UPL). Сплошные и пунктирные линии соответствуют двум участкам зависимости с разным наклоном. Уравнения прямолинейных зависимостей выделены тем же цветом (и типом линии), что и соответствующие участки на графике

Проведенное исследование доказывает, что сочетание градиентной архитектуры наночастиц, электрохимической активации (в диапазоне потенциалов до 1.07 В) и постобработки азотной кислотой представляет собой эффективный подход для управления микроструктурой биметаллического катализатора.

Дополнительно исследовано влияние природы углеродного носителя (Vulcan XC-72, Ketjenblack EC-300J/600JD, N-допированные носители, графеноподобный материал) на структуру и стабильность Pt-содержащих катализаторов. Установлено, что носители с иерархической пористостью ($S_{\text{уд}} > 1300 \text{ м}^2/\text{г}$) обеспечивают более равномерное распределение наночастиц по сравнению с менее пористыми аналогами. Модифицирование азотом углеродной подложки повышает адгезию металлических наночастиц, что минимизирует их миграцию и агрегацию в процессе стресс-тестирования.

Наилучшие результаты по сочетанию активности и стабильности были достигнуты при сочетании двух подходов: использования биметаллических НЧ (модельные PtCu системы) и применения модифицированных азотом углеродных носителей. Катализатор PtCu/KB-N не только продемонстрировал высокую начальную активность в РВК, но и сохранял постоянство состава

металлической фазы и морфологии в ходе длительных электрохимических испытаний, что делает такой комбинированный подход перспективным для получения электрокатализаторов для ПОМТЭ.

Шестая глава диссертации посвящена применению просвечивающей электронной микроскопии для оценки изменений микроструктуры электрокатализаторов со сложной архитектурой наночастиц в процессе электрохимических испытаний. В соответствии с целью работы, направленной на комплексное исследование взаимосвязи между составом/микроструктурой и устойчивостью к деградации, реализован новаторский подход с использованием метода ПЭМ для исследования одних и тех же локальных областей катализатора (IL-TEM) до и после электрохимических испытаний.

В разделе 6.1 исследованы особенности реорганизации микроструктуры биметаллического катализатора на основе PtCu наночастиц с «градиентной» архитектурой после стадии электрохимической активации в различных диапазонах потенциалов. Стадия активации необходима для стандартизации состояния поверхности, однако сопровождается реорганизацией биметаллических наночастиц за счет растворения d-металла. Впервые для данного типа систем проведено комплексное изучение морфологических изменений одних и тех же участков поверхности катализатора до и после активации методом IL-TEM. Установлено, что масс-активность в РВК существенно зависит от величины анодной поляризации: после активации до 1.0 В активность в 1.7 раза выше, чем после активации до 1.2 В, при этом значение ЭХАП практически не изменяется и составляет около 50 м²/г(Pt) (рис. 11).

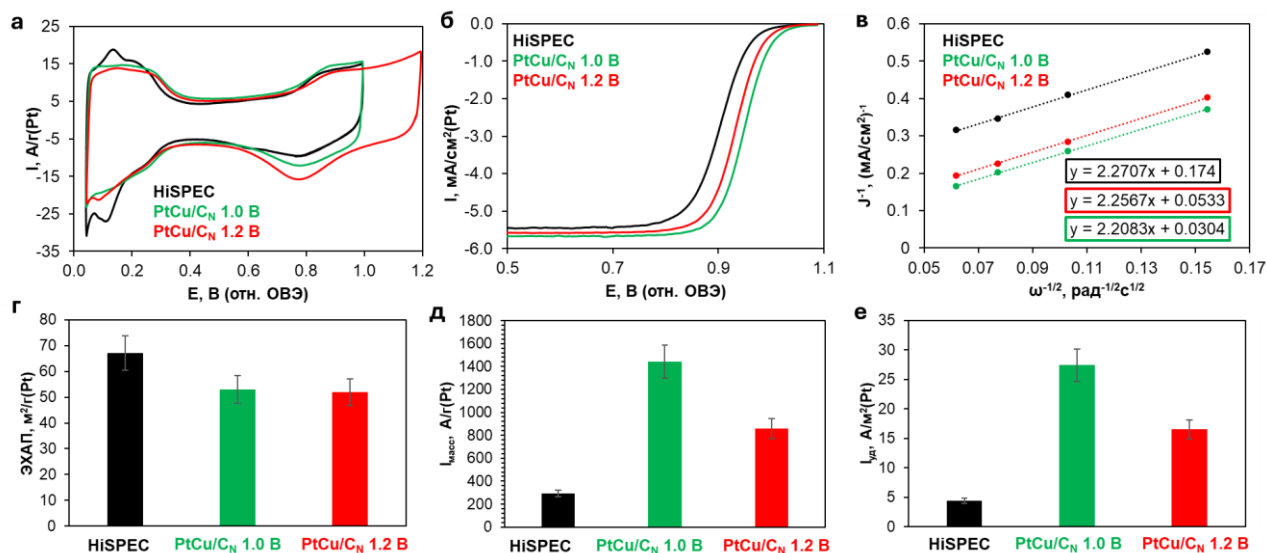


Рисунок 11 – ЦВА катализаторов после завершения их активации до 1.0 (HiSPEC и PtCu/C_N) и до 1.2 В (PtCu/C_N) (а); Потенциодинамические поляризационные кривые РВК для катализаторов при 1600 об/мин (б) и соответствующие зависимости в координатах Коутецкого-Левича (в).

Гистограммы значений ЭХАП (г), масс-активности (д) и удельной активности (е) катализаторов

Метод IL-TEM позволил исследовать один и тот же участок катализатора до и после электрохимической активации до потенциалов 1.0 В и 1.2 В (рис. 12). Установлено, что средний размер частиц уменьшается при увеличении значения анодной поляризации стадии активации. ПЭМ-изображения наглядно отображают влияние процессов растворения: частицы уменьшаются в размере, некоторые исчезают, наблюдается миграция и агломерация НЧ с образованием более крупных объектов (рис. 12). Изменения также наблюдаются для микроструктуры углеродного носителя происходящие за счет его окисления (рис. 12).

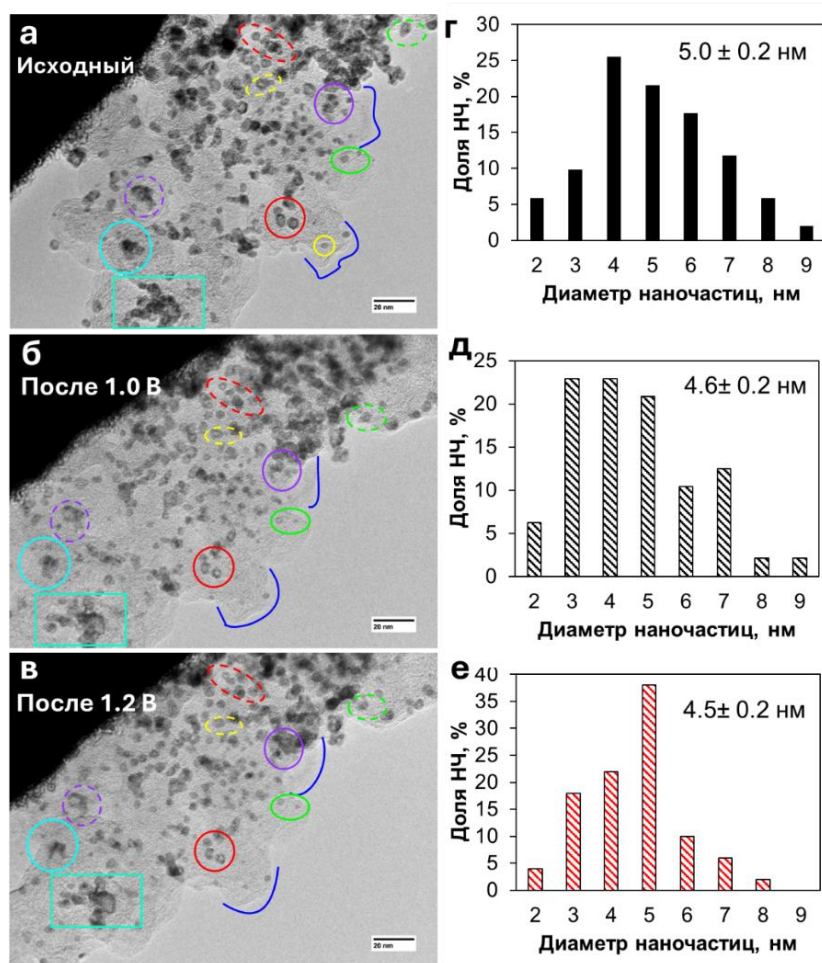


Рисунок 12 – ПЭМ-изображения одного и того же участка PtCu/C_N образца до (а) и после электрохимической активации до 1.0 В (б) и до 1.2 В (в) и гистограммы размерного распределения НЧ на соответствующем этапе исследования (г, д, е). Маркерами выделены участки, на которых отчетливо видны происходящие изменения.

С использованием высокоразрешающей микроскопии оценена стабильность отдельной НЧ со структурой «оболочка-ядро» (рис. 13). После активации до 1.2 В произошло «сжатие» частицы с уменьшением размера на 1.4 и 0.7 нм и утолщение платиновой оболочки на 0.4 нм. При повышении анодной поляризации до 1.4 В оболочка НЧ утолщается еще на 0.3 нм. При последующем повышении величины анодной поляризации до 1.6 В на стадии

активации происходит полная реорганизация НЧ с образованием архитектуры «твердый раствор» и дальнейшее уменьшение размера (рис. 13).

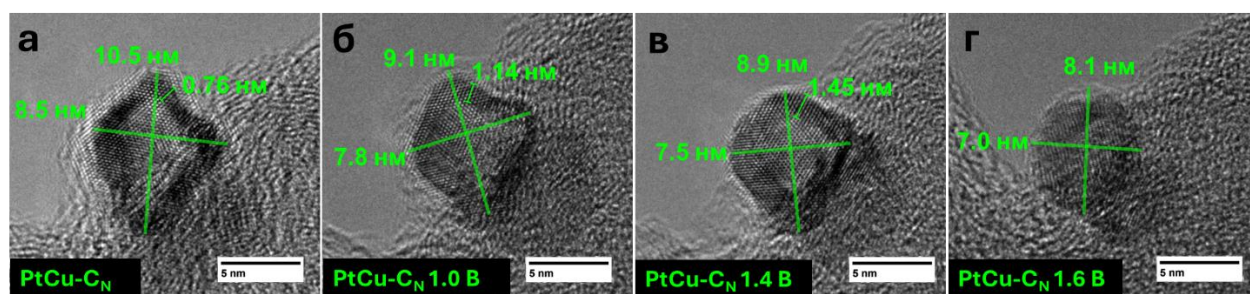


Рисунок 13 – ПЭМ-изображения отдельной НЧ PtCu/C_N образца на различных этапах исследования

Состав металлической компоненты для одного и того же участка изменялся следующим образом: Pt_{2.3}Cu (исходный), Pt_{2.6}Cu (активация до 1.0 В), Pt_{3.7}Cu (активация до 1.4 В), Pt_{5.9}Cu (активация до 1.6 В). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что основной причиной снижения активности катализатора в РВК при переходе от анодной поляризации до 1.0 В к 1.2 В и более является утолщение платиновой оболочки НЧ. В сочетании с уменьшением содержания меди это снижает промотирующее влияние меди на активность НЧ в РВК. Повышение интенсивности процессов растворения платины приводит к трансформации архитектуры «градиент» в «твердый раствор» при этом катализатор ведет себя как динамично изменяющийся объект.

В разделе 6.2 изучена деградация и изменение микроструктуры биметаллического катализатора после различных протоколов ускоренного электрохимического тестирования. Целью является систематическое исследование деградации одного и того же электрокатализатора PtCu/C-N при использовании трех различных протоколов ускоренного стресс-тестирования. Это позволяет разделить механизмы деградации, характерные для разных условий эксплуатации, и установить корреляцию между протоколом испытаний, структурно-морфологическими изменениями и снижением активности в РВК. Выбраны наиболее известные протоколы УСТ: 1) Протокол «Катализатор» (CP: 0.6–1.0 В, 20 000 циклов, атмосфера аргона); 2) Старт-стоп протокол (SSP: импульсы 0.4 и 1.0 В по 3 с, 10 000 циклов, атмосфера кислорода); 3) Протокол «Носитель» (SP: 1.0–1.5 В, атмосфера аргона) (рис. 14). После всех протоколов УСТ наблюдается снижение электрохимических характеристик катализатора (рис. 14).

Исходная величина ЭХАП образца PtCu/C-N составляет 45±1 м²/г(Pt). Масс-активность в РВК составляет 240 А/г(Pt) при 0.95 В (1420 А/г(Pt) при 0.90 В). ЭХАП снижается до 67–69% в зависимости от протокола УСТ от начального значения (рис. 14 а,г). Потенциал полуволны уменьшается на 11, 20 и 23 мВ в режимах CP, SSP и SP соответственно (рис. 14 б). Наибольшая остаточная активность наблюдается после протокола CP (рис. 14 в, д). Режим

SP приводит к наибольшему снижению масс-активности (на 75%). В режиме SSP катализатор сохраняет 46% первоначальной масс-активности.

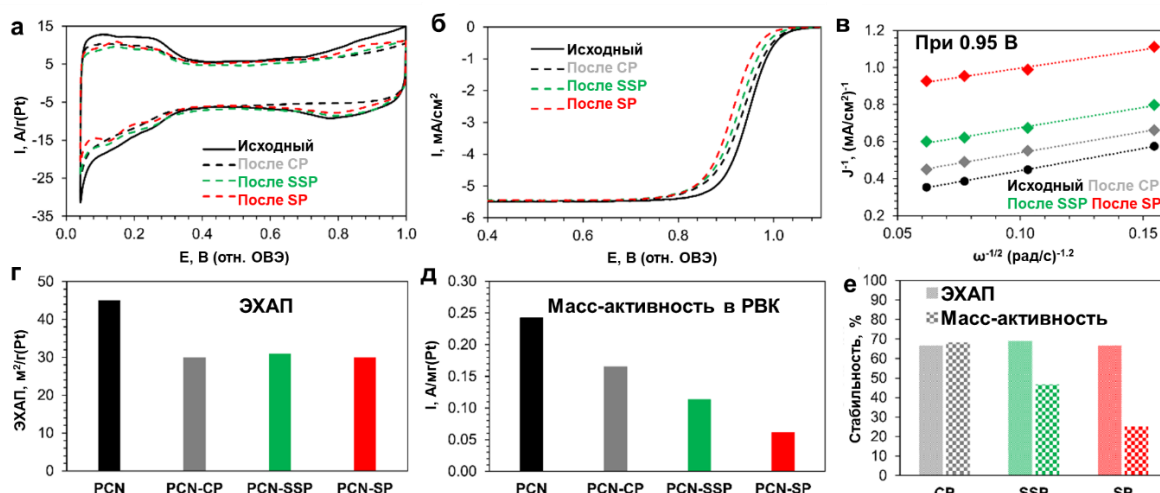


Рисунок 14 – Циклические вольтамперограммы после стадии активации и после различных стресс-тестов (а); поляризационные кривые РВК до и после стресс-тестирования в различных протоколах, зарегистрированные в атмосфере O₂, 20 мВ/с, 0.1 М НСlO₄ (б); зависимости в координатах Коутецкого-Левича при $E=0.95$ В (в); гистограммы значений электрохимически активной поверхности (г); масс-активность в РВК при $E=0.95$ В (д) и относительная стабильность, рассчитанная по изменению ЭХАП и масс-активности при $E=0.95$ В в ходе тестирования (е)

Для понимания преобладающих механизмов деградации проведено ИЛ-ТЕМ исследование одних и тех же локальных участков катализатора до и после всех трех протоколов УСТ. После тестирования по протоколу «Катализатор» наблюдается изменение микроструктуры углеродного носителя. Средний размер наночастиц уменьшается на 0.4 нм, доля частиц размером 1.5–2.5 нм возрастает на 14%, а число частиц на идентичных участках снижается на 23%. Эти изменения свидетельствуют о преобладающем механизме растворения наночастиц без последующего переосаждения платины. При тестировании по протоколу «Старт-стоп» наблюдается более выраженное окисление углеродного носителя (рис. 15). Средний размер наночастиц увеличивается на 0.3 нм, исчезают частицы размером 1.5 нм, а доля частиц размером 3.0–3.5 нм возрастает на 14% (рис. 15 ж, з). Наряду с растворением наночастиц зафиксированы их миграция, агрегация и отрыв от носителя (рис. 15 в-е). Таким образом, в этом случае преобладающими механизмами деградации являются переосаждение платины и окисление носителя. При тестировании катализатора по протоколу «Носитель» неожиданным оказалось отсутствие критических изменений структуры углеродного носителя. Наблюдается сохранение характера размерного распределения НЧ и среднего размера НЧ. С другой стороны, именно после УСТ в этом режиме наблюдается существенное снижение активности катализатора в РВК. По-видимому, это связано с растворением

меди из поверхностных слоёв и утолщением платиновой оболочки, что ослабляет эффект лиганда и деформационное влияние меди на платину.

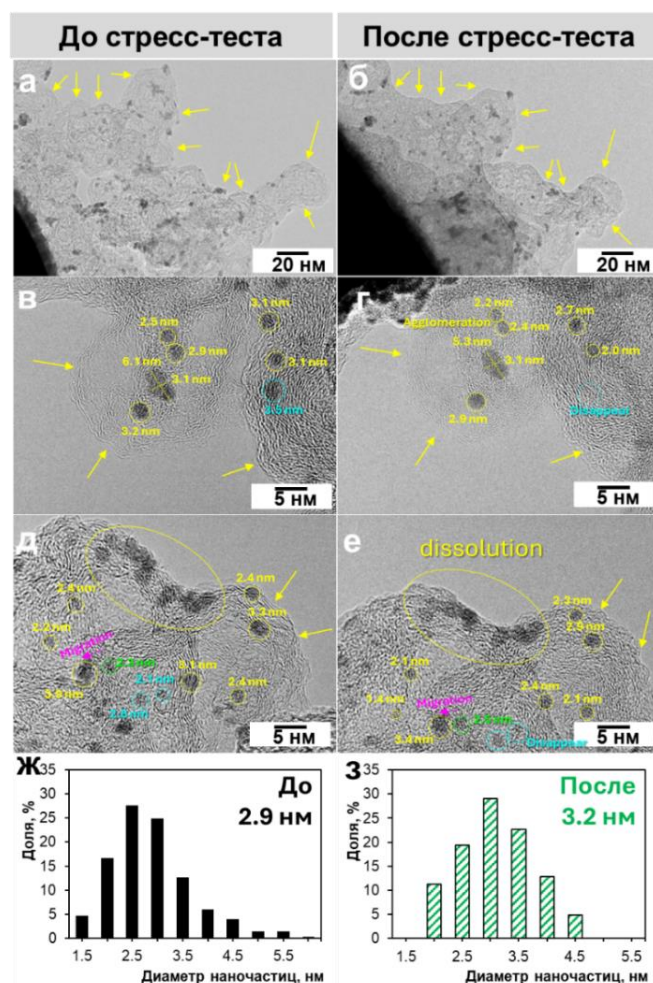


Рисунок 15 – IL-TEM-изображения (а-е) катализатора в исходном состоянии (а, в, д) и после тестирования (б, г, е) по протоколу «Старт-стоп», частицы, изменившие размер: желтые – уменьшение, зеленые – увеличение, синие – исчезновение. Желтые стрелки указывают на изменения в структуре носителя. Соответствующие гистограммы размерного распределения (ж, з)

Важно подчеркнуть, что для одного и того же материала вклад различных механизмов деградации отличается в зависимости от условий испытаний, что означает необходимость всестороннего тестирования новых катализаторов с применением нескольких протоколов УСТ. Результаты, полученные методом IL-TEM подтвердили, что PtCu/C-N катализатор обладает превосходной морфологической стабильностью, обеспечиваемой равномерным пространственным и размерным распределением наночастиц. Средний размер НЧ после всех типов УСТ изменяется не более чем на 0.4 нм. Полученные результаты полностью соответствуют положению диссертации о применимости IL-TEM для выявления причин деградации после электрохимических испытаний и подтверждают перспективность разработанного биметаллического катализатора для использования в мембранно-электродных блоках топливных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее диссертационное исследование содержит комплекс научных результатов, которые дают новые знания в области создания материалов с контролируемым составом, микроструктурой и электрохимическими свойствами – платиносодержащих наноструктурных электрокатализаторов для ПОМТЭ. Результаты исследования имеют стратегическое значение для развития отечественной водородной энергетики и обеспечения технологического суверенитета Российской Федерации в области электрохимических технологий. Разработанный способ жидкофазного синтеза Pt/C масштабирован и внедрен в производственный цикл ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» – единственного в России коммерческого производителя электрокатализаторов для ТЭПОМ, что позволяет замещать импортные материалы и снижать зависимость от иностранных поставок. Полученные в процессе исследования катализаторы, превосходящие зарубежные аналоги по функциональным характеристикам, перспективны для применения в мембранно-электродных блоках топливных элементов с протонообменной мембраной, предназначенных для портативных источников питания, стационарных энергоустановок, беспилотных летательных аппаратов и транспортного сектора.

Основные выводы и результаты диссертационного исследования:

1. В области методологии синтеза впервые предложен и запатентован новый способ, заключающийся в использовании монооксида углерода в качестве универсального регулятора процессов нуклеации и роста наночастиц платины. Установлено, что контролируемое введение СО в реакционную среду позволяет получать ультрадисперсные наночастицы с исключительно узким распределением по размеру, что обуславливает высокие значения площади электрохимически активной поверхности платины, доступной для протекания РВК. Данный подход позволяет установить кинетические закономерности формирования наноматериалов в жидкой фазе. Так, ключевые процессы формирования наночастиц происходят в первые 5–10 минут синтеза. Впервые на синтезированных образцах с варьируемым содержанием металла экспериментально показано, что обеспечиваемая разработанным методом синтеза равномерность как размерного распределения наночастиц, так и их пространственного распределения по поверхности носителя обеспечивает высокие значения ЭХАП, активности в РВК и повышенную стабильность в стресс-тестировании.

2. Предложен и запатентован оригинальный многостадийный способ получения биметаллических электрокатализаторов на основе PtCu-наночастиц с градиентным распределением компонентов. Показано, что формирование архитектуры «оболочка-ядро» с повышенной концентрацией платины в поверхностном слое позволяет значительно снизить селективное растворение меди и повысить стабильность катализатора в условиях стресс-тестирования.

3. На примере PtCu/C материалов показано существенное влияние величины анодной поляризации на стадии электрохимической активации на структурные, морфологические и электрохимические характеристики биметаллических электрокатализаторов. Доказано, что все PtCu/C катализаторы, активированные циклированием в диапазоне 0.04–1.00 В, демонстрируют в РВК по сравнению с аналогичными образцами, подвергнутыми электрохимическому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.04 до 1.20 В.

4. Показано, что предварительная кислотная обработка катализаторов (в HNO_3 , H_2SO_4) является эффективным методом для снижения поверхностного содержания меди в биметаллических катализаторах без значительной потери их активности в РВК, что критически важно для предотвращения отравления протонообменной мембраны катионами меди в ПОМТЭ. Наибольший эффект достигнут при обработке PtCu/C катализатора азотной кислотой, что позволило получить материал с масс-активностью в РВК превышающей этот показатель у коммерческого аналога Pt/C.

5. При изучении электрохимических свойств PtCu/C катализаторов установлено наличие критического потенциала ~ 1.07 В, разграничивающего диапазоны активации, отличающиеся механизмами процессов реорганизации биметаллических катализаторов. Показано, что при потенциалах ниже критического значения доминирует селективное растворение меди, но при этом повышенная каталитическая активность катализатора в РВК сохраняется, тогда как при более высоких потенциалах начинается интенсивная перестройка платиновой оболочки за счет растворения и переосаждения атомов платины, приводящая к снижению активности. Полученный результат имеет значение для оптимизации протоколов электрохимической активации и эксплуатации биметаллических катализаторов.

6. Предложен комплексный подход к оценке деградации катализаторов, включающий протоколы ускоренного стресс-тестирования и визуализацию изменений микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии одних и тех же локальных участков катализаторов до и после электрохимических испытаний. Благодаря использованию такого подхода установлено, что механизмы деградации существенно различаются в зависимости от условий тестирования. Впервые показано, что PtCu/C катализатор ведет себя как динамично изменяющаяся система, подверженная процессам реорганизации, интенсивность которых зависит от приложенного потенциала.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Bayan Yu.A., Alekseenko D.V., Pankov I.V., Menshikov V.S., **Alekseenko A.A.** Why Does Carbon Support Matter? Linking Microstructure of Support to ORR Activity of Hollow Pt-based Nanoparticles // *Inorganic Chemistry Communications*. **2026**. Vol. 183. P. 115890.
2. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Pankov I.V., Astravukh Y.V., **Alekseenko A.A.** Unveiling Degradation Mechanisms in PtCu/C–N Bimetallic ORR Catalysts: IL-TEM Study Applied to Current Accelerated Stress Testing Protocols // *Electrochimica Acta*. **2025**. Vol. 536. P. 146743.
3. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Bayan Ya.V., Pankov I.V., Panov Yu.V., Bayan Yu.A., Nikolskiy A.V., Kozakov A.T., **Alekseenko A.A.** Maximizing performance in the oxygen reduction reaction with nitrogen-supported bimetallic catalyst // *Inorganic Chemistry Communications*. **2025**. Vol. 181. P. 115244.
4. **Alekseenko A.A.**, Paperzh K.O., Pavlets A.S., Belenov S.V., Moguchikh E.A., Nevelskaya A.K., Bayan Y.A., Danilenko M.V., Pankov I.V., Guterman V.E. Enhanced Pt/C and PtCu/C electrocatalysts for improved oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells // *Journal of Materials Science*. **2025**. Vol. 60, № 11. P. 5035–5051.
5. Pavlets A., Pankov I., Moguchikh E., Suprun E., Gerasimov E., Guterman V., **Alekseenko A.** Deciphering nanostructural evolution of PtCu/C–N electrocatalyst via identical location transmission electron microscopy imaging: Gram-scale synthesis and superior activity in oxygen reduction reaction // *Journal of Power Sources*. **2024**. Vol. 613. P. 234898.
6. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Gribov E.N., **Alekseenko A.A.** Platinum-Containing Nanoparticles on a Nitrogen-Doped Carbon Support as Highly Active Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells // *Inorganic Materials: Applied Research*. **2023**. Vol. 14, № 1. P. 189–196.
7. Pavlets A., Pankov I., **Alekseenko A.** Electrochemical Activation and Its Prolonged Effect on the Durability of Bimetallic Pt-Based Electrocatalysts for PEMFCs // *Inorganics*. **2023**. Vol. 11, № 1. P. 45.
8. **Alekseenko A.A.**, Pavlets A.S., Mikheykin A.S., Belenov S.V., Guterman E.V. The integrated approach to studying the microstructure of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts for PEMFCs // *Applied Surface Science*. **2023**. Vol. 631. P. 157539.
9. Moguchikh E., Paperzh K., Pankov I., Belenov S., **Alekseenko A.** Durability of Commercial Catalysts within Relevant Stress Testing Protocols // *Catalysts*. **2023**. Vol. 13, № 6. P. 923.
10. Moguchikh E.A., **Alekseenko A.A.**, Pankov I.V., Alekseenko D.V., Guterman V.E. Changes in the Microstructure and Electrochemical Behavior of Pt/C Electrocatalysts under Various Stress Testing Conditions // *Nanobiotechnology Reports*. **2023**. Vol. 18, № S2. P. S301–S315.
11. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Gribov E.N., **Alekseenko A.A.** Platinum-containing nanoparticles on N-doped carbon as high-active

electrocatalyst for low-temperature fuel cells // *Materials Science*. **2022**. № 7. P. 34–42.

12. **Alekseenko A.A.**, Pavlets A.S., Belenov S.V., Safronenko O.I., Pankov I.V., Guterman V.E. The electrochemical activation mode as a way to exceptional ORR performance of nanostructured PtCu/C materials // *Applied Surface Science*. **2022**. Vol. 595. P. 153533.

13. Pavlets A.S., **Alekseenko A.A.**, Pankov I.V., Belenov S.V., Guterman V.E. Memory Effect: How the Initial Structure of Nanoparticles Affects the Performance of De-Alloyed PtCu Electrocatalysts? // *Energies*. **2022**. Vol. 15, № 24. P. 9643.

14. Moguchikh E.A., Paperzh K.O., **Alekseenko A.A.**, Gribov E.N., Guterman V.E. Activity and Stability of a Platinum Nanostructured Catalyst Deposited onto a Nitrogen-Doped Carbonaceous Support // *Russian Journal of Electrochemistry*. **2022**. Vol. 58, № 6. P. 502–512.

15. **Alekseenko A.**, Pavlets A., Moguchikh E., Tolstunov M., Gribov E., Belenov S., Guterman V. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // *Catalysts*. **2022**. Vol. 12, № 4. P. 414.

16. Paperzh K., **Alekseenko A.**, Danilenko M., Pankov I., Guterman V.E. Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts // *ACS Applied Energy Materials*. **2022**. Vol. 5, № 8. P. 9530–9541.

17. Paperzh K.O., **Alekseenko A.A.**, Volochaev V.A., Pankov I.V., Safronenko O.A., Guterman V.E. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. **2021**. Vol. 11. P. 593–606.

18. Moguchikh E.A., Paperzh K.O., **Alekseenko A.A.**, Gribov E.N., Tabachkova N.Y., Maltseva N.V., Tkachev A.G., Neskromnaya E.A., Melezhik A.V., Butova V.V., Safronenko O.I., Guterman V.E. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Journal of Applied Electrochemistry*. **2021**. Vol. 52, № 2. P. 231–246.

19. Menshikov V.S., Novomlinsky I.N., Belenov S.V., **Alekseenko A.A.**, Safronenko O.I., Guterman V.E. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts // *Catalysts*. **2021**. Vol. 11, № 2. P. 1–18.

20. Menshikov V., **Alekseenko A.**, Guterman V., Nechitailov A., Glebova N., Tomasov A., Spiridonova O., Belenov S., Zelenina N., Safronenko O. Effective platinum-copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell // *Nanomaterials*. **2020**. Vol. 10, № 4. P. 742.

21. Nefedkin S.I., Guterman V.E., **Alekseenko A.A.**, Belenov S.V., Ivanenko A.V., Klimova M.A., Pavlov V.I., Panov S.V., Paperzh K.O., Shubenkov S.V. Russian Technologies and Nanostructural Materials in High Specific Power Systems Based on Hydrogen–Air Fuel Cells with an Open Cathode // *Nanotechnologies in Russia*. **2020**. Vol. 15, № 3-6. P. 370–378.

22. **Alekseenko A.A.**, Guterman V.E., Belenov S.V., Menshchikov V.S., Tabachkova N.Y., Safronenko O.I., Moguchikh E.A. Pt/C electrocatalysts based on

the nanoparticles with the gradient structure // International Journal of Hydrogen Energy. **2018**. Vol. 43, № 7. P. 3676–3687.

23. **Alekseenko A.A.**, Ashihina E.A., Shpanko S.P., Volochaev V.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts // Applied Catalysis B: Environmental. **2018**. Vol. 226. P. 608–615.

24. **Alekseenko A.A.**, Moguchikh E.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts // International Journal of Hydrogen Energy. **2018**. Vol. 43, № 51. P. 22885–22895.

25. Moguchikh E.A., **Alekseenko A.A.**, Guterman V.E., Novikovskiy N.M., Tabachkova N.Y., Menshchikov V.S. Effect of the Composition and Structure of Pt(Cu)/C Electrocatalysts on Their Stability under Different Stress Test Conditions // Russian Journal of Electrochemistry. **2018**. Vol. 54, № 11. P. 979–989.

26. Kirakosyan S.A., **Alekseenko A.A.**, Guterman V.E., Novomlinskii I.N., Men'shchikov V.S., Gerasimova E.V., Nikulin A.Y. De-Alloyed PtCu/C Catalysts of Oxygen Electroreduction // Russian Journal of Electrochemistry. **2019**. Vol. 55, № 12. P. 1258–1268.

27. Guterman V.E., Belenov S.V., **Alekseenko A.A.**, Lin R., Tabachkova N.Y., Safronenko O.I. Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts // Electrocatalysis. **2018**. Vol. 9, № 5. P. 550–562.

28. Guterman V.E., Belenov S.V., **Alekseenko A.A.**, Tabachkova N.Y., Volochaev V.A. The relationship between activity and stability of deposited platinum-carbon electrocatalysts // Russian Journal of Electrochemistry. **2017**. Vol. 53, № 5. P. 531–539.

29. Kirakosyan S.A., **Alekseenko A.A.**, Guterman V.E., Volochaev V.A., Tabachkova N.Y. Effect of CO atmosphere on morphology and electrochemically active surface area in the synthesis of Pt/C and PtAg/C electrocatalysts // Nanotechnologies in Russia. **2016**. Vol. 11, № 5-6. P. 287–296.

30. **Alekseenko A.A.**, Guterman V.E., Tabachkova N.Y., Safronenko O.I. Impact of the atmosphere composition in the process of synthesis on the morphology and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts // Journal of Solid State Electrochemistry. **2017**. Vol. 21, № 10. P. 2899–2907.

31. Guterman V.E., **Alekseenko A.A.**, Volochaev V.A., Tabachkova N.Y. Synthesis of nanostructured Pt/C electrocatalysts and effects of ambient atmosphere composition and an intermediate support on their microstructure // Inorganic Materials. **2016**. Vol. 52, № 1. P. 23–28.

32. **Alekseenko A.A.**, Guterman V.E., Volochaev V.A., Belenov S.V. Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts // Inorganic Materials. **2015**. Vol. 51, № 12. P. 1258–1263.

33. **Alekseenko A.A.**, Guterman V.E., Volochaev V.A. Microstructure optimization of Pt/C catalysts for PEMFC // Springer Proceedings in Physics. **2015**. Vol. 175. P. 37–49.

Патенты о государственной регистрации результатов интеллектуальной деятельности:

1. **Алексееenko А.А., Гутерман В.Е., Беленов С.В., Новомлинский И.Н., Меньщиков В.С.** Способ получения биметаллических катализаторов с градиентной структурой на основе платины. Патент РФ 2 677 283 С1, Оpubл. 16.01.**2019**.
2. **Алексееenko А.А., Беленов С.В., Гутерман В.Е.** Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами. Патент РФ 2 695 999 С1, Оpubл. 30.07.**2019**.