

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

24.1.222.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России,

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25 июня 2025 № 9

О присуждении Голубцову Георгию Викторовичу, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, структура и электрокаталитические свойства композитных материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов» по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ принята к защите 9 апреля 2025 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Голубцов Георгий Викторович, 23 марта 1995 года рождения, с отличием окончил в 2019 году магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет». В 2023 году окончил очную аспирантуру того же учреждения по направлению подготовки 04.06.01 - «Химические науки». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,

ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель - кандидат химических наук Казакова Мария Александровна, старший научный сотрудник отдела материаловедения и функциональных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Булушева Любовь Геннадьевна - доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории физикохимии наноматериалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

2. Насибулин Альберт Галийевич - доктор технических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией наноматериалов автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт», г. Москва, г. Троицк, в своем положительном отзыве, подписанном Мордковичем Владимиром Зальмановичем, доктором химических наук, заместителем директора по научной работе указала, что «Целью исследования являлось выявление закономерностей формирования одно-, двух- и трехкомпонентных композитных материалов на основе оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и многослойных углеродных нанотрубок,

функционализированных кислород- и/или азотсодержащими группами, и установление зависимостей «строение – электрокаталитические свойства» для полученных материалов <...>

Впервые получены данные о взаимосвязи между составом моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Mo, Co–Ni, Co–Mo) и триметаллических (Fe–Co–Ni) катализаторов на носителе Al_2O_3 , их активностью в процессе роста нанотрубок и характеристиками нанотрубок. Впервые установлена взаимосвязь между условиями синтеза оксидных наночастиц и их электрокаталитическими свойствами. Выявлены основные закономерности, позволяющие прогнозировать электрокаталитическую активность и стабильность данных систем. <...> Тема диссертационной работы, её основные научные положения, результаты и выводы полностью соответствуют паспорту специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ». Автореферат соответствует структуре и содержанию диссертации. Высказанные замечания не затрагивают сути обсуждаемой диссертации, которая выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровнях, полностью отвечает критериям, установленным для кандидатских диссертаций Положением о порядке присуждения ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ».

Соискатель имеет 42 опубликованных работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 13 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, опубликовано 6 статей, также опубликовано 7 тезисов докладов конференций. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 9 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах – 70%.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Kazakova M.A. Fe-Mo and Co-Mo Catalysts with Varying Composition for Multi-Walled Carbon Nanotube Growth / M.A. Kazakova, V.L. Kuznetsov, S.N. Bokova-Sirosh, D.V. Krasnikov, G.V. Golubtsov, A.I. Romanenko, I.P. Prosvirin, A.V. Ishchenko, A.S. Orekhov, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova // *physica status solidi (b)*. – 2018. – V. 255. – № 1. – P. 1700260.

2. Elumeeva K. Bifunctional Oxygen Reduction/Oxygen Evolution Activity of Mixed Fe/Co Oxide Nanoparticles with Variable Fe/Co Ratios Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes / K. Elumeeva, M.A. Kazakova, D.M. Morales, D. Medina, A. Selyutin, G. Golubtsov, Y. Ivanov, V. Kuznetsov, A. Chuvilin, H. Antoni, M. Muhler, W. Schuhmann, J. Masa // *ChemSusChem*. – 2018. – V. 11. – № 7. – P. 1204–1214.

3. Golubtsov G.V. Mono-, Bi-, and Trimetallic Catalysts for the Synthesis of Multiwalled Carbon Nanotubes Based on Iron Subgroup Metals / G.V. Golubtsov, M.A. Kazakova, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, V.L. Kuznetsov // *Journal of Structural Chemistry*. – 2020. – V. 61. – № 4. – P. 640–651.

4. Morales D.M. Trimetallic Mn-Fe-Ni Oxide Nanoparticles Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Bifunctional ORR/OER Electrocatalyst in Alkaline Media / D.M. Morales, M.A. Kazakova, S. Dieckhöfer, A.G. Selyutin, G.V. Golubtsov, W. Schuhmann, J. Masa // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30. – № 6. – P. 1905992.

5. Kazakova M.A. Fe/Co/Ni mixed oxide nanoparticles supported on oxidized multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for the oxygen reduction and the oxygen evolution reactions in alkaline media / M.A. Kazakova, D.M. Morales, C. Andronesco, K. Elumeeva, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, G.V. Golubtsov, S. Dieckhöfer, W. Schuhmann, J. Masa // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 357. – P. 259–268.

6. Kazakova M.A. Nitrogen and Oxygen Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Tuning the Bifunctional Oxygen Reduction/Oxygen Evolution Performance of Supported FeCo Oxide Nanoparticles / M.A. Kazakova, A. Koul,

G.V. Golubtsov, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, R.I. Kvon, B.A. Kolesov, W. Schuhmann, D.M. Morales // ChemElectroChem. – 2021. – V. 8. – № 15. – P. 2803–2816. *Cover Picture*, <https://doi.org/10.1002/celec.202100851>

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» от кандидата физико-математических наук Федосеевой Юлии Владимировны. Отзыв замечаний не содержит.

2. Из ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук» от доктора физико-математических наук Романенко Анатолия Ивановича. Отзыв замечаний не содержит.

3. Из ЦНХТ ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал) от доктора химических наук Мироненко Романа Михайловича, который дал следующие комментарии:

- Среди критериев, предъявляемых к углеродным нанотрубкам как носителю электрокатализаторов, автор выделяет дефектность. В работе дефектность МУНТ автор оценивал по соотношению интенсивностей линий D и G в КР-спектрах. Из текста автореферата неясно, какие именно интенсивности были использованы для расчёта соотношений: интегральные (площади пиков) или амплитудные (высоты пиков). На стр. 14 указано, что оптимальная дефектность углеродных нанотрубок обеспечивает им высокую электропроводность (стр. 14). Однако в тексте автореферата отсутствуют сведения об электропроводности МУНТ и взаимосвязи между дефектностью и электропроводностью.
- В автореферате нет данных о том, влияет ли металл-катализатор, который использовался для получения МУНТ и, очевидно, входит в их состав, на свойства электрокатализаторов в реакциях РОВ и РВК. Можно предположить, что в ходе предварительной окислительной обработки

МУНТ происходит вымывание частиц этого катализатора, однако в автореферате информации об этом нет.

- На стр. 20 и 21 представлены результаты ПЭМ, из которых автор делает заключение о локализации оксидных частиц в зависимости от состава. Для многих образцов доля частиц, локализованных внутри каналов МУНТ, довольно высока (вплоть до 77%, рис. 4). Неясно, каким образом на основании снимков ПЭМ автор определял локализацию частиц внутри каналов, поскольку при определённом (фронтальном) ракурсе частицу на поверхности нанотрубки не отличить от частицы внутри канала нанотрубки.

4. Из ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» от кандидата химических наук Мамонтова Григория Владимировича, который дал следующие комментарии:

- Катализаторы получения МУНТ синтезировали методом Пекини, который используется для получения оксидных массивных катализаторов, в то время как в работе получают нанесённые катализаторы. То есть ожидается формирование смешанных оксидных фаз с оксидом алюминия, том числе алюминатов Fe, Co и Ni, молибдата алюминия. Эти системы, по-видимому, являются оксидными предшественниками катализаторов. Катализаторы названы как металлические, в то время как ни в автореферате, ни в тексте диссертации не указано, в какой момент формировался металлический катализатор - на стадии восстановительной предобработки или непосредственно в восстановительных условиях каталитического процесса.
- Катализаторы, нанесённые на МУНТ, исходя из описания, находятся в оксидном состоянии, однако их название в виде металлов усложняет восприятие и вызывает путаницу с металлическими катализаторами, используемыми для получения МУНТ.
- Остаются ли частицы металлов в составе МУНТ после их обработки азотной кислотой? Наблюдаются ли электрокаталитические свойства у МУНТ из-за остаточных количеств металлов в их структуре?

5. Из ФГАОУ ВО «Томский государственный университет систем

управления и радиоэлектроники» от доктора физико-математических наук Пономарева Александра Николаевича, который дал следующие комментарии:

- В автореферате отсутствует обоснование выбора для исследования именно многослойных углеродных нанотрубок и каким образом задавалась дефектность трубок после синтеза.
- По таблице 1 вызывают вопросы значительного отличия площади удельной поверхности у образцов МУНТ одного и того же диаметра. Чем это можно объяснить?

6. Из ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» от доцента, доктора химических наук Голубиной Елены Владимировны, которая дала следующие комментарии:

- Из приведенных данных (Таблица 1 и текст автореферата) не совсем ясно, почему образец 40% Fe₂Co/Al₂O₃ выбран в качестве оптимального.
- В тексте автореферата не приведены данные о том, на сколько существенно происходит рост вклада кислородсодержащих групп и перераспределение поверхностных форм азота при окислительной обработке.
- Происходит ли изменение структуры образцов после проведения электрокаталитических испытаний?

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается высоким уровнем проводимых в ней исследований в области синтеза углеродных нанотрубок и их применения для электрохимических приложений и композиционных материалов.

Выбор в качестве оппонента д.х.н. Булушевой Любови Геннадьевны обосновывается ее высокой квалификацией в области исследования углеродных материалов и, в частности, функционализации УНТ и их применения в электрохимических приложениях, а также наличием публикаций в соответствующей области исследования.

Выбор в качестве оппонента профессора РАН, д.т.н. Насибулина Альберта Галиевича обосновывается его высокой квалификацией в области

исследования углеродных материалов и, в частности, синтеза УНТ и их применения в композиционных материалах и электрохимических приложениях, а также наличием публикаций в соответствующей области исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

проведено комплексное исследование, в результате которого были выявлены параметры синтеза, приводящие к улучшению активности и стабильности бифункциональных катализаторов в реакциях электровосстановления кислорода (РВК)/электроокисления воды (РОВ) в щелочной среде на основе оксидов переходных металлов и МУНТ:

установлено влияние состава катализатора МУНТ на его активность и свойства полученных МУНТ. Определен оптимальный состав катализатора, позволяющий получать МУНТ с высоким выходом, узким распределением по диаметру и относительно низкой степенью дефектности;

определены условия активации FeCo катализатора в реакции синтеза N-МУНТ из газовой смеси с разным содержанием аммиака;

предложен оригинальный подход, приводящий к улучшению бифункциональной активности МУНТ в РВК/РОВ путем изменения функционального состава нанотрубок и, как следствие, их структурных характеристик и дефектности;

установлены закономерности формирования одно-, двух- и трехкомпонентных систем на основе оксидных частиц и МУНТ, модифицированных кислород- и/или азотсодержащими группами ((N-)МУНТ-Ох). Показано, что размер и распределение оксидных наночастиц в структуре нанотрубок (внутренние каналы/поверхность) зависит от типа и соотношения металлов в составе катализатора, а также функционального состава МУНТ;

впервые определена взаимосвязь между составом и структурой оксидных частиц, функциональным составом МУНТ, а также локализацией оксидных

наночастиц в структуре нанотрубок и электрокаталитическими свойствами оксидных композитных материалов в РВК и РОВ в щелочной среде;

выявлены наиболее активные и стабильные составы бифункциональных электрокатализаторов, которые позволяют достигать низкой разницы потенциалов РВК и РОВ и при этом имеет высокую селективность в РВК. Установлено, что наиболее активные бифункциональные электрокатализаторы характеризуются наличием высокодефектных монооксидных и шпинельных фаз с размером ОКР менее 3 нм;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

выявлены закономерности, позволяющие прогнозировать электрокаталитическую активность, селективность и стабильность композитных материалов «оксидные наночастицы-МУНТ» в РВК и РОВ в щелочной среде. Установленные закономерности могут быть также использованы в качестве методических указаний для дизайна катализаторов других практически важных реакций.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

результаты исследования электрокаталитических характеристик одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох в РВК и РОВ в щелочной среде позволили определить наиболее активные и стабильные в РВК/РОВ каталитические композиции, которые могут служить более экономичной альтернативой катализаторам на основе благородных металлов, использующимся на данный момент в обратимых топливных элементах и металл-воздушных батареях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с применением оборудования, обеспечивающего высокую точность измеряемых параметров; экспериментальные данные являются воспроизводимыми; результаты физико-химических методов согласуются между собой. Результаты работы прошли экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на

тематических научных конференциях;

идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении данных по использованию композитных материалов на основе МУНТ и оксидов переходных металлов в качестве электрокатализаторов процессов РОВ и РВК в щелочной среде; данные, опубликованные другими авторами, корректно использованы и процитированы в диссертационной работе; установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе.

Личный вклад соискателя состоит:

Автор участвовал в постановке цели и задач научно-исследовательской работы. В ходе выполнения работы автором лично: приготовлены все моно-, би- и триметаллические (Fe, Co, Ni, Mo)/Al₂O₃ катализаторы роста МУНТ; проведена вся экспериментальная работа по определению каталитической активности образцов в процессе синтеза МУНТ; наработаны серии образцов МУНТ на основе различных типов катализаторов; отработана методика синтеза и получена серия образцов N-МУНТ с разным содержанием азота; проведены все эксперименты по окислительной функционализации образцов (N-)МУНТ; принято участие в приготовлении оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалов. Соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении результатов электрохимических тестов, обработке первичных экспериментальных данных, интерпретации данных физико-химических методов, проведении анализа полученных результатов, подготовке публикаций и представлении результатов работы на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

От д.х.н. Степанова Александра Григорьевича о том, что подразумевалось под термином бифункциональная активность, и есть ли в электрокатализаторе центры, отвечающие отдельно за одну и отдельно за другую реакцию.

От д.х.н. Козлова Дениса Владимировича о том, проводились ли испытания электрокатализаторов при плотности тока 100 mA/cm^2 , и как соотносятся значения активности исследованных систем с данными, представленными в литературе, и с коммерческими системами.

От д.х.н. Подъячевой Ольги Юрьевны о том, где преимущественно локализуются оксидные частицы в окисленных азотсодержащих нанотрубках, о том, как могут располагаться частицы внутри «бамбукообразных» МУНТ, о том где углеродный рефлекс на данных *in situ* РФА, и насколько значимы различия в электрокаталитической активности исследуемых образцов.

От д.х.н. Коренева Сергея Васильевича о том, каким образом выбирались системы для исследования электрокаталитической активности, о том одинакового ли диаметра нанотрубки представлены на двух снимках на слайде, и что за частица внутри МУНТ, и о том были ли исследованы никель-марганцевые и железо-марганцевые системы, нанесенные на азотированные нанотрубки.

От д.х.н. Исуповой Любви Александровны о том, чем многослойные углеродные нанотрубки лучше однослойных нанотрубок и других углерод материалов, и о том, какие частицы лучше работают - локализованные внутри или снаружи нанотрубок.

От д.х.н. Толочко Бориса Петровича о том, каким образом работает частица, локализованная внутри канала нанотрубки, как электрокатализатор.

Соискатель Голубцов Г.В. согласился с замечаниями, дал ответы на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

По поводу вопросов д.х.н. Степанова Александра Григорьевича пояснил, что под термином бифункциональная активность имеется в виду способность электрокатализатора проводить как реакцию электроокисления воды, так и электровосстановления кислорода, и в исследуемых системах действительно есть центры, которые более активны в реакции электроокисления воды, и есть центры, которые более активны в реакции электровосстановления кислорода.

По поводу вопросов д.х.н. Козлова Дениса Владимировича пояснил, что при плотности тока ± 100 мА/см² испытания стабильности электрокатализатора не проводились. Максимальная плотность, при которой оценивали стабильность электрокатализаторов составляла ± 15 мА/см². Активность исследуемых систем при низких плотностях тока (10 мА/см² и -1 мА/см²) коррелирует с литературными данными, а наиболее активные исследуемые образцы в щелочной среде демонстрируют перенапряжения ниже большинства систем, не содержащих благородные металлы.

По поводу вопросов д.х.н. Подъячевой Ольги Юрьевны пояснил, что в окисленных азотсодержащих нанотрубках оксидные частицы локализуются преимущественно внутри их каналов. Исследуемые азотированные нанотрубки не все содержат большое число перегородок внутри их каналов. Кроме того, дополнительная окислительная обработка нанотрубок приводит к формированию большого числа дефектов их стенок, через которые пропиточный раствор может проникать внутрь каналов нанотрубок. В данных *in situ* РФА можно видеть поднятие в районе 26 градусов, что говорит о начале образования углеродных нанотрубок, также при этом происходит изменение геометрии образца, что приводит к смещению рефлексов и снижению их интенсивности.

По поводу вопросов д.х.н. Коренева Сергея Васильевича пояснил, что оксиды кобальта демонстрируют активность как в РОВ, так и в РВК, а добавление железа способствует увеличению дисперсности оксидных частиц, что может улучшить электрокаталитическую активность. Подтвердил, что на слайде представлены рисунки нанотрубок одного диаметра, а внутри находится оксидная металлосодержащая частица. Никель-марганцевые и железо-марганцевые образцы приготовили, но не смогли отправить для исследования коллегам из Германии.

По поводу вопросов д.х.н. Исуповой Любви Александровны пояснил, что многослойные углеродные нанотрубки лучше, чем однослойные, тем, что имеют более низкую стоимость и высокую чистоту. По сравнению с более

дешевыми и распространенными углеродными материалами, нанотрубки демонстрируют более высокую электрокаталитическую активность в РВК, а также имеют лучшую электропроводность, что важно в перспективе для работы при высоких плотностях тока. Также пояснил, что были проведены электрокаталитические испытания для оксидных железо-кобальтовых образцов, нанесенных только на внешнюю поверхность нанотрубок, и было показано, что такие образцы имеют активность в РОВ и РВК схожую с образцами, в которых частицы преимущественно локализованы внутри каналов нанотрубок, но демонстрируют более низкую стабильность, особенно в реакции электроокисления воды.

По поводу вопроса д.х.н. Толочко Бориса Петровича пояснил, что оксидные частицы в своем большинстве не полностью занимают внутренний канал нанотрубки и к ним имеется доступ реакционного раствора. Также уточнил, что протекание электрохимических процессов происходит на оксидных частицах, с которых электроны затем переходят в сеть углеродных нанотрубок.

На заседании 25 июня 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Голубцову Г.В. ученую степень кандидата химических наук за решение научной задачи по разработке активных и стабильных бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ на основе оксидов переходных металлов и МУНТ, а также по определению оптимального состава электрокатализатора, обеспечивающего проведение электрохимических реакций при более высоких скоростях и с низкой разницей потенциалов, которые могут служить альтернативой катализаторам на основе благородных металлов. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Голубцова Г.В. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 9 докторов наук по специальности

рассматриваемой диссертации 1.4.14 «Кинетика и катализ», участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» - 20 «против» - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель
диссертационного совета,
д.х.н., член-корр. РАН

Адонин Николай Юрьевич

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Максим Олегович Казаков

25.06.2025