ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Голубцова Георгия Викторовича на тему: «Синтез, структура и электрокаталитические свойства композитных материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Актуальность

В настоящее время развитие технологий, направленных на решение экологических и энергетических проблем, является одной из приоритетных задач. В рамках которой разработка высокоактивных, стабильных и недорогих бифункциональных электрокатализаторов является ключевым фактором для широкой коммерциализации технологий возобновляемой энергии, таких как обратимые топливные элементы и металл-воздушные батареи. Основной проблемой при разработке бифункциональных электрокатализаторов является достижение высокой производительности и селективности реакции электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления воды (РОВ), которые имеют кинетические ограничения и протекают с образованием промежуточных продуктов.

Современные электрокатализаторы для РВК и РОВ представлены в основном системами на основе благородных металлов, которые характеризуются высокой стоимостью, ограниченной доступностью, а также низкой бифункциональной активностью. Рабочей стратегией для улучшения бифункциональной эффективности кислородных электродов является разработка композитных материалов, объединяющих активные в РВК и РОВ каталитические составы. Ранее эта стратегия применялась при разработке бифункциональных катализаторов для кислых сред и заключалась в объединении металлов платиновой группы, а в последнее время широко используется при разработке бифункциональных катализаторов для щелочных сред. В случае щелочных сред данная стратегия основана на объединении недорогих оксидов переходных металлов, активных в РВК и РОВ с углеродными носителями, обеспечивающими композиту необходимую электропроводность, большую площадь поверхности и повышенную электрохимическую стабильность.

Несмотря на большое количество исследований, проводимых в данной области в последние несколько лет, недостаточно внимания уделяется вопросу влияния структуры

и химии поверхности углеродного материала на взаимодействие с оксидом металла, а также пониманию природы синергетических эффектов, возникающих между различными оксидами переходных металлов и углеродным носителем.

В связи с этим диссертационная работа Г.В. Голубцова, целью которой является выявление закономерностей формирования одно-, двух- и трехкомпонентных композитных материалов на основе оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), функционализированных кислород- и/или азотсодержащими группами, и установление зависимостей «строение - электрокаталитические свойства» полученных материалов, является важной и актуальной как с практической, так и фундаментальной точек зрения.

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в проведении всестороннего комплексного исследования, в результате которого соискателем впервые были установлены параметры, приводящие к улучшению активности и стабильности бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ на основе оксидов переходных металлов и МУНТ, что в итоге позволило выбрать оптимальный композитный материал, обеспечивающий проведение электрохимических реакций при более высоких скоростях и с низкой разницей потенциалов. В ходе исследования, проведенного Г.В. Голубцовым, были определены:

1. Оптимальный состав катализатора, позволяющий получать МУНТ с высоким выходом, узким распределением по диаметру и относительно низкой степенью дефектности;
2. Условия функциональной обработки МУНТ (кислород- и азотсодержащие группы), позволяющие управлять поверхностным химическим составом, электронной структурой, текстурными характеристиками и дефектностью МУНТ и, как следствие, их электрокаталитической активностью;
3. Взаимосвязь между условиями синтеза оксидных наночастиц, их фазовым составом, строением, размером и расположением в структуре (N-)МУНТ-Ох и их электрокаталитическими свойствами. Определены наиболее активные и стабильные в РВК/РОВ каталитические композиции «оксидные наночастицы-МУНТ», которые могут служить более экономичной альтернативой катализаторам на основе благородных металлов, использующимся на данный момент в обратимых топливных элементах и металл-воздушных батареях.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в определении важных закономерностей, позволяющих прогнозировать электрокаталитическую

активность, селективность и стабильность композитных материалов «оксидные наночастицы-МУНТ». Проведенное исследование, несомненно, вносит вклад в развитие подходов к улучшению эффективности работы уже существующих электрокатализаторов РВК/РОВ, а установленные закономерности могут быть также использованы в качестве методических указаний для дизайна катализаторов других практически важных реакций.

Диссертационная работа Г.В. Голубцова оформлена традиционным образом и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и 3-х приложений. Работа изложена на 195 страницах, содержит 74 рисунка, 14 таблиц и 240 библиографических ссылок.

Во **Введении** к диссертационной работе сформулированы актуальность и степень разработанности темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов, методология и методы исследования, поставлена цель и обозначены задачи работы, изложены положения, выносимые на защиту. В этом же разделе приведена информация о личном вкладе автора, достоверности результатов исследования, апробации работы и публикациях.

Первая глава является литературным обзором и состоит из пяти частей. Сначала автором подробно рассматриваются вопросы, посвященные катализаторам роста МУНТ, условиям синтеза нанотрубок, их функциональной обработки и модификации оксидными частицами. Далее в литературном обзоре обсуждаются электрохимические процессы РОВ и РВК, основы применяемых в работе электрохимических методов, а также подходы к изучению кинетики процессов РВК и РОВ. Подробно описаны современные тенденции в разработке бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ. Обозначены преимущества и недостатки использования оксидов переходных металлов и углеродных материалов в качестве бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ. Литературный обзор завершается заключением, в котором формулируется мотивация к выполнению диссертационной работы.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть и содержит подробное описание методик приготовления катализаторов роста МУНТ, синтеза образцов МУНТ и N-МУНТ, окислительной функционализации нанотрубок, а также процедуры синтеза композитных материалов на основе оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ. Детально описаны подходы и методы исследования физико-химических свойств всех представленных в диссертационной работе систем. Также

приведены процедуры измерения электрохимических характеристик композитных материалов в процессах РОВ и РВК. Все экспериментальные исследования выполнены на современном оборудовании, обеспечивающем получение надежных и достоверных данных.

В последующих двух главах диссертации представлены результаты работы и их обсуждение. **Третья глава** представлена двумя разделами и посвящена поиску оптимального состава катализатора роста МУНТ, а также условий функциональной обработки нанотрубок (кислород- и азотсодержащие группы), позволяющие получать МУНТ с характеристиками, необходимыми для разработки бифункциональных оксидных электрокатализаторов на основе нанотрубок. В качестве критериев выбора МУНТ соискателем были определены: 1) низкая стоимость и высокая чистота; 2) оптимальная дефектность, которая, с одной стороны, позволит сохранить высокую электропроводность нанотрубок, а с другой – обеспечить достаточное количество центров для закрепления оксидных частиц; 3) узкое распределение по диаметру; 4) мезопористая структура и относительно высокое значение удельной поверхности. В рамках проведенной работы автором получен и исследован широкий ряд моно-, би- и триметаллических (Fe, Co, Ni, Mo)/Al₂O₃ катализаторов роста МУНТ. Установлено, что катализатор 40 масс.% Fe₂Co/Al₂O₃ позволяет получать МУНТ, отвечающие обозначенным критериям. Модификация нанотрубок атомами азота осуществлялась в процессе их синтеза на катализаторе 40 масс. % Fe₂Co/Al₂O₃ путем добавления в реакционную смесь от 2 до 8 об. % аммиака. С применением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов, включающих РФА, РФЭС, КР-спектроскопию, ПЭМ и низкотемпературную адсорбцию азота автором было детально рассмотрено влияние условий синтеза нанотрубок, их модификации азотсодержащими группами и окислительной обработки на дефектность, структурные и текстурные характеристики МУНТ, а также содержание и соотношение различных форм азотсодержащих групп.

Четвертая глава представлена четырьмя разделами и посвящена синтезу и исследованию физико-химических и электрокаталитических свойств композитных материалов на основе МУНТ и оксидных наночастиц. В рамках этой работы соискателем в общей сложности было получено 44 образца композитных материалов на основе одно – (Fe, Co, Ni, Mn), двух – (Fe_xCo_{1-x}, Fe_xNi_{1-x}, Fe_xMn_{1-x}, Mn_xNi_{1-x}, Co_xNi_{1-x}) и трехкомпонентных (Co_x(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{1-x} и Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}) оксидных наночастиц,

нанесенных на окисленные МУНТ в качестве бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ. Исследование влияния функционализации МУНТ кислород- и азотсодержащими группами на бифункциональную активность было продемонстрировано на примере оксидных образцов FeCo состава. Отметим, что Г.В. Голубцовым был проделан большой объем работ по характеристике структуры и электрокаталитических свойств каждого образца (МУНТ с разным функциональным составом и композитных материалов на их основе), исследованию его бифункциональной активности, а также было проведено сравнение с электрокаталитической активностью коммерческих катализаторов (20 масс.% Pt/C, IrO₂ и RuO₂ (Sigma-Aldrich)). Важно отметить, что исследование электрокаталитической активности в РВК и РОВ всех полученных систем, включая коммерческие катализаторы, было выполнено в аналогичных условиях, что позволило соискателю провести сравнение электрокаталитической активности композитных материалов и сделать надежные выводы. В результате проделанной Г.В. Голубцовым работы удалось определить наиболее активные и стабильные в РВК/РОВ каталитические композиции, которые могут служить более экономичной альтернативой катализаторам на основе благородных металлов, используемым на данный момент в обратимых топливных элементах и металл-воздушных батареях. Показано, что среди всех исследованных систем наибольшей бифункциональной активностью и селективностью обладают трёхкомпонентные оксидные MnFeNi/МУНТ-Ох катализаторы с соотношением Mn:(Fe_{0.3}Ni_{0.7}) близким к 1 ($\Delta E = 0.73$ В). Наблюдаемые значения ΔE являются одними из самых низких на сегодняшний день из представленных в литературе для катализаторов, не содержащих благородных металлов и работающих в щелочной среде. Выявлено, что электрокаталитическая эффективность данных систем обусловлена присутствием высокодефектных монооксидных и шпинельных фаз с размером ОКР менее 3 нм. Установленные в работе зависимости между физико-химическими свойствами композитных материалов на основе оксидов переходных металлов и МУНТ, и их электрокаталитической активностью, без сомнения, расширяют имеющуюся на данный момент теоретическую базу. Таким образом, диссертационная работа Голубцова Г.В. имеет как теоретическую, так и практическую важность.

По итогам диссертационного исследования автором сформулированы **выводы**, которые полностью соответствуют содержанию работы и отвечают поставленным задачам работы. Сделанные выводы обоснованы, значимы и достоверны. Все

утверждения автора были подтверждены воспроизводимыми и согласующимися между собой результатами исследований образцов современными физико-химическими методами и сопоставлены с литературными данными. Результаты диссертационной работы опубликованы в 6 статьях в высокорейтинговых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых в международных базах научного цитирования Web of Science и Scopus, а также 7 тезисах докладов на научно-практических конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. Насколько корректно называть материалы, состоящие из углеродных нанотрубок и металл-оксидных или металлических наночастиц их поверхности или внутри, композитными материалами? Такие материалы не совсем соответствуют определению композитных материалов, так как не содержат в своем составе матрицу и армирующий наполнитель. Может такой материал все-таки стоит называть гибридным?
2. В разделе 3.2.2 диссертации сообщается о прививке кислородсодержащих групп образцам МУНТ и N-МУНТ с целью снижения гидрофобности нанотрубок и образованию отрицательного заряда на их поверхности для лучшей адсорбции катионов металлов. Однако ничего не сообщается о типе присутствующих кислородсодержащих групп. Проводили ли соответствующие исследования?
3. В разделе 4 диссертации для оценки локализации оксидных наночастиц в структуре разных типов МУНТ автор использует метод ПЭМ. Однако иногда визуальный анализ частиц может быть затруднен из-за их малого размера и низкой контрастности. Какими принципами руководствовался автор, когда делал вывод о том, что частица находится именно внутри канала МУНТ?
4. В диссертации сообщается о том, что высокая стабильность образцов связана с расположением большинства оксидных наночастиц во внутренних каналах МУНТ. Проводились ли дополнительные исследования, подтверждающие этот вывод?

Указанные замечания не снижают высокого уровня и ценности результатов диссертационной работы Г.В. Голубцова и носят дискуссионный характер.

Диссертационная работа Голубцова Г.В. является законченным научным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном уровне. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и практическое значение для развития электрокатализа и технологий преобразования энергии. Автореферат и опубликованные

статьи в полной мере отражают суть и основное содержание диссертации. Результаты диссертационной работы соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор Голубцов Георгий Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ».

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы), профессор РАН, профессор Центра фотоники, заведующий Лабораторией наноматериалов Автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологии»

А.Г. Насибулин

28.05.2025

Почтовый адрес: 121205, г. Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30 стр.1.

«Сколковский институт науки и технологии»

Тел.: +

e-mail:

Подпись А.Г. Насибулина

заверяю: **РУКОВОДИТЕЛЬ ОТДЕЛА
КАДРОВОГО АДМИНИСТРИРОВ
Гук О.С.**