ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ГОЛУБЦОВА ГЕОРГИЯ ВИКТОРОВИЧА «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.

Диссертационная работа Г. В. Голубцова направлена на установление взаимосвязей между структурой и составом наноматериалов на основе углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов и их каталитическими характеристиками в реакции восстановления кислорода (РВК) и реакции окисления воды (РОВ). Эти реакции протекают в обратимых топливных элементах, которые работают в двух режимах, осуществляя электролиз воды с получением водорода, который используется в топливном элементе для преобразования химической энергии в электрическую. Такие устройства особенно привлекательны с точки зрения экологии, поскольку используют водород, кислород и воду. Основной исследовательской задачей в области обратимых топливных элементов является разработка электродных материалов, эффективных сразу в двух типах электрохимических реакций, что и определяет **актуальность** данной диссертационной работы.

В качестве активного компонента катализатора выбраны оксиды переходных металлов, которые могут находиться в разных степенях окисления, что важно для проявления каталитического эффекта в нескольких реакциях. Для электрохимических процессов необходимы проводящие электродные материалы, поэтому в работе Г. В. Голубцова использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) как носитель наночастиц оксидов металлов и с целью стабилизации наночастиц в условиях реакций. Для закрепления, стабилизации и активации наночастиц оксидов металлов на поверхности МУНТ применено гетероатомное допирование МУНТ азотом и обработка горячей азотной кислотой для открытия концов нанотрубок и функционализации их кислородсодержащими группами. Таким образом, в диссертационной работе последовательно решались 3 основные задачи: (1) оптимизация состава катализатора, обеспечивающего синтез МУНТ с высоким выходом, (2) исследование влияния структуры и функционального состава МУНТ на структуру и распределение наночастиц оксида металла в композитном материале, и (3) определение состава и структуры каталитических систем эффективных для РВК и РОВ.

Состояние исследований по каждому из вышеперечисленных пунктов на момент начала данной диссертационной работы изложено в **первой главе** диссертации. Также в главе описаны электрохимические процессы, протекающие в обратимых топливных элементах. Отмечено, что лимитирующими процессами водородного топливного элемента являются кислородные реакции из-за многоступенчатого переноса электронов. Выделены критерии, которым должен соответствовать бифункциональный электрокатализатор. По результатам анализа литературы сделан вывод о перспективности материалов из углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов в качестве катализаторов одновременно РВК и

РОВ, причем смешанные оксиды наиболее перспективны для этой цели. Отмечена необходимость более глубокого исследования влияния структуры и функционального состава углеродных нанотрубок на однородность распределения частиц оксида металла и разработки стабильных и селективных катализаторов РВК/РОВ.

Во **второй главе** описаны методы приготовления и исследования элементного и фазового состава катализаторов синтеза МУНТ, представлены методики CVD синтеза МУНТ и азотсодержащих МУНТ (N-МУНТ) и окислительной функционализации этих наноматериалов, процедура синтеза катализаторов, перечислены приборы и указаны параметры исследования физико-химических характеристик полученных образцов. Дано описание электрохимической ячейки и протоколов, использованных для исследования стабильности катализаторов.

Третья глава диссертации посвящена синтезу и функционализации МУНТ и N-МУНТ. Требования, которые предъявляются к углеродным нанотрубкам, используемым в качестве носителя катализатора, – это возможность синтеза в больших количествах, достаточно высокая удельная площадь поверхности, узкое распределение по диаметру и оптимальная дефектность слоев. Эти характеристики можно изменять, варьируя состав катализатора. Методом Печини в работе приготовлено 12 катализаторов разного состава на носителе Al_2O_3 . За основу взяты металлы подгруппы железа, которые традиционно используются для синтеза углеродных нанотрубок. Исследованы 3 монометаллических катализатора, 7 биметаллических катализаторов и 2 триметаллических катализатора. В биметаллических катализаторах кроме комбинаций Fe, Co и Ni, были получены Fe-Mo и Co-Mo катализаторы с разным соотношением компонент. По результатам синтеза МУНТ из этилена при $680\text{ }^\circ\text{C}$ и исследования их текстуры и структуры, для дальнейшей работы выбран катализатор 40% Fe_2Co/Al_2O_3 , обеспечивающий выход углеродного материала 30.2 грамма на грамм катализатора. Кипячением продукта синтеза в соляной кислоте получены МУНТ с чистотой 99.7%. Средний диаметр нанотрубок составил 9 нм. Лучший катализатор 40% Fe_2Co/Al_2O_3 был использован в синтезе азотсодержащих МУНТ (N-МУНТ). В данной части работы исследовали текстуру, структуру и состав образцов в зависимости от соотношения NH_3 и C_2H_4 в реакционной смеси. МУНТ и N-МУНТ дополнительно кипятили в концентрированной азотной кислоте для открытия внутренних каналов нанотрубок и прививки кислородсодержащих групп к поверхности нанотрубок.

Результаты по нанесению оксидов металлов на МУНТ и N-МУНТ и исследованию электрокаталитических свойств полученных композитов представлены в **четвертой главе** диссертации. Методом пропитки окисленных МУНТ получены серии катализаторов из однокомпонентных (Fe, Co, Ni, Mn), двухкомпонентных (Fe_xCo_{1-x} , Fe_xNi_{1-x} , Fe_xMn_{1-x} , Mn_xNi_{1-x} , Co_xNi_{1-x}) и трехкомпонентных ($Co_x(Fe_{0.5}Ni_{0.5})_{1-x}$, $Mn_x(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{1-x}$) оксидных наночастиц с общим содержанием металлов ~ 13.5 масс.%. В первую очередь проведено сравнение катализаторов, содержащих Fe и/или Co. Было синтезировано 13 образцов с разным соотношением металлов, исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало формирование

наночастиц оксидов металлов внутри каналов нанотрубок и на их поверхности. Из статистического анализа изображений ПЭМ определено, что наименьших размер наночастиц реализуется при соотношении Co к Fe близком к единице. Значения межплоскостных расстояний, полученные из ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР) наночастиц, указывают на образование смешанных оксидов Co и Fe со структурой шпинели, что подтверждено данными рентгенофазового анализа (РФА). Катализатор $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ /МУНТ-Ох показал наилучшие бифункциональные свойства (наименьшая разница потенциалов ΔE реакций РВК и РОВ и стабильность при переключении режимов работы) в 0.1 М растворе КОН, а катализатор $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ /МУНТ-Ох был наиболее селективным в реакции РОВ. При использовании окисленных N-МУНТ в качестве носителя смешанных оксидов металлов $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ бифункциональная активность катализатора увеличилась на 8%. Следующая серия катализаторов состояла из 18 одно-, двух- и трехкомпонентных FeNiCo оксидов на носителе МУНТ-Ох. Показано, что в однокомпонентных системах оксиды Ni на поверхности нанотрубок имеют наименьший средний размер (5.6 нм) и более однородны по размеру. В двухкомпонентных системах выделен катализатор $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ /МУНТ-Ох, в котором частицы на поверхности имели наименьшие размеры и более узкое распределение по размерам. Показано, что оксиды Ni более активны в РОВ, а оксиды Co – в РВК. Самое низкое значение $\Delta E=0.80$ В показали смешанные оксиды с соотношением (FeNi):Co близким к 1, но это значение выше, чем 0.70 В для оксидов $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$, нанесенных на N-МУНТ-Ох. Поскольку катализатор $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ /МУНТ-Ох продемонстрировал высокую активность в РОВ, а по литературным данным материалы, содержащие оксид марганца, характеризуются высокой активностью и селективностью в РВК, было синтезировано и исследовано 17 катализаторов на основе оксидов MnFeNi с целью увеличения активности композита в РВК. Трехкомпонентный оксид $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}$ на носителе МУНТ-Ох показал лучшее среди всех испытанных композитов значение $\Delta E=0.73$ В и самый низкий выход (10%) нежелательного продукта РВК H_2O_2 .

Научная новизна работы соискателя состоит, прежде всего, в разработке методик синтеза и модификации МУНТ для получения носителя с чистотой, текстурой, структурой и составом функциональных групп, необходимыми для нанесения и стабилизации каталитически активных наночастиц оксидов металлов, и определении состава катализатора, наиболее эффективного одновременно в РВК и РОВ. К наиболее интересным результатам работы можно отнести следующие:

- 1) Исследование фазового состава катализатора *in situ*, которое позволило определить период активации катализатора и его изменение в процессе синтеза МУНТ и N-МУНТ. На примере образца 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показано, что добавка NH_3 к этилену понижает активность и производительность катализатора.
- 2) Выявлено различие в размерах оксидных частиц, образовавшихся на поверхности и внутри МУНТ, в зависимости от соотношения металлов Fe:Co, которое объяснено процессами сольватации и агломерации ионов металлов в использованных при синтезе растворах солей.

- 3) Показано, что допирование МУНТ азотом способствует формированию наночастиц оксидов FeCo в каналах нанотрубок. По данным ПЭМ, фракция внедренных наночастиц увеличилась в 2 раза, что привело к повышению РВК/РОВ активности катализатора до значения $\Delta E = 0.77$ В.
- 4) Удалось подобрать композицию катализатора, который может быть использован в обратимых топливных элементах. Значение ΔE для катализатора из смешанных оксидов $Mn_{0.5}(Fe_{0.3}Ni_{0.7})_{0.5}$ на носителе МУНТ-Ох является одним из самых низких среди опубликованных в литературе.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием широкого набора современных методов исследования физико-химических свойств наноматериалов, включая *in situ* измерения на источнике синхротронного излучения, согласованности данных, полученных разными методами, между собой. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в профильных рецензируемых журналах, что означает их верификацию соответствующими специалистами.

Практическая значимость диссертационной работы состоит определении состава катализатора, обеспечивающего CVD синтез МУНТ из этилена с высоким выходом и с узким распределением нанотрубок по диаметру. Получены данные по влиянию состава катализатора (Fe, Co, Ni, Mo и их комбинации) на текстуру и структуру МУНТ, что может являться основой для синтеза МУНТ с характеристиками, требуемыми для конкретного применения. Получены композиты оксидов переходных металлов и окисленных МУНТ, проявляющие высокую активность в РВК или РОВ. Найдена рецептура катализатора, активного одновременно в РВК/РОВ, селективного и стабильного. Продемонстрирована возможность его практического применения в обратимых топливных элементах.

Текст диссертации хорошо структурирован, материал изложен последовательно, ясным языком, хорошо иллюстрирован.

К работе имеется ряд замечаний и вопросов:

- 1) В литературном обзоре в разделе 1.1 «Роль катализатора в процессе синтеза углеродных нанотрубок» упомянуты две работы, в которых использованы катализаторы, содержащие Mo. Однако, ни в заключении к литературному обзору, ни при описании результатов исследования не указаны причины, по которым следовало испытать такие катализаторы в данной работе. Также нет выводов об их перспективности для синтеза МУНТ.
- 2) Катализатор 40% Fe_2Co/Al_2O_3 обеспечил наиболее высокий выход МУНТ при синтезе из этилена. В чем причина значительного понижения (почти в 4 раза) производительности этого катализатора при синтезе N-МУНТ? Чем объясняется его быстрая дезактивация?
- 3) Для использования в качестве носителя, МУНТ очищали от катализатора. На сколько эта обработка уменьшает массу нанотрубок?
- 4) Содержание азота в N-МУНТ, определенное РФЭС, часто существенно ниже 1 ат.%. Какова экспериментальная ошибка для приведенных значений? Как можно объяснить увеличение содержания азота (Таблица 3.4) в N-МУНТ в результате окислительной обработки? Эта процедура приводит к открытию концов нанотрубок и удалению молекул N_2 из внутренних каналов и

межслоевого пространства нанотрубок, что должно уменьшать содержание азота в образце.

- 5) В работе делается вывод, что размер инкапсулированных оксидов металлов определяется размером внутреннего канала нанотрубок, поэтому он не зависит от состава наночастиц. В случае N-МУНТ каналы имеют больший диаметр, что видно из сравнения ПЭМ МУНТ и N-МУНТ (рис. 3.11), однако частицы оксида внутри имеют N-МУНТ меньший средний размер по сравнению с аналогичными частицами в МУНТ. Как это можно объяснить?
- 6) РФЭС исследования образцов катализаторов не выявили изменений в электронном состоянии и химическом составе МУНТ. Энергия связи C 1s линии одинакова для всех катализаторов, интенсивности компонент от O-C и O=C групп в O 1s спектрах выше интенсивности компонент от оксидов металлов, т. е. кислородные группы не закрыты осажденными наночастицами. Какой тип взаимодействия наночастиц оксида металла с МУНТ? Чем обеспечивается стабилизация наночастиц на углеродной поверхности?
- 7) Какие стадии являются лимитирующими в РВК и РОВ для исследованных катализаторов?
- 8) Для оценки дефектности слоев МУНТ и N-МУНТ диссертант активно использует метод КРС. В обозначении симметрии колебаний A_{1g} и E_{2g} индексы "1g" и "2g" следует помещать в нижний регистр, а не располагать в той же строке с символом «A» и «E», как это сделано в тексте диссертации. Также следует использовать подстрочные символы при обозначении спин-орбитальных компонент Co $2p_{1/2}$, Co $2p_{3/2}$ и т.д. На рис. 4.13 в средний размер внешних наночастиц в образце 13.5%Ni/МУНТ-Ох указан 14.5 нм, что не соответствует величине 5.6 нм, приведенной в тексте.

Высказанные замечания и вопросы носят технический и уточняющий характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Голубцовым Г. В. выполнен огромный объем экспериментальной работы, как по оптимизации состава катализатора, обеспечивающего синтез МУНТ с большим выходом, так и по оптимизации композиций МУНТ с оксидами металлов для достижения наибольшей эффективности в реакциях РВК/РОВ. Материалы работы апробированы на представительных международных и всероссийских конференциях, а основные результаты отражены в 6 статьях, опубликованных в профильных научных журналах, включая высокорейтинговые журналы. Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации по использованию полученных результатов обоснованы, поскольку они базируются на данных систематического исследования большого набора экспериментальных образцов, тщательном анализе и обобщении результатов исследования, сравнении их с литературными данными.

Считаю, что диссертационная работа «Синтез, структура и электрокаталитические свойства композитных материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с разработкой методов синтеза композиций из многослойных

углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов для электрокаталитических процессов восстановления кислорода и окисления воды.

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Совокупность представленных оригинальных результатов и сформулированных автором выводов позволяют считать, что диссертационная работа Г. В. Голубцова соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. с изменениями и дополнениями), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),

главный научный сотрудник

лаборатории физикохимии наноматериалов

Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института неорганической химии

им. А.В. Николаева Сибирского отделения

Российской академии наук (ИНХ СО РАН),

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

Тел: +

Булушева Любовь Геннадьевна

05.06.2025