НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ/NANOTECHNOLOGIES AND NANOMATERIALS

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.162.67

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМ КОМПОЗИТОМ С МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Научная статья

Соловьев Е.А.[1,] *, Морозов М.В.[2], Гайнуллин Р.Р.[3], Минзанова С.Т.[4], Холин К.В.[5]
[1] ORCID : 0009-0008-7133-2447;
[2] ORCID : 0000-0003-1434-830X;
[3] ORCID : 0000-0002-0602-0470;
[4] ORCID : 0000-0001-9678-8821;
[5] ORCID : 0000-0003-2551-5505;
[1, 4] Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Российская Федерация
[1, 2] Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Российская Федерация
[3, 5] Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (evgeniy.solovev.anatolevich[at]mail.ru)

Аннотация

Представленная работа посвящена исследованию электрокаталитических свойств стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитным материалом на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и железосодержащего биополимерного комплекса для реакции выделения водорода. Актуальность исследования обусловлена глобальной потребностью в развитии экологически чистых энергетических технологий и необходимостью создания доступных катализаторов для крупномасштабного производства водорода как альтернативного источника энергии. Методологический подход включает синтез каталитических чернил на основе МУНТ диаметром 15 нм в качестве углеродного носителя и координационного биополимерного комплекса пектата натрия с 20% содержанием железа (Fe(20%)-NaPG) в качестве катализатора. Для сравнения также исследовались композиты на основе коммерческого углеродного материала Vulcan XC72. Основные результаты демонстрируют, что разработанный композитный материал демонстрирует высокую каталитическую активность в электрохимической реакции выделения водорода. Композит МУНТ с Fe(20%)-NaPG показал увеличение плотности тока в 18,4 раза по сравнению с немодифицированным стеклоуглеродным электродом при потенциале -0,8 В, что превосходит аналогичный композит на основе Vulcan XC72 (увеличение в 16 раз). Начальный потенциал реакции выделения водорода для МУНТ-композита составил -0,67 В, что указывает на высокую каталитическую активность. Наиболее значительным достижением является снижение перенапряжения реакции выделения водорода на 110 мВ для композита МУНТ с Fe(20%)-NaPG по сравнению с немодифицированным электродом. Научная новизна работы заключается в использовании биоразлагаемого координационного комплекса на основе цитрусового пектина с железом в сочетании с многостенными углеродными нанотрубками, что представляет экологически ориентированный подход к созданию электрокатализаторов. Морфологические исследования показали формирование развитой структуры с отдельными нанотрубками диаметром 15 нм. Практическая значимость исследования определяется возможностью создания коммерчески жизнеспособной альтернативы платиновым катализаторам для водородной энергетики, что особенно важно в контексте развития технологий электролиза воды и топливных элементов.

Ключевые слова: многостенные углеродные нанотрубки, электрокатализ, водородная энергетика, электролиз воды, биополимерные катализаторы.

ELECTROCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION ON A GLASSY CARBON ELECTRODE MODIFIED WITH AN IRON-CONTAINING COMPOSITE WITH MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

Research article

Soloviev E.A.[1,] *, Morozov M.V.[2], Gainullin R.R.[3], Minzanova S.T.[4], Kholin K.V.[5]
[1] ORCID : 0009-0008-7133-2447;
[2] ORCID : 0000-0003-1434-830X;
[3] ORCID : 0000-0002-0602-0470;
[4] ORCID : 0000-0001-9678-8821;
[5] ORCID : 0000-0003-2551-5505;
[1, 4] A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan’, Russian Federation
[1, 2] Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev–KAI, Kazan, Russian Federation
[3, 5] Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

* Corresponding author (evgeniy.solovev.anatolevich[at]mail.ru)

Abstract

The presented work is devoted to the study of the electrocatalytic properties of a glass-carbon electrode modified with a composite material based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and an iron-containing biopolymer complex for the hydrogen evolution reaction. The relevance of the research is due to the global necessity to develop environmentally friendly energy technologies and the need to create affordable catalysts for large-scale hydrogen production as an alternative energy source. The methodological approach includes the synthesis of catalytic ink based on 15 nm diameter MWCNTs as a carbon carrier and a coordination biopolymer complex of sodium pectate with 20% iron content (Fe(20%)-NaPG) as a catalyst. For comparison, composites based on the commercial carbon material Vulcan XC72 were also studied. The main results demonstrate that the developed composite material exhibits high catalytic activity in the electrochemical reaction of hydrogen evolution. The MWCNT composite with Fe(20%)-NaPG showed an 18.4-fold increase in current density compared to an unmodified glass carbon electrode at a potential of -0.8 V, which exceeds a similar composite based on Vulcan XC72 (16-fold increase). The initial hydrogen evolution reaction potential for the MWCNT composite was -0.67 V, indicating high catalytic activity. The most significant achievement is a reduction in the hydrogen evolution reaction overpotential by 110 mV for the MWCNT composite with Fe(20%)-NaPG compared to the unmodified electrode. The scientific novelty of the work lies in the use of a biodegradable coordination complex based on citrus pectin with iron in combination with multi-walled carbon nanotubes, which represents an environmentally oriented approach to the creation of electrocatalysts. Morphological studies have shown the formation of a developed structure with individual nanotubes with a diameter of 15 nm. The practical significance of the research is determined by the possibility of creating a commercially viable alternative to platinum catalysts for hydrogen energy, which is especially important in the context of the development of water electrolysis and fuel cell technologies.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, electrocatalysis, hydrogen energy, water electrolysis, biopolymer catalysts.

Введение

Одним из наиболее перспективных альтернативных источников энергии является водород, для которого характерна высокая экологическая чистота. В связи с глобальным переходом к экологически устойчивым энергетическим технологиям, электрокаталитическое расщепление воды является способом получения чистого водорода. Однако для крупномасштабного производства и интеграции данной технологии необходимо разрабатывать высокоэффективные и экономически выгодные электрокатализаторы для реакции выделения водорода.

Традиционно катализаторы на основе платины демонстрируют наибольшую активность в реакции выделения водорода (РВВ), однако их высокая стоимость и ограниченность препятствуют коммерческому применению. Это способствовало поиску и разработке альтернативных катализаторов на основе переходных металлов. Особый интерес представляют композитные материалы на углеродных носителях, которые обеспечивают высокую электронную проводимость [1], [3], [4], [6].

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) имеют высокую электронную проводимость, химическую стабильность, большую удельную поверхность, что делает их идеальными носителями для электрокатализаторов РВВ. По сравнению с графеном, МУНТ обладают значительно более низкой стоимостью производства, что делает их привлекательными для крупномасштабных применений [7], [8], [9], [10].

Нанесение металлических наночастиц на поверхность МУНТ является одним из наиболее эффективных подходов к созданию катализаторов для РВВ. Композит Ru@MWCNT показывает перенапряжения всего 13 и 17 мВ при плотности тока 10 мА/см^2 в кислой и щелочной средах соответственно, превосходя коммерческий Pt/C катализатор [11], [12]. Композит Co@CNTs|Ru показывает рекордно низкие перенапряжения 10, 32 и 63 мВ при 10 мА/см^2 в щелочной, кислой и нейтральной средах соответственно [8]. Композиты из MoS_2 на МУНТ демонстрируют начальный потенциал всего 50 мВ и наклон Тафеля 43 мВ/дек [13]. В системе Co@CNTs|Ru нанотрубки стимулируют перераспределение заряда и электронное сопряжение, оптимизируя энергию адсорбции водорода [8].

Высокая удельная поверхность нанотрубок обеспечивает максимальную утилизацию активных компонентов и увеличивает электрохимически активную площадь поверхности [14], [15]. МУНТ имеют превосходную химическую стабильность как в кислых, так и в щелочных средах. Внедрение катализатора в нанотрубки предотвращает их растворение и агломерацию, обеспечивая стабильную работу на протяжении нескольких тысяч циклов [8], [12]. Таким образом, использование многостенных углеродных нанотрубок в качестве носителя для катализаторов является перспективной областью исследования, в частности, МУНТ позволяет снизить перенапряжение на электродах с различными катализаторами в реакции выделения водорода.

Целью данной работы является разработка каталитических чернил на основе МУНТ с биополимерным комплексом для снижения перенапряжения в реакции выделения водорода на электродах. Для этого необходимо подобрать состав для каталитических чернил с МУНТ, исследовать морфологию электродов с данными каталитическими чернилами и охарактеризовать их электрокаталитические свойства.

Методы и принципы исследования

МУНТ диаметром 10 нм были использованы в качестве углеродного носителя для создания каталитических чернил. В качестве катализатора был использован координационный биполимерный комплекс пектат натрия с железом 20% (20% Na в полимерной цепи было замещено Fe).

Был взят готовый биополимерный комплекс пектата натрия с железом, который был синтезирован по следующей методике [16]. Пектат натрия с железом 20% (Fe(20%)-NaPG) является биоразлагаемым катализатором, который имеет хорошую активность в реакции выделения водорода. В качестве органической матрицы для введения ионов железа использовали цитрусовый пектин марки Classic C-401 производства Herbstreith & Fox 261 (Германия). Молекулярная масса цитрусового пектина составляет 17,6 кДа. Для синтеза комплексов использовали $FeSO_4 \cdot 5H_2O$, NaOH и другие реагенты чистотой более 99,9%. Fe-NaPG получали по реакции лигандного обмена ионов Na+ на катионы железа добавлением раствора соли двухвалентного металла ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) необходимой концентрации в раствор пектата натрия. Целевой комплекс осаждали этанолом в соотношении 1:2, отделяли центрифугированием и сушили при 40-50 ºС [16].

Для сравнения также были созданы каталитические чернила на Vulcan XC72 (широко применяемой в промышленности) в качестве носителя с Fe(20%)-NaPG в качестве катализатора.

Каталитические чернила готовились диспергированием углеродного носителя (25 мг) и катализатора Fe(20%)-NaPG (6 мг) в смеси изопропилового спирта (1000 мкл), деионизованной воды (1000 мкл) и 5% раствора Нафиона (400 мкл) при ультразвуковой обработке в течение 90 минут до образования однородной суспензии. В качестве рабочего электрода использовался стеклоуглеродный электрод диаметром 3 мм и площадью 7.07 мм^2. На поверхность стеклоулеродного электрода наносилось 20 мкл каталитических чернил.

Морфология и структура модифицированного электрода исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Carl Zeiss Evo LS-10 при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Электрохимические исследования проводились в стандартной трёхэлектродной ячейке объемом 20 мл. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока, электрод сравнения Ag/AgCl. Циклические вольтамперограммы регистрировались на потенциостате P-20X в диапазоне потенциалов от 0.1 до -0.80 В относительно Ag/AgCl со скоростью развертки 5 мВ/с в 0.5 М H_2SO_4 (pH = 0).

Основные результаты

Модифицированная поверхность стеклоуглеродных электродов из композитов на основе МУНТ и Vulcan XC72 с Fe(20%)-NaPG была изучена при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) при ускоряющем напряжении 10 кВ (рис. 1). Изображение А показывает морфологию многостенных углеродных нанотрубок, характеризующуюся развитой структурой, которые образуют крупные агломераты. На изображении отчетливо видны отдельные нанотрубки со средним диаметром 15 нм. Изображение Б демонстрирует морфологию Vulcan XC72, который состоит из первичных сферических частиц со средним диаметром 50 нм неравномерно распределенных по всех по поверхности, некоторые из которых объединены в агломераты различного размера и формы.

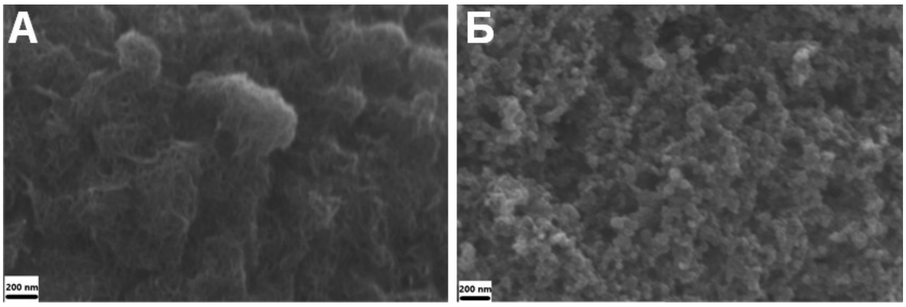

Рисунок 1 - Изображение поверхности композита МУНТ с Fe(20%)-NaPG (*А*) и Vulcan XC72 с Fe(20%)-NaPG (*Б*)

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.162.67.1

Элементный состав поверхности композита с многостенными углеродными нанотрубками и комплексом Fe(20%)-NaPG, полученный методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, показал наличие железа на поверхности в атомном соотношении 0,14%, также на поверхности присутствует углерод (85,41%), кислород (6,44%), фтор (7,67%), натрий (0,21%), сера (0,12%). Энергодисперсионный рентгеновский спектр представлен на рисунке 2.

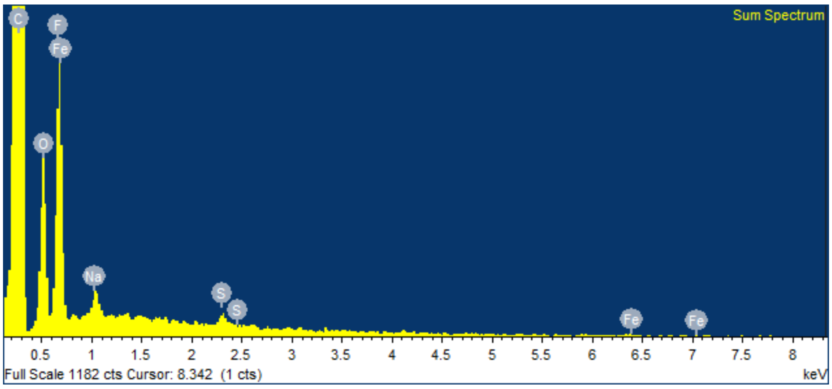

Рисунок 2 - Энергодисперсионный рентгеновский спектр поверхности стеклоулерода с композитом на основе МУНТ с Fe(20%)-NaPG при ускоряющем напряжении 10 кВ

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.162.67.2

Для определения каталитической активности в реакции выделения водорода в кислой среде были зарегистрированы циклические вольтамперограммы для чистого стеклоуглеродного электрода и с нанесенными на его поверхность каталитическими композитными чернилами. Были взяты два типа композита с железосодержащим биополимерным комплексом и без него. Циклические вольтамперограммы представлены на рисунке 3.

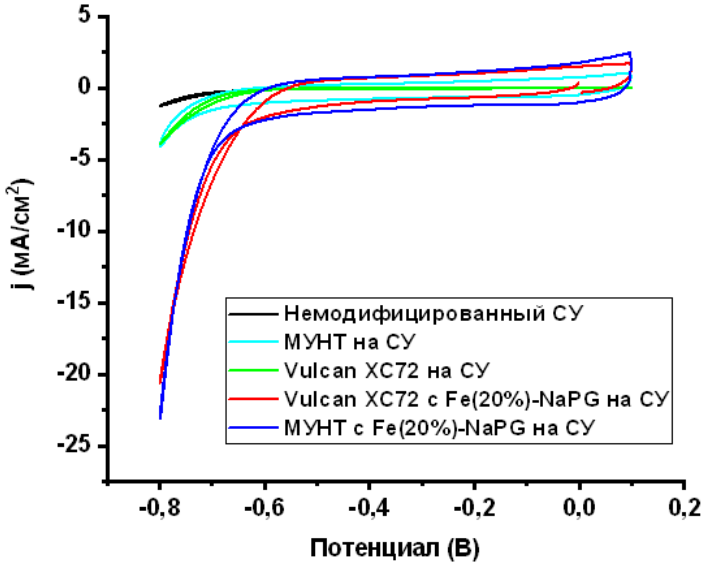

Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы, снятые со скоростью развертки 5 мВ/с отн. Ag/AgCl в 0.5 M H_2SO_4

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.162.67.3

Примечание: pH = 0

По данной циклической вольтамперограмме можно определить начальный потенциал (onset potential) реакции выделения водорода, который сопровождается началом активного роста тока. Onset potential для МУНТ с Fe(20%)-NaPG составляет -0,67 В, для композита Vulcan XC72 с Fe(20%)-NaPG -0,65 В, для композита МУНТ и композита Vulcan XC72 onset potential равен -0,72 В. Плотность тока при потенциале -0,8 В для МУНТ с Fe(20%)-NaPG выше в 18,4 раза, для композита Vulcan XC72 с Fe(20%)-NaPG — в 16 раз, для МУНТ и Vulcan XC72 – в 3,2 раза относительно немодифицированного стеклоуглеродного электрода. Перенапряжение реакции выделения водорода на электроде с МУНТ снизилось на 10 мВ, на электроде с МУНТ и комплексом Fe(20%)-NaPG на 110 мВ относительно немодифицированного электрода. Для сопоставления необходимо рассмотреть аналогичные системы на многостенных углеродных нанотрубок. Композитные структуры MoS_2 нанолистов металлической 1T-фазы на МУНТ имеют перенапряжение 155 мВ [17]. Тонкие пленки оксида никеля, электроосажденные на многостенные углеродные нанотрубки демонстрируют перенапряжение 200–250 мВ [18]. Диселенид кобальта с углеродными нанотрубками имеет перенапряжение 153 мВ в реакции выделения водорода [19]. Эти данные указывают на то, что катализаторы на основе МУНТ в кислой среде обычно требуют значительных перенапряжений, что согласуется с полученными в работе результатами.

Заключение

Разработаны каталитические чернила на основе МУНТ с биополимерным комплексом. Использование биоразлагаемого координационного комплекса пектата натрия с железом (Fe(20%)-NaPG) в сочетании с МУНТ демонстрирует экологически ориентированный подход к созданию электрокатализаторов. Сравнительный электрохимический анализ методом циклической вольтамперометрии электрода с использованием коммерческого углеродного носителя Vulcan XC72 позволяет объективно оценить преимущества электрода с МУНТ. Композит МУНТ с Fe(20%)-NaPG показал увеличение плотности тока в 18,4 раза по сравнению с немодифицированным электродом при потенциале -0,8 В, а снижение перенапряжения составило 110 мВ. Использование МУНТ диаметром 15 нм обеспечивает оптимальную электронную проводимость и развитую поверхность, что критически важно для эффективности катализатора. Биоразлагаемость железосодержащего комплекса на основе цитрусового пектина открывает перспективы создания экологически безопасных катализаторов для промышленного применения. Таким образом, впервые исследованы каталитические чернила на основе МУНТ с биоразлагаемым комплексом пектата натрия с железом (Fe(20%)-NaPG). При этом оригинальность подхода заключается в том, что в качестве сравнения с МУНТ использовался коммерческий углеродный носитель Vulcan XC72. Перспективы развития включают оптимизацию концентрации железа в биополимерном комплексе, исследование влияния различных методов активации МУНТ и масштабирование процесса для промышленного производства.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Funding

The reported study was funded by the government assignment for FRC Kazan Scientific Center of RAS.

Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарности заведующему технологической лабораторией ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН д.х.н. В.А. Милюкову за предоставление биополимерного комплекса, а также В.Л. Кузнецову из Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН за предоставление МУНТ.

Acknowledgement

The team of authors would like to express their gratitude to V.A. Milyukov, Head of the Technological Laboratory at the A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of the FRC Kazan Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, for providing the biopolymer complex, as well as to V.L. Kuznetsov from the G.K. Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences for providing the MWCNT.

Конфликт интересов

Не указан.

Conflict of Interest

None declared.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Dighole R.P. Facile synthesis of nitrogen-containing multiwalled carbon nanotubes as a worth metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction and semicarbazide oxidation / R.P. Dighole [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 91. — P. 285–293.
2. Do H.H. Recent advances in nickel phosphide-based heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction / H.H. Do [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2024. — Vol. 171. — № 2. — P. 026501.
3. Li T. Carbon dots-based composites electrocatalysts in hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction: A mini review / T. Li [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 77. — P. 359–372.
4. Gong T. Binary molten salt in situ synthesis of sandwich-structure hybrids of hollow β-Mo2C nanotubes and N-doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction / T. Gong [et al.] // Carbon Energy. — 2023. — Vol. 5. — № 12. — P. e349.
5. Zamader A. Non-Covalent Integration of a [FeFe]-Hydrogenase Mimic to Multiwalled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Hydrogen Evolution / A. Zamader [et al.] // Chemistry. A European Journal. — 2022. — Vol. 28. — № 69. — P. e202202260.
6. Wang H. Photo enhanced electrocatalytic hydrogen evolution based on multiwalled carbon nanotubes modified MoS2-MoO3 heterostructure / H. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Vol. 891. — P. 161875.
7. Li C. Ultrafast self-heating synthesis of robust heterogeneous nanocarbides for high current density hydrogen evolution reaction / C. Li [et al.] // Nature Communications. — 2022. — Vol. 13. — № 1. — P. 3338.
8. Chen J. Inner Co synergizing outer Ru supported on carbon nanotubes for efficient pH-universal hydrogen evolution catalysis / J. Chen [et al.] // Nano-Micro Letters. — 2022. — Vol. 14. — № 1. — P. 186.
9. Zhai Z. A Highly Active Porous Mo2C-Mo2N Heterostructure on Carbon Nanowalls/Diamond for a High-Current Hydrogen Evolution Reaction / Z. Zhai [et al.] // Nanomaterials. — 2024. — Vol. 14. — № 3. — P. 243.
10. Song X. Photocatalytic hydrogen production and storage in carbon nanotubes: a first-principles study / X. Song [et al.] // RSC advances. — 2022. — Vol. 12. — № 27. — P. 17029–17035.
11. Wu M. Emerging atomically precise metal nanoclusters and ultrasmall nanoparticles for efficient electrochemical energy catalysis: synthesis strategies and surface/interface engineering / M. Wu [et al.] // Electrochemical Energy Reviews. — 2024. — Vol. 7. — № 1. — P. 10.
12. Kweon D.H. Ruthenium anchored on carbon nanotube electrocatalyst for hydrogen production with enhanced Faradaic efficiency / D.H. Kweon [et al.] // Nature communications. — 2020. — Vol. 11. — № 1. — P. 1278.
13. Cao J. A clean and facile synthesis strategy of MoS2 nanosheets grown on multi-wall CNTs for enhanced hydrogen evolution reaction performance / J. Cao [et al.] // Scientific reports. — 2017. — Vol. 7. — №. 1. — P. 8825.
14. Cai H. Size-Adjustable High-Entropy Alloy Nanoparticles as an Efficient Platform for Electrocatalysis / H. Cai [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2025. — Vol. 64. — №. 13. — P. e202423765.
15. Afaq M. Large-scale sonochemical fabrication of a Co 3 O 4—CoFe 2 O 4@ MWCNT bifunctional electrocatalyst for enhanced OER/HER performances / M. Afaq [et al.] // RSC advances. — 2023. — Vol. 13. — № 28. — P. 19046–19057.
16. Минзанова С. Пектиновые металлокомплексы с ионами железа / С. Минзанова [и др.] // Biogeochemical innovations under the conditions of the biosphere technogenesis correction. — 2020. — Т. 1. — С. 198–204.
17. Cao J. A clean and facile synthesis strategy of MoS2 nanosheets grown on multi-wall CNTs for enhanced hydrogen evolution reaction performance / J. Cao [et al.] // Scientific reports. — 2017. — Vol. 7. — № 1. — P. 8825.
18. Yu X. Nickel-based thin film on multiwalled carbon nanotubes as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting / X. Yu [et al.] // ACS applied materials & interfaces. — 2014. — Vol. 6. — № 17. — P. 15395–15402.
19. Ye H. et al. In situ integration of cobalt diselenide nanoparticles on CNTs realizing durable hydrogen evolution / H. Ye [et al.] // RSC advances. — 2022. — Vol. 12. — № 8. — P. 4446–4454.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Dighole R.P. Facile synthesis of nitrogen-containing multiwalled carbon nanotubes as a worth metal-free electrocatalyst for hydrogen evolution reaction and semicarbazide oxidation / R.P. Dighole [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 91. — P. 285–293.
2. Do H.H. Recent advances in nickel phosphide-based heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction / H.H. Do [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2024. — Vol. 171. — № 2. — P. 026501.
3. Li T. Carbon dots-based composites electrocatalysts in hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction: A mini review / T. Li [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. — 2024. — Vol. 77. — P. 359–372.
4. Gong T. Binary molten salt in situ synthesis of sandwich-structure hybrids of hollow β-Mo2C nanotubes and N-doped carbon nanosheets for hydrogen evolution reaction / T. Gong [et al.] // Carbon Energy. — 2023. — Vol. 5. — № 12. — P. e349.
5. Zamader A. Non-Covalent Integration of a [FeFe]-Hydrogenase Mimic to Multiwalled Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Hydrogen Evolution / A. Zamader [et al.] // Chemistry. A European Journal. — 2022. — Vol. 28. — № 69. — P. e202202260.
6. Wang H. Photo enhanced electrocatalytic hydrogen evolution based on multiwalled carbon nanotubes modified MoS2-MoO3 heterostructure / H. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Vol. 891. — P. 161875.
7. Li C. Ultrafast self-heating synthesis of robust heterogeneous nanocarbides for high current density hydrogen evolution reaction / C. Li [et al.] // Nature Communications. — 2022. — Vol. 13. — № 1. — P. 3338.
8. Chen J. Inner Co synergizing outer Ru supported on carbon nanotubes for efficient pH-universal hydrogen evolution catalysis / J. Chen [et al.] // Nano-Micro Letters. — 2022. — Vol. 14. — № 1. — P. 186.
9. Zhai Z. A Highly Active Porous Mo2C-Mo2N Heterostructure on Carbon Nanowalls/Diamond for a High-Current Hydrogen Evolution Reaction / Z. Zhai [et al.] // Nanomaterials. — 2024. — Vol. 14. — № 3. — P. 243.
10. Song X. Photocatalytic hydrogen production and storage in carbon nanotubes: a first-principles study / X. Song [et al.] // RSC advances. — 2022. — Vol. 12. — № 27. — P. 17029–17035.
11. Wu M. Emerging atomically precise metal nanoclusters and ultrasmall nanoparticles for efficient electrochemical energy catalysis: synthesis strategies and surface/interface engineering / M. Wu [et al.] // Electrochemical Energy Reviews. — 2024. — Vol. 7. — № 1. — P. 10.
12. Kweon D.H. Ruthenium anchored on carbon nanotube electrocatalyst for hydrogen production with enhanced Faradaic efficiency / D.H. Kweon [et al.] // Nature communications. — 2020. — Vol. 11. — № 1. — P. 1278.
13. Cao J. A clean and facile synthesis strategy of MoS2 nanosheets grown on multi-wall CNTs for enhanced hydrogen evolution reaction performance / J. Cao [et al.] // Scientific reports. — 2017. — Vol. 7. — №. 1. — P. 8825.
14. Cai H. Size-Adjustable High-Entropy Alloy Nanoparticles as an Efficient Platform for Electrocatalysis / H. Cai [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2025. — Vol. 64. — №. 13. — P. e202423765.
15. Afaq M. Large-scale sonochemical fabrication of a Co 3 O 4—CoFe 2 O 4@ MWCNT bifunctional electrocatalyst for enhanced OER/HER performances / M. Afaq [et al.] // RSC advances. — 2023. — Vol. 13. — № 28. — P. 19046–19057.
16. Minzanova S. Pektinovie metallokompleksi s ionami zheleza [Pectin metal complexes with iron ions] / S. Minzanova [et al.] // Biogeochemical innovations under the conditions of the biosphere technogenesis correction. — 2020. — Vol. 1. — P. 198–204. [in Russian]
17. Cao J. A clean and facile synthesis strategy of MoS2 nanosheets grown on multi-wall CNTs for enhanced hydrogen evolution reaction performance / J. Cao [et al.] // Scientific reports. — 2017. — Vol. 7. — № 1. — P. 8825.
18. Yu X. Nickel-based thin film on multiwalled carbon nanotubes as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting / X. Yu [et al.] // ACS applied materials & interfaces. — 2014. — Vol. 6. — № 17. — P. 15395–15402.
19. Ye H. et al. In situ integration of cobalt diselenide nanoparticles on CNTs realizing durable hydrogen evolution / H. Ye [et al.] // RSC advances. — 2022. — Vol. 12. — № 8. — P. 4446–4454.