

На правах рукописи



ГОЛУБЦОВ Георгий Викторович

**Синтез, структура и электрокаталитические свойства
композитных материалов на основе многослойных
углеродных нанотрубок и оксидов переходных металлов**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

Казакова Мария Александровна

кандидат химических наук, старший научный
сотрудник ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им.
Г.К. Борескова СО РАН»

Официальные оппоненты:

Булусева Любовь Геннадьевна

доктор химических наук, главный научный
сотрудник ФГБУН «Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН»

Насибулин Альберт Галийевич

доктор технических наук, профессор РАН,
заведующий лабораторией наноматериалов
Сколковского института науки и технологий

Ведущая организация:

ФГБНУ "Технологический институт
сверхтвёрдых и новых углеродных материалов"
национального исследовательского центра
"Курчатовский институт"

Защита состоится "25" июня 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета
24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

25 апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Казаков Максим Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Решение глобальных энергетических и экологических проблем современности неразрывно связано с развитием технологий преобразования и хранения возобновляемой электрохимической энергии. Разработка таких электрохимических устройств, как обратимые топливные элементы и перезаряжаемые металл-воздушные батареи, привлекает большое внимание благодаря их безопасности, низкой стоимости и экологичности. Следует отметить, что практические характеристики данных устройств напрямую зависят от протекающих в них реакций электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления воды (РОВ). Кинетические ограничения этих реакций приводят к возникновению перенапряжений, что затрудняет зарядку/разрядку соответствующих устройств.

В настоящее время современные электрокатализаторы для РВК и РОВ представлены в основном системами на основе благородных металлов. В случае РВК высокую активность показали системы на основе платины, тогда как для РОВ – соединения рутения и иридия. Вместе с тем электрокатализаторы на основе благородных металлов имеют ряд недостатков, среди которых можно отметить низкую бифункциональную активность, высокую стоимость, а также способность легко и необратимо отравляться попутными газами, встречающимися в водородсодержащих смесях (CO , SO_2 , H_2S и т.д.). В связи с этим поиск высокоэффективных и стабильных бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ, способных снизить перенапряжение, а также имеющих более низкую стоимость, является крайне важной и актуальной задачей.

Многочисленные исследования направлены на разработку электрокатализаторов на основе соединений переходных металлов и различных углеродных наноматериалов. Соединения переходных металлов по отдельности обладают благоприятной электрокаталитической активностью, однако часто характеризуются электропроводностью

недостаточной, для достижения высоких плотностей тока. Углеродные наноматериалы, например, графен и углеродные нанотрубки (УНТ), напротив, характеризуются высокой электропроводностью и большой площадью поверхности, но имеют низкую электрокаталитическую активность. Таким образом, целенаправленная разработка композитных материалов, объединяющих в своем составе соединения переходных металлов и углеродные наноматериалы, позволит создать электрокатализаторы, сочетающие достоинства двух материалов.

Среди различных соединений переходных металлов оксидные системы представляют наибольший интерес в качестве бифункциональных катализаторов РВК/РОВ благодаря варьируемой степени окисления металлов, что, как следствие, позволяет регулировать состав и морфологию активного компонента путем объединения нескольких переходных металлов в единую оксидную систему. Кроме того, оксиды переходных металлов могут образовывать различные кристаллические структуры, например, шпинели. Сосуществование тетраэдрических и октаэдрических позиций в структуре шпинели обеспечивает множество локаций для размещения катионов, а обмен положениями катионов приводит к образованию обращенных шпинельных структур с лучшими электрокаталитическими свойствами. В то же время УНТ хорошо зарекомендовали себя в качестве носителей для электрокатализаторов благодаря их превосходной электропроводности, высокой удельной поверхности и коррозионной стойкости при высоких приложенных потенциалах РОВ. Кроме того, структура УНТ может быть легко модифицирована введением гетероатомов, а также путем формирования различных типов поверхностных функциональных групп.

Степень разработанности темы исследования. Первые работы, в которых были предприняты попытки замены благородных металлов материалами на основе оксидов переходных металлов (Co, Ni, Fe и Mn) в качестве электрокатализаторов для РВК и РОВ, начались более полувека назад. Образцы, использованные в этих ранних исследованиях, представляли

собой либо объемные оксиды, либо пленки, осажденные электрохимически. Чистота образцов и структурная однородность строго не контролировались, а характеристики в основном ограничивались электрохимическими измерениями. В целом эта область развивалась медленно, поскольку сообщалось только о феноменологических результатах. Последующие исследования оксидов переходных металлов в электрохимических реакциях позволили выявить два их основных недостатка. С одной стороны, их частицы склонны к агломерации, что уменьшает количество доступных активных центров, с другой стороны, оксиды переходных металлов обладают плохой электропроводностью, что затрудняет перенос электронов и снижает их каталитическую активность.

Достижения в области нанотехнологий в последние несколько десятилетий позволили установить, что количество электроактивных центров может быть увеличено путем синтеза наноструктурированных оксидных и углеродных материалов с заданными характеристиками. Так, в 2009 году впервые появилось сообщение о том, что массивы углеродных нанотрубок, допированных азотом, являются эффективным электрокатализатором для РВК в щелочной среде. Высокие электрокаталитические свойства были объяснены перераспределением заряда между атомами С и соседними гетероатомами N, что изменило режим адсорбции молекул кислорода, ослабив О–О связь. В последние несколько лет внимание мировой научной общественности обращено к разработке композитных материалов на основе оксидов переходных металлов и углеродных наноматериалов. Основная задача в синтезе этих материалов заключается в объединении положительных характеристик различных компонентов, приводящих к формированию нового материала, обладающего улучшенными свойствами. Среди достоинств таких систем следует отметить большее количество доступных электроактивных центров, высокую собственную каталитическую активность и электропроводность, долговременную стабильность работы, что необходимо для получения высокопроизводительных бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ в щелочной среде.

Согласно базе данных Scopus, за последние 10 лет из 4300 статей, в которых сообщается об использовании оксидов переходных металлов и углеродных нанотрубок в качестве электрокатализаторов, более 80% опубликованы после 2018 года. При этом основное количество публикаций приходится на 2023 год (683 статьи). Несмотря на большое количество исследований, проводимых в данной области, недостаточно внимания уделяется влиянию структуры (на разных уровнях) и химии поверхности УНТ на взаимодействие с оксидом металла и его роли в повышении каталитической активности. Кроме того, понимание природы синергетических эффектов, возникающих между различными оксидами переходных металлов и функционализированными УНТ, представляет отдельную научную проблему, требующую дальнейших исследований.

Цель диссертационной работы – 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.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Сравнительное исследование влияния состава активного компонента катализатора роста МУНТ на его активность, а также структурные характеристики и дефектность синтезируемых на его основе нанотрубок. Выбор оптимального состава катализатора для получения серий образцов МУНТ и N-МУНТ с различным содержанием азота.
2. Выявление особенностей активации катализатора в процессе синтеза N-МУНТ из реакционной смеси с разной концентрацией аммиака.
3. Исследование влияния функционализации МУНТ кислород- и азотсодержащими группами на их дефектность, текстурные, структурные и электрокаталитические характеристики.
4. Получение серий одно-, двух- и трехкомпонентных катализаторов на основе оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и

МУНТ, функционализированных кислород- и/или азотсодержащими группами, и установление закономерностей их формирования.

5. Исследование электрокаталитических свойств и стабильности одно-, двух- и трёхкомпонентных оксидных катализаторов Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления воды в щелочной среде. Выбор оптимальной каталитической системы.

Научная новизна. В диссертации представлено комплексное исследование, которое направлено на проработку различных аспектов, приводящих к улучшению активности и стабильности бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ на основе оксидов переходных металлов и МУНТ. Научная новизна результатов проведенных исследований заключается в следующем:

1. 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)/Al₂O₃ катализаторов, их активностью в процессе роста МУНТ и характеристиками МУНТ, синтезируемых на их основе. Определен оптимальный состав катализатора, позволяющий получать МУНТ с высоким выходом, узким распределением по диаметру и относительно низкой степенью дефектности.

2. Предложен оригинальный подход, приводящий к улучшению бифункциональной активности МУНТ в РВК/РОВ путем регулирования их структурных характеристик, дефектности и функционального состава. Данный подход основан на допировании МУНТ разным количеством азота в процессе синтеза и на их последующей окислительной обработке.

3. Впервые проведено систематическое исследование закономерностей формирования одно-, двух- и трехкомпонентных систем на основе оксидных частиц (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ, модифицированных кислород- и/или азотсодержащими группами ((N-)МУНТ-Ох), которое позволило установить, 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 и дефектности МУНТ.

4. Впервые получены систематические данные о бифункциональной электрокаталитической активности и селективности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох в РВК и РОВ в щелочной среде, измеренные в аналогичных условиях.

5. Впервые установлена взаимосвязь между условиями синтеза оксидных наночастиц, их фазовым составом, строением, размером и расположением в структуре (N-)МУНТ-Ох и их электрокаталитическими свойствами. Выявлены основные закономерности, позволяющие прогнозировать электрокаталитическую активность и стабильность данных систем.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между строением оксидных наночастиц (фазовый состав и структура) и функциональным составом МУНТ (кислород- и/или азотсодержащие группы) и выявлении влияния этих параметров на электрокаталитические свойства полученных композитных материалов в РВК и РОВ в щелочной среде. Проведенное исследование вносит вклад в развитие подходов к улучшению активности, селективности и стабильности электрокатализаторов РВК/РОВ, а установленные закономерности могут быть также использованы в качестве методических указаний для дизайна катализаторов других практически важных реакций.

Практическая значимость работы состоит в получении данных об активности моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Co-Ni, Co-Mo) и триметаллических (Fe-Co-Ni)/Al₂O₃ катализаторов в реакции каталитического газофазного разложения (CVD) этилена, позволяющих получать МУНТ с высоким выходом. Синтезированные нанотрубки характеризуются высокой чистотой, низкой дефектностью и узким распределением по диаметру. МУНТ с заданными характеристиками могут быть использованы для синтеза широкого ряда композитных материалов.

Предложены методики модификации структуры нанотрубок кислород- и/или азотсодержащими группами, обеспечивающие получение МУНТ с контролируемым функциональным составом для использования в качестве носителей катализаторов.

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.

Методология и методы исследования. Методология исследования включала в себя приготовление катализаторов роста МУНТ, отличающихся природой активного компонента, исследование структуры и фазового состава полученных катализаторов, а также их активации в различных реакционных условиях и синтез (N-)МУНТ на их основе, окислительную функциональную обработку (N-)МУНТ, синтез одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалов, их всестороннее исследование комплексом физико-химических методов и электрокаталитические испытания полученных композитных материалов в РВК и РОВ в щелочной среде.

В рамках выполнения диссертационной работы использовались следующие подходы:

1. Получение серий моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Co-Ni, Co-Mo) и триметаллических (Fe-Co-Ni)/Al₂O₃ катализаторов роста МУНТ осуществляли методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини).

2. Синтез МУНТ проводили методом CVD этилена на поверхности различных катализаторов. Получение МУНТ, модифицированных азотом (N-МУНТ), проводили на катализаторе 40 масс.% Fe₂Co/Al₂O₃ с использованием газовой смеси, содержащей аммиак и этилен. Варьирование

содержания азота в составе N-МУНТ проводили путем изменения состава реакционной смеси (2-8 об.% NH_3 + 48-42 об.% C_2H_4 + 50 об.% Ar).

3. Окислительную обработку (N-)МУНТ проводили путем кипячения в избытке концентрированной азотной кислоты в течение 2-х часов.

4. Получение одно-, двух- и трехкомпонентных композитных материалов на основе наночастиц оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ с разным функциональным составом проводили методом пропитки по влагоемкости окисленных (N-)МУНТ водными растворами солей соответствующих металлов с заданной концентрацией.

В качестве основных методов исследования катализаторов синтеза МУНТ использовали рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), *ex situ* и *in situ* рентгенофазовый анализ (РФА) и низкотемпературную адсорбцию азота. МУНТ с различным функциональным составом, а также одно-, двух- и трехкомпонентные оксидные Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитные материалы были исследованы такими методами, как спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (ЭДС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), РФА, РФЛА, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и низкотемпературная адсорбция азота. Электрохимические исследования активности, селективности и стабильности одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох систем в РВК и РОВ проводили в модельном трехэлектродном реакторе в щелочной среде.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования влияния состава активного компонента катализатора на его производительность в процессе синтеза углеродных нанотрубок, а также на структуру и дефектность получаемых МУНТ.

2. Результаты исследования активации FeCo катализатора и его активности в реакции синтеза N-МУНТ из газовой смеси с разным содержанием аммиака.

3. Зависимость бифункциональной активности МУНТ в РВК и РОВ от их функционального состава, дефектности, структурных и текстурных характеристик.

4. Метод синтеза композитных материалов на основе смешанных оксидов переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn) и МУНТ, позволяющий в широком диапазоне варьировать состав оксидных частиц.

5. Зависимость структуры и фазового состава оксидных наночастиц, их размера и распределения в структуре МУНТ от условий синтеза композитных материалов.

6. Результаты исследования электрокаталитических характеристик Fe, Co, Ni, Mn/МУНТ композитных материалов в РВК и РОВ в щелочной среде в зависимости от типа оксидных частиц и функционального состава МУНТ, на основании которых определены наиболее активные и стабильные каталитические композиции, которые могут служить альтернативой катализаторам на основе благородных металлов.

Личный вклад автора. 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 и представлении результатов работы на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных в ходе работы результатов основана на применении современных подходов, используемых для приготовления, охарактеризования и исследования электрокаталитических свойств оксидных композитных материалов, а также воспроизводимости и согласованности экспериментальных данных между собой в различных экспериментах.

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в высокорейтинговых рецензируемых научных журналах (Advanced Functional Materials, ChemSusChem, ChemElectroChem и др.), что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом. Также основные результаты работы представлены на 7 профильных конференциях российского и международного уровня: 1. Третья Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2019); 2. Третья Всероссийская научная конференция: «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2020); 3. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2022); 4. Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, 2022); 5. Четвертая Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2023); 6. Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, 2023); 7. Международная конференция «Нанюуглерод и алмаз» (Санкт-Петербург, 2024).

Структура и объем работы. Настоящая работа 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность и показана степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость

результатов, методология и методы исследования, обозначены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, степень достоверности и апробация результатов исследования, структура и объем работы.

В **Главе 1** приведен литературный обзор, включающий 5 разделов. В *Разделе 1.1* рассмотрены преимущества CVD метода получения углеродных нанотрубок. Детально обсуждено влияние состава катализатора и условий синтеза УНТ на активность катализаторов, а также структурные характеристики и дефектность УНТ, синтезируемых на их основе. В *Разделе 1.2* рассмотрены подходы к модификации структуры и поверхности УНТ различными гетероатомами. Приведен обзор исследований, посвященный методам закрепления оксидных наночастиц в структуре УНТ и влиянию типа функциональной обработки нанотрубок на дисперсность и распределение оксидных частиц в их структуре. В *Разделе 1.3* описаны электрохимические процессы, протекающие в обратимых топливных элементах и металл-воздушных батареях, а также методы исследования кинетики процессов РВК и РОВ. Обозначены критерии, которым должны соответствовать высокоактивные бифункциональные электрокатализаторы. В *Разделе 1.4* представлены современные тенденции в разработке бифункциональных электрокатализаторов РВК/РОВ. Обозначены преимущества и недостатки использования оксидов переходных металлов и углеродных материалов в качестве бифункциональных электрокатализаторов. Сделан вывод о перспективности использования композитных материалов на основе смешанных оксидов переходных металлов и углеродных наноматериалов. В *Разделе 1.5* представлены основные выводы из литературного обзора, на основании которых сформулированы цель и задачи работы.

Глава 2 посвящена методической части работы и состоит из 6 разделов, включающих описание реактивов и материалов, а также экспериментальных подходов, использованных в работе. В *Разделе 2.1* описана методика приготовления моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Mo, Co-Ni, Co-Mo) и триметаллических (Fe-Co-Ni)/Al₂O₃ катализаторов синтеза МУНТ, а также процедуры исследования физико-химических свойств

катализаторов. В *Разделе 2.2* представлены методики синтеза образцов МУНТ и N-МУНТ. Описан подход к исследованию активации $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора в аммиаксодержащей реакционной смеси. Изложена процедура кислотной очистки образцов (N-)МУНТ. В *Разделе 2.3* описана методика окислительной функционализации (N-)МУНТ. В *Разделе 2.4* представлена информация о процедуре синтеза одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалов. В *Разделе 2.5* подробно изложены процедуры исследования физико-химических свойств образцов (N-)МУНТ-Ох, а также одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных Fe, Co, Ni, Mn/(N-)МУНТ-Ох композитных материалов. В *Разделе 2.6* приведены процедуры измерения электрохимических характеристик образцов (N-)МУНТ-Ох и композитных материалов на их основе.

Глава 3 состоит из двух разделов, посвященных синтезу и охарактеризованию МУНТ с разным функциональным составом. В *Разделе 3.1* приведены результаты исследования влияния состава и структуры моно- (Fe, Co, Ni), би- (Fe_2Co , Fe_2Ni , CoNi , Fe_2Mo , Fe_{16}Mo , Co_2Mo , Co_{16}Mo) и триметаллических (Fe_2CoNi , Fe_4CoNi) катализаторов, содержащих 40 масс.% активного компонента и Al_2O_3 в качестве носителя, на их активность в процессе синтеза МУНТ и характеристики полученных на их основе нанотрубок (Таблица 1). Целью проведенного исследования был выбор оптимального состава катализатора, позволяющего синтезировать МУНТ с характеристиками, необходимыми для разработки бифункциональных оксидных электрокатализаторов на основе нанотрубок. Среди критериев, предъявляемых к МУНТ, были выделены: 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.

С помощью метода РФА установлено, что фазовый состав всех катализаторов в основном представлен высокодисперсными смешанными

шпинельными структурами типа $\text{Me(II)Me(III)}_2\text{O}_4$ (кубическая Fd-3m) с размером области когерентного рассеяния (ОКР) от 3 до 12 нм. Вместе с тем все Ni-содержащие образцы характеризуются наличием фазы NiO (кубическая Fm-3m) с размером ОКР 8-10 нм. Катализаторы FeMo и CoMo представлены фазами FeAl_2O_4 и CoAl_2O_4 . При этом оксидных соединений молибдена не наблюдается, что связано с высокой дисперсностью Mo-содержащих фаз.

Таблица 1 – Производительность катализаторов в процессе синтеза МУНТ (15 минут, 680 °С, 50 об. % C_2H_4 / 50 об. % Ar, скорость потока 400 мл/мин); средний диаметр ($\langle d \rangle$) и удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) МУНТ; отношение I_D/I_G , рассчитанное из данных разложения КР-спектров МУНТ

Название образца	Выход МУНТ, $\Gamma_{\text{МУНТ}}/\Gamma_{\text{к-ра}}$	$\langle d \rangle$ МУНТ, нм	$S_{\text{уд}}$ МУНТ, $\text{м}^2/\text{г}$	I_D/I_G
40% Fe/ Al_2O_3	16.4	10.1	319	2.5
40% Co/ Al_2O_3	26.3	7.9	382	4.2
40% Ni/ Al_2O_3	1.0	-	-	-
40% $\text{Fe}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	7.7	8.4	363	2.2
40% $\text{Fe}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	22.0	9.8	376	2.1
40% $\text{Co}_2\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.0	10.7	195	1.7
40% $\text{Co}_{16}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20.0	8.5	307	3.6
40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	30.2	9.0	275	2.3
40% $\text{CoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.1	-	-	-
40% $\text{Fe}_2\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	22.4	11.1	280	3.6
40% $\text{Fe}_4\text{CoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$	27.1	10.4	268	1.9
40% $\text{Fe}_2\text{CoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19.8	-	-	-

По результатам исследования активности катализаторов в процессе синтеза МУНТ, а также характеристик полученных на их основе нанотрубок, образец 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ был выбран в качестве оптимального катализатора.

Раздел 3.2 посвящен исследованию функционализации МУНТ азот- и кислородсодержащими группами. Введение атомов азота в структуру нанотрубок было осуществлено в процессе их синтеза с целью улучшения электронных свойств МУНТ и, как следствие, их электрокаталитической активности. В частности, с помощью метода *in situ* РФА на синхротронном излучении проведено исследование активации катализатора 40% $\text{Fe}_2\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

в условиях реакции роста N-МУНТ ($T = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$, газовая смесь (2-8 об.% NH_3 / 48-42 об.% C_2H_4 / 50 об.%Ar), скорость потока 400 мл/мин). Установлено, что независимо от содержания аммиака в реакционной смеси, в ходе активации катализатора происходит восстановление частиц активного компонента с образованием FeCo сплава с размером ОКР 10 нм. Кроме того, детально исследовано влияние концентрации аммиака в ходе синтеза N-МУНТ на химический состав, а также текстурные и структурные характеристики получаемых нанотрубок. Методом РФЭС показано, что повышение концентрации аммиака в реакционной смеси с 2 до 8 об.% приводит к увеличению содержания азота в составе N-МУНТ с 0.2 до 0.9 ат.%. Азот в составе N-МУНТ присутствует в виде пиридиновых (N_{pyrid}), пиррольных (N_{pyrr}), графитных (N_Q) групп и молекулярного азота с преобладанием форм N_{pyrid} и N_{pyrr} , содержание которых не изменяется в зависимости от общего содержания азота в образцах. Согласно данным метода ПЭМ, введение атомов азота в структуру МУНТ приводит к увеличению среднего диаметра нанотрубок с 9.0 до 10.2 нм и появлению структурных дефектов, выраженных в искривлении стенок МУНТ и формировании многочисленных «перетяжек» внутри их каналов (Рисунок 1). Исследование текстурных характеристик N-МУНТ показало, что увеличение концентрации аммиака в реакционной среде приводит к росту площади поверхности и объема пор N-МУНТ по сравнению с не модифицированными МУНТ.

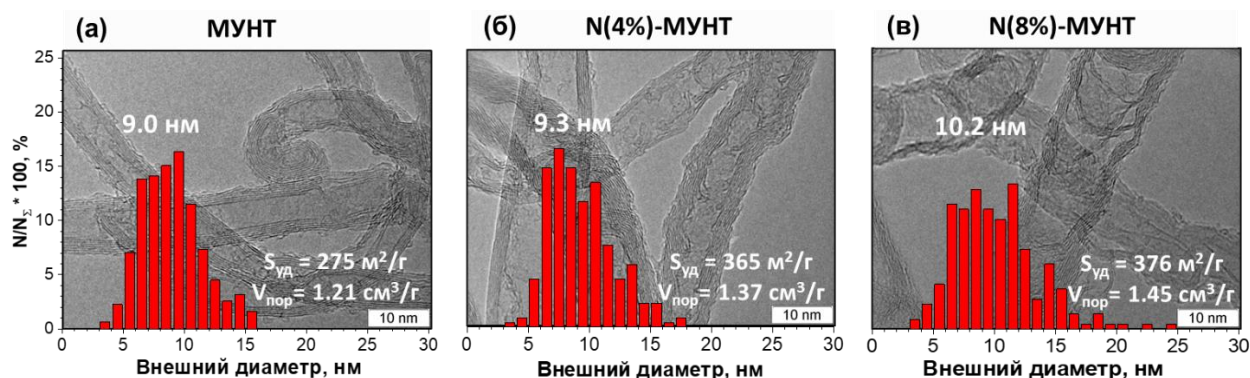


Рисунок 1 – Изображения ПЭМ образцов МУНТ, полученных при различной концентрации NH_3 (0-8 об.%) в реакционной смеси, и соответствующие им гистограммы распределения МУНТ по внешнему диаметру

Окислительная функционализация образцов (N-)МУНТ была проведена с целью увеличения их гидрофильности и открытия внутренних каналов, что необходимо для контролируемой адсорбции катионов металлов. Показано, что обработка N-МУНТ в концентрированной азотной кислоте в течение 2-х часов приводит к увеличению площади поверхности и снижению объема пор. При этом происходит рост вклада кислородсодержащих групп и перераспределение поверхностных форм азота. Так, наблюдается появление вкладов от нитро- и амидных/лактамных групп, а также снижение содержания N_{pyrid} и N_Q . Результаты исследования образцов N-МУНТ(-Ох) методами ПЭМ, РФА и СКР позволили установить, что функциональная обработка (допирование азотом и окисление) приводит к появлению дефектов и искривлений, однако не влияет на слоистую структуру МУНТ.

Глава 4 состоит из четырех разделов, посвященных синтезу одно-, двух- и трехкомпонентных композитных материалов на основе оксидных наночастиц Fe, Co, Ni, Mn и МУНТ с разным функциональным составом (МУНТ-Ох и N-МУНТ-Ох), исследованию их физико-химических свойств, а также электрокаталитических характеристик в РВК и РОВ в щелочной среде.

Образцы электрокатализаторов были получены методом пропитки по влагеомкости (N-)МУНТ-Ох водными растворами солей соответствующих металлов с заданной концентрацией. Общее содержание металлов во всех образцах составило около 14 масс.%. Исследование электрокаталитической активности в РВК и РОВ всех полученных одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных систем, а также коммерческих катализаторов (20 масс.% Pt/C, IrO₂ и RuO₂ (Sigma-Aldrich)) в качестве образцов сравнения было проведено в аналогичных условиях в модельном трехэлектродном реакторе в насыщенном кислороде 0.1 М растворе КОН при скорости изменения потенциала 5 мВ/с и скорости вращения электрода 1600 об/мин. Значения потенциалов $E_{\text{РВК}}$ и $E_{\text{РОВ}}$, рассчитанные относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) при плотности тока -1 мА/см^2 и $+10 \text{ мА/см}^2$, использовали для оценки активности образцов в РВК и РОВ, соответственно. Для достижения высокой термодинамической эффективности значения

потенциалов $E_{РВК}$ и $E_{РОВ}$ должны быть как можно ближе к теоретическому стандартному потенциалу (E_{O_2/H_2O}^0) реакции $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (1.23 В). Следовательно, лучшим бифункциональным катализатором будет тот, который демонстрирует самые высокие значения $E_{РВК}$ и самые низкие значения $E_{РОВ}$ и, следовательно, наименьшее значение $\Delta E = E_{РОВ} - E_{РВК}$. Результаты исследования электрокаталитических характеристик всех изученных систем показаны на Рисунке 2.

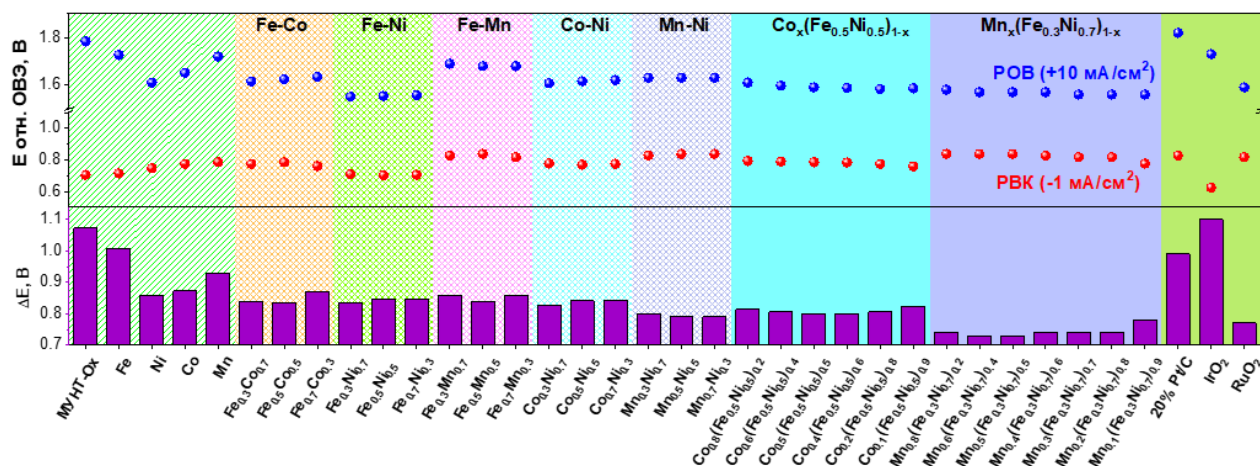


Рисунок 2 – Параметры активности $E_{РВК}$, $E_{РОВ}$ и $\Delta E = E_{РОВ} - E_{РВК}$ для оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/МУНТ-Ох различного состава и коммерческих катализаторов (20 масс.% Pt/C, IrO₂ и RuO₂), полученные из ЛВА

Проведенное исследование показало, что однокомпонентные оксидные образцы характеризуются различной активностью в РВК и РОВ, превышающей активность исходных МУНТ-Ох. Образцы Co и Mn/МУНТ-Ох продемонстрировали наилучшую РВК активность, обеспечив потенциал 0.78 и 0.79 В относительно ОВЭ, соответственно, при плотности тока -1 мА/см². В то же время наиболее высокую активность в РОВ имели образцы Ni и Co/МУНТ-Ох (1.61 и 1.65 В относительно ОВЭ, соответственно, при плотности тока +10 мА/см²). Двухкомпонентные оксидные системы (Fe_xCo_{1-x}, Fe_xNi_{1-x}, Fe_xMn_{1-x}, Mn_xNi_{1-x}, Co_xNi_{1-x}, где $x = 0.3 - 0.7$) с соотношением металлов близким к 1, продемонстрировали наиболее высокую бифункциональную активность РВК/РОВ, превышающую активность однокомпонентных образцов. В РВК наибольший потенциал при плотности

тока -1 мА/см^2 показали Co- и Mn-содержащие оксидные системы, в то время как образцы FeNi серии ($\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ и $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$) имели лучшую РОВ активность ($E_{\text{РОВ}} = 1.55 \text{ В}$ при плотности тока $+10 \text{ мА/см}^2$) среди всех исследуемых одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных катализаторов.

Исследование электрокаталитической активности оксидных образцов $\text{Co}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{1-x}$ и $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}/\text{МУНТ-Ох}$ (где $x = 0.1-0.8$) позволило установить, что для трехкомпонентных катализаторов характерна более высокая бифункциональная активность РВК/РОВ по сравнению с одно- и двухкомпонентными оксидными системами. Среди исследуемых серий трехкомпонентных оксидных катализаторов образцы с соотношением $\text{Co}:(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})$ и $\text{Mn}:(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})$ близким к 1, показали как наилучшую бифункциональную активность ($\Delta E = 0.80 \text{ В}$ и 0.73 В , соответственно), так и наибольшую селективность в отношении 4-х электронного восстановления O_2 до OH^- с выходом пероксида водорода 17 и 10%, соответственно. Кроме того, полученное значение ΔE для оксидного образца $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ превосходит соответствующие значения для коммерческих катализаторов на основе благородных металлов, а также является одним из самых низких на сегодняшний день из представленных в литературе для катализаторов, не содержащих благородных металлов и работающих в щелочной среде.

Наблюдаемые тенденции в электрокаталитической активности оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/МУНТ-Ох в зависимости от состава можно связать с различиями в структуре и типе присутствующих оксидных фаз, а также в размере частиц (Рисунок 3). Исследование, проведенное методом РФА для однокомпонентных оксидных образцов, показало, что Fe- и Co-содержащие катализаторы представлены фазами Fe_3O_4 и Co_3O_4 со структурой кубической шпинели (Fd-3m), образец Mn/МУНТ-Ох – фазой Mn_3O_4 со структурой тетрагональной шпинели ($I4_1/\text{amd}$), а образец Ni/МУНТ-Ох фазой NiO (кубическая Fm-3m). Вместе с тем было выявлено, что в зависимости от состава и соотношения металлов в двух- и трехкомпонентных оксидных образцах наблюдается преобладание либо

шпинельных/моноксидных фаз, либо образование высокодефектных структур с наличием обеих фаз. При этом наиболее активные образцы из трехкомпонентных серий $\text{Co}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{1-x}$ и $\text{Mn}_x(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{1-x}$ /МУНТ-Ох с $x = 0.4-0.6$ представлены смесью высокодефектных шпинельных и моноксидных фаз с размером ОКР менее 3 нм, однако структуры и составы этих фаз различаются.

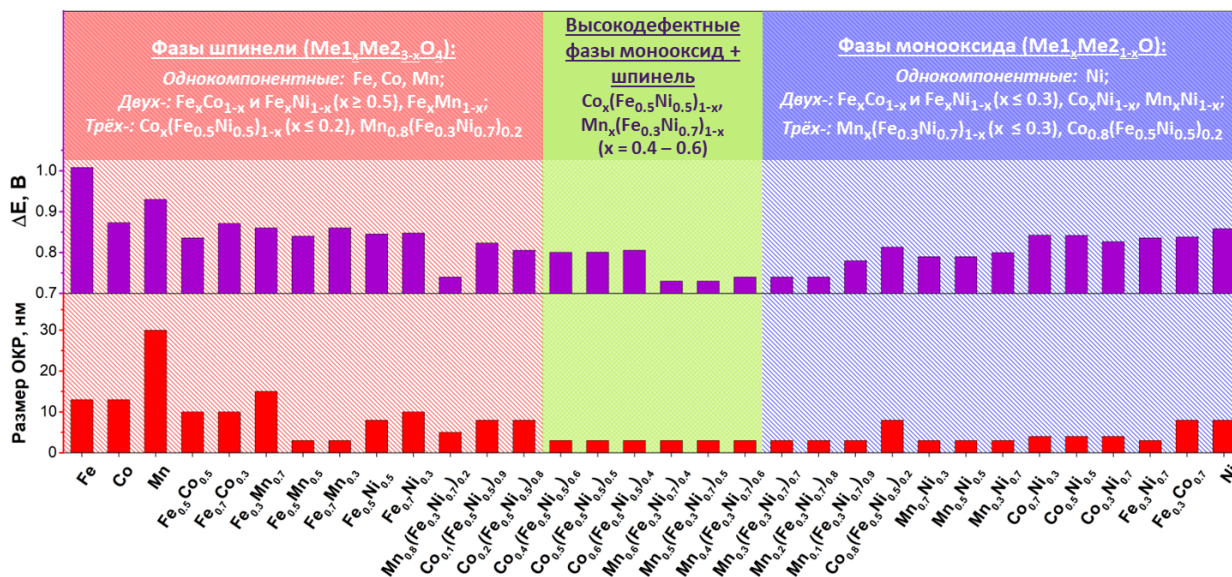


Рисунок 3 – Параметр бифункциональной активности ΔE для одно-, двух- и трехкомпонентных оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/МУНТ-Ох в зависимости от фазового состава и размера ОКР оксидных частиц

Методом ПЭМ показано, что размер и локализация оксидных частиц зависит от состава образца (Рисунок 4). Так, для однокомпонентных оксидных Fe- и Co-содержащих образцов характерно распределение частиц в основном внутри каналов МУНТ-Ох, а средний размер оксидных частиц коррелирует с внутренним диаметром нанотрубок (около 4 нм). Средний размер оксидных частиц на поверхности МУНТ-Ох составляет 11-15 нм. В образце Ni/МУНТ-Ох оксидные частицы в равной степени локализованы внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ох и имеют средний размер 4-6 нм. Для оксидного образца Mn/МУНТ-Ох наблюдается распределение частиц преимущественно на поверхности нанотрубок со средним размером 36 нм. В случае двухкомпонентных образцов локализация оксидных частиц в основном происходит внутри каналов МУНТ-Ох. При этом оксидные

наночастицы, распределенные на поверхности нанотрубок, имеют более высокую дисперсность (8-10 нм) по сравнению с однокомпонентными системами.

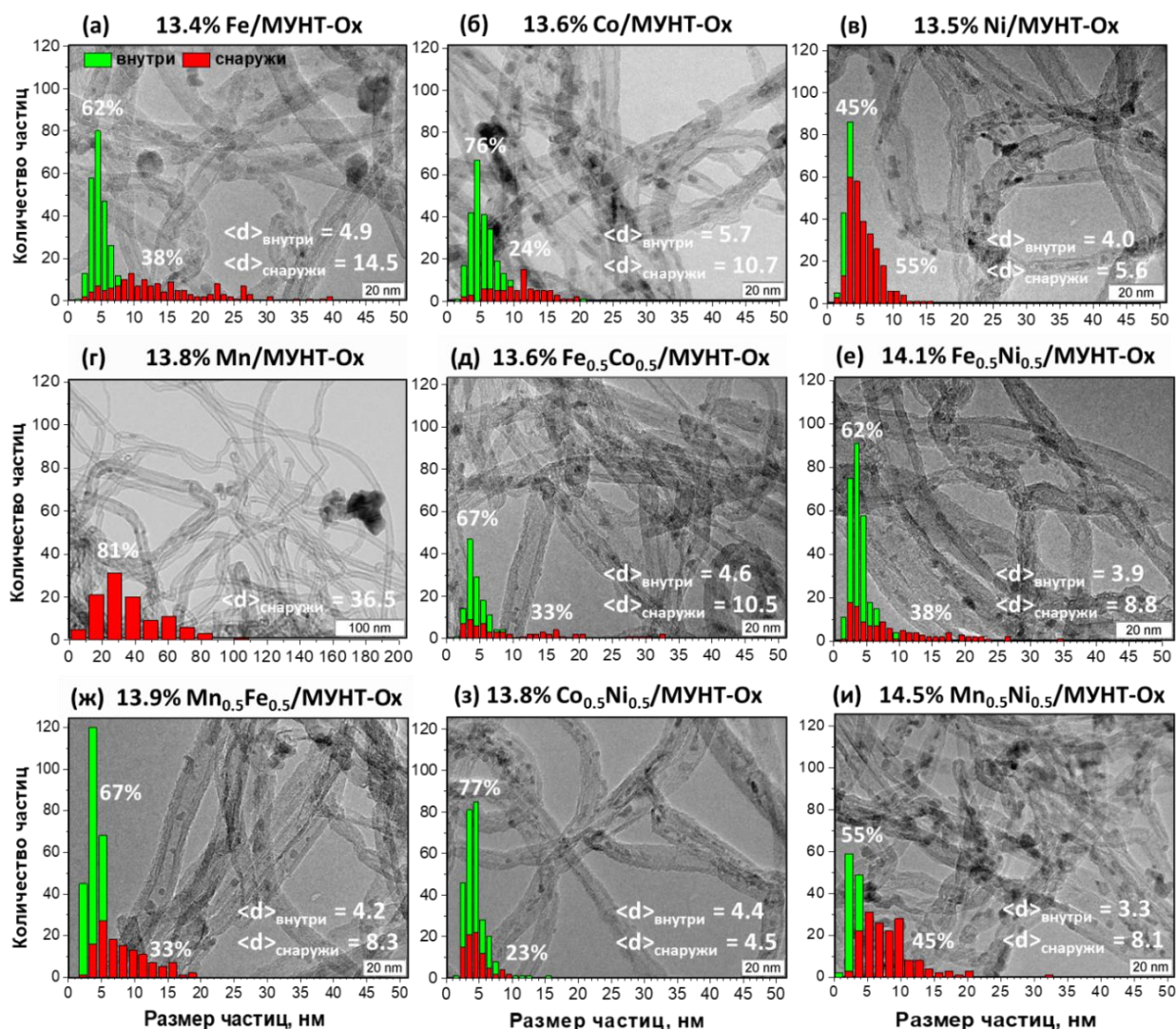


Рисунок 4 – Изображения ПЭМ одно- и двухкомпонентных оксидных образцов Fe, Co, Ni, Mn/МУНТ-Ох и гистограммы распределения частиц по размерам внутри каналов и на поверхности МУНТ-Ох. Содержание металлов, указанное в названии образца, было определено методом РФЛА

Анализ трехкомпонентных оксидных систем, выполненный с помощью метода ПЭМ, позволил установить, что для $\text{Co}_{0.5}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ образца наблюдается как более высокая дисперсность оксидных частиц, так и их большее содержание внутри каналов МУНТ-Ох по сравнению с более электрокаталитически активным $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ (Рисунок 5).

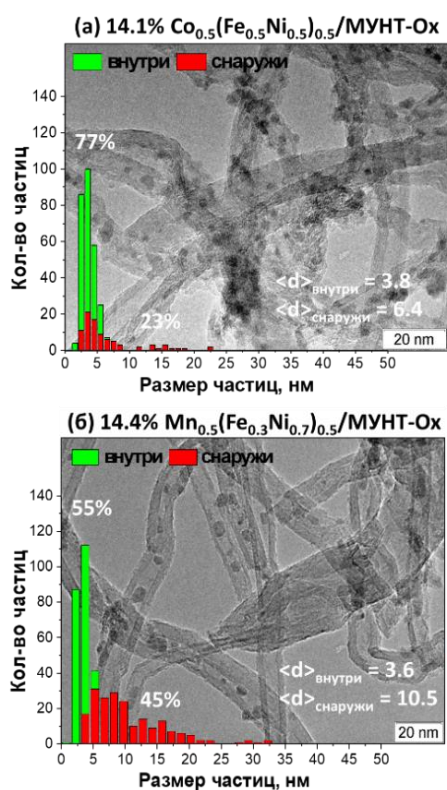


Рисунок 5 – Изображения ПЭМ, ПРЭМ и контрастные изображения ПРЭМ, демонстрирующие распределение металлов для оксидных образцов состава: (а) 14.1% $\text{Co}_{0.5}(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.5}$ и (б) 14.4% $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}$

Результаты ЭДС-картирования трехкомпонентных образцов подтвердили соответствие содержания металлов в частицах заложенному при синтезе составу, что также согласуется с данными РФЛА. Таким образом, можно предположить, что хотя дисперсность и тип локализации оксидных частиц в структуре нанотрубок имеют важную роль, определяющим для бифункциональной активности фактором является элементный и фазовый состав образцов.

Выявлено, что функциональный состав нанотрубок также оказывает влияние на бифункциональную активность МУНТ и полученных на их основе оксидных композитных материалов. Так, введение азота в структуру нанотрубок улучшает их электрокаталитические свойства в РВК и РОВ (Рисунок 6 (а)). В то же время использование N-МУНТ-Ох в качестве носителя приводит к увеличению дисперсности оксидных частиц и их большей локализации внутри каналов по сравнению с МУНТ-Ох (Рисунок 6 (б)). Как следствие, высокая дисперсность оксидных $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ частиц и наличие азотсодержащих групп, активных в РВК, позволяет увеличить

бифункциональную активность с $\Delta E = 0.83$ В для образца FeCo/МУНТ-Ох до $\Delta E = 0.77$ В для FeCo/N(0.8%)-МУНТ-Ох.

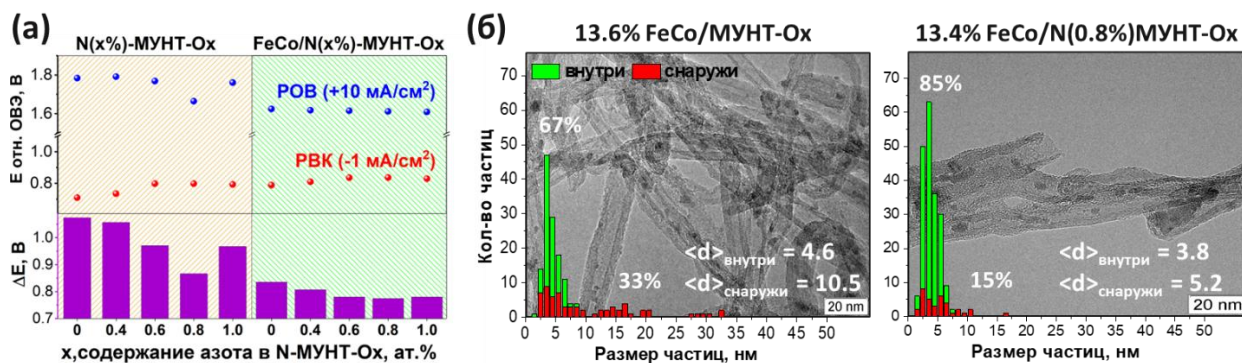


Рисунок 6 – (а) Параметры активности $E_{\text{РВК}}$, $E_{\text{РОВ}}$ и ΔE для N-МУНТ-Ох и оксидных FeCo/N-МУНТ-Ох образцов в зависимости от содержания азота. (б) Изображения ПЭМ образцов FeCo/МУНТ-Ох и FeCo/N(0.8%)МУНТ-Ох и соответствующие им гистограммы распределения частиц по размерам

Исследование бифункциональной стабильности наиболее активных двух- и трехкомпонентных оксидных электрокатализаторов показало, что полученные образцы способны сохранять высокую бифункциональную активность РВК/РОВ в течении 2-14 часов при исследовании в лабораторных условиях в 0.1 М растворе КОН. Дополнительное исследование долговременной стабильности в условиях, приближенных к режиму работы Zn-воздушных батарей (6 М КОН, плотность тока ± 15 mA/cm^2), показало, что катализатор $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$ продемонстрировал долговременную циклическую стабильность без изменения потенциала реакций после 400 циклов заряда/разряда (РОВ/РВК) в течение 67 часов. Высокая каталитическая стабильность электрокатализаторов связана с локализацией большинства оксидных наночастиц внутри каналов МУНТ, которые защищают их от быстрого растворения в ходе циклических испытаний. Преимуществом представленных каталитических систем является отсутствие дорогостоящих компонентов в их составе, а также возможность проведения электрохимических реакций при более высоких скоростях и с низкой разницей потенциалов. Как следствие, разработанные катализаторы

превосходят по своим показателям известные аналоги, содержащие благородные металлы.

ВЫВОДЫ

1. Серии моно-, би- и триметаллических катализаторов синтеза МУНТ, содержащих 40 масс.% активного компонента (Fe, Co, Ni и Mo) и Al_2O_3 в качестве носителя, были получены по методу Пекини. Показано, что состав активного компонента оказывает значительное влияние как на активность катализаторов, так и на структурные характеристики и дефектность МУНТ. Выявлено, что Fe_2Co катализатор позволяет синтезировать МУНТ с наибольшим выходом ($30.2 \text{ г}_{\text{МУНТ}}/\text{г}_{\text{к-ра}}$). Полученные МУНТ характеризуются высокой чистотой, узким распределением по диаметру и относительно низкой дефектностью.

2. Методом *in situ* РФА изучены особенности формирования и активации Fe_2Co катализатора в условиях синтеза N-МУНТ в присутствии различных концентраций аммиака (2-8 об.%). Показано, что независимо от содержания аммиака в реакционной смеси, в ходе активации катализатора происходит восстановление частиц активного компонента с образованием FeCo сплава с размером ОКР 10 нм.

3. Установлено, что увеличение концентрации аммиака приводит к росту содержания азота в N-МУНТ (0.2-0.9 ат.%) и обеспечивает формирование бамбукообразной структуры нанотрубок. Окислительная обработка МУНТ и N-МУНТ позволяет модифицировать их структуру кислородсодержащими группами и контролировать текстурные характеристики и дефектность, что важно для создания эффективных электрокатализаторов на основе МУНТ.

4. Изучены закономерности формирования композитных материалов на основе Fe, Co, Ni, Mn оксидных наночастиц и (N-)МУНТ-Ох. Показано, что в зависимости от состава и соотношения металлов в двух- и трехкомпонентных оксидных образцах наблюдается преобладание либо шпинельных/моноксидных фаз, либо образование высокодефектных

структур с наличием обеих фаз. Размер и распределение оксидных частиц в структуре МУНТ зависит от типа и соотношения металлов в составе катализатора, а также функционального состава и дефектности нанотрубок.

5. Установлено, что системы на основе двух- и трёхкомпонентных оксидных наночастиц, нанесенных на МУНТ-Ох, имеют более высокую активность в РВК/РОВ в 0.1 М растворе КОН по сравнению с однокомпонентными образцами. Лучшая бифункциональная активность среди всех исследованных образцов, включая коммерческие катализаторы на основе благородных металлов, характерна для трёхкомпонентных оксидных систем с соотношением $\text{Mn}:(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})$ близким к 1 ($\Delta E = 0.73$ В). Кроме того, $\text{Mn}_{0.5}(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7})_{0.5}/\text{МУНТ-Ох}$ показал более высокую селективность в отношении восстановления O_2 до OH^- с выходом пероксида водорода менее 10%. Электрокаталитическая эффективность данных систем обусловлена присутствием высокодефектных монооксидных и шпинельных фаз с размером ОКР менее 3 нм.

6. Выявлено, что бифункциональная активность оксидных $\text{FeCo}/(\text{N-})\text{МУНТ-Ох}$ увеличивается с ростом концентрации азота в носителе и достигает 0.77 В для катализатора, содержащего 0.8 ат.% азота, что связано с более высокой дисперсностью оксидных частиц, а также наличием N-содержащих центров активных в РВК.

7. Показано, что наиболее активные двух- и трёхкомпонентные оксидные электрокатализаторы имеют высокую бифункциональную стабильность (2-14 часов) при исследовании в лабораторных условиях в 0.1 М растворе КОН. Кроме того, катализатор $\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}/\text{МУНТ-Ох}$ показал долговременную циклическую стабильность в условиях работы Zn-воздушных батарей (6 М КОН) без изменения потенциала РОВ и РВК после 400 циклов заряда/разряда (67 часов) при плотности тока ± 15 mA/cm^2 . Высокая каталитическая стабильность электрокатализаторов связана с локализацией большинства оксидных наночастиц внутри каналов МУНТ, которые защищают их от растворения в ходе циклических испытаний.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ 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. Andronescu, 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/celc.202100851>

ГОЛУБЦОВ Георгий Викторович

**Синтез, структура и электрокаталитические свойства композитных
материалов на основе многослойных углеродных нанотрубок и оксидов
переходных металлов**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 18.04.2025. Заказ № 77.

Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<https://catalysis.ru/>