

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.562

ПОЛУЧЕНИЕ МАССИВОВ 1D-НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА МЕДИ(II)
НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРИ ЕГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ
ЗАМЕЩЕНИИ В РАСТВОРЕ CuCl_2 И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА
ВОДЫ В ЩЕЛОЧНОЙ ОБЛАСТИ

© 2022 г. Е. В. Батищева^а, В. П. Толстой^{а, *}

^аИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета, Университетский пр-т, 26,
Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 18.11.2021 г.

Принята к публикации 25.11.2021 г.

Впервые показано, что при гидролизе и последующей термической обработке соединений, образующихся на поверхности никеля при его гальваническом замещении в 1 М растворе CuCl_2 , формируются массивы наноразмерных частиц оксида меди(II) с морфологией наностержней диаметром 10–15 нм и длиной до 500 нм. Отмечено, что часть таких наночастиц находится в составе микростенок, которые образуют на поверхности никеля открытые микрокапсулы размером 10–30 мкм. Полученные образцы проявляют активные электрокаталитические свойства в реакции разложения воды при электролизе в щелочной области и характеризуются величиной перенапряжения в реакции выделения водорода, равной 185 мВ.

Ключевые слова: наностержни, никель, раствор хлорида меди, электрокатализаторы

DOI: 10.31857/S0044457X22060058

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды меди с 1D-морфологией нанопроволок, наностержней и нанолент являются объектами пристального изучения в химии и физике наноразмерных материалов, так как характеризуются уникальным набором электрофизических, оптических и каталитических свойств [1–4]. Так, было показано, что иерархические структуры 1D-наноразмерных оксидов меди являются активными катализаторами разложения озона [5], основой проводящих и прозрачных покрытий [6], электродов суперконденсаторов [7], сенсоров [8], литий-ионных аккумуляторов [9] и электрокатализаторов [10], используются в качестве фотокатализаторов [11] и т.д. При создании высокоэффективных электродных материалов особое значение имеют такие методы синтеза 1D-наноразмерных оксидов меди, которые дают возможность получить на проводящей подложке их ориентированные массивы, находящиеся с ней в электрическом контакте. Подобные массивы на поверхности меди были получены, например, в работах [4, 9]. Данные материалы характеризуются, с одной стороны, минимальным электрическим сопротивлением, поскольку наблюдается омический

контакт нанокристаллов с поверхностью подложки-металла, а с другой – высокой удельной поверхностью, обусловленной их уникальными геометрическими размерами. Эти особенности задают ряд их практически важных свойств, в частности, можно ожидать, что они будут являться активными электрокатализаторами в реакции разложения воды путем электролиза вследствие сравнительно легкого удаления пузырьков газа с вершин таких нанокристаллов.

Ранее оксиды меди с подобной морфологией получали по методике гидротермального синтеза [12], окисления меди в щелочном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [13], анодного окисления меди [14–17], восстановления соли меди(II) в щелочном растворе гидразина [18] и окисления меди кислородом воздуха при температуре 700°C [19]. Показано [20], что при осаждении катионов меди(II) в растворе NaOH образуется осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с морфологией нанопроволоки. Известны также работы по изучению реакции гальванического замещения никеля в растворах солей меди [21, 22], однако исследования первых стадий таких реакций и продуктов гидролиза и термической обработки полученных соединений не проводились.

Цель работы – изучение продуктов реакции гальванического замещения атомов никеля в растворе CuCl_2 , особенностей их гидролиза и термического превращения, а также их электрокаталитических свойств в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза нанокристаллов оксида меди использовали образцы никелевой фольги НП-1 (99.9%) и водные растворы CuCl_2 (ч. д. а.) с концентрацией 0.1–1 моль/л. Перед проведением синтеза образцы никеля дважды очищали в ацетоне при одновременной обработке ультразвуком и затем травили в 3 М HCl при температуре 60°C в течение 30 мин. Гидролиз продуктов гальванического замещения никеля проводили в 1 М растворе KOH , находящемся во фторопластовой емкости. Термическую обработку осуществляли при температуре 250°C в аргоне с 10%-ным содержанием кислорода. Все эксперименты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. В качестве растворителя использовали деионизованную воду.

Электронные микрофотографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO40EP и просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200. Состав синтезированных соединений определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микрозонда Oxford INCA-350, входящего в комплект сканирующего электронного микроскопа. ИК-фурье-спектры соединений, нанесенных на поверхность никелевой фольги, регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201, снабженном приставкой диффузного отражения (ДО).

Электрокаталитические свойства полученных электродов, состоящих из подложек – пластин никеля с нанесенным на них слоем нанокристаллов, были изучены на примере реакции выделения водорода при электролизе воды с помощью метода циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, а также анализа Тафеля. Характеристики таких электродов были измерены с использованием потенциостата Elins P-20X8 и трехэлектродной ячейки, где в качестве рабочего использовали электрод на основе фольги из никеля со слоем оксида меди, а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – углеродный стержень и хлорсеребряный электрод соответственно. Измерения проводили в 1 М водном растворе KOH при комнатной температуре и атмосферном давлении со скоростью сканирования 5 мВ/с. Электрохимические измерения выполняли с ИР-компенсацией. Для расчета перенапряжения использовали уравнение Нернста.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии работы был выполнен широкий круг экспериментов по отработке методики синтеза соединений на границе раздела никель–раствор CuCl_2 . Для синтеза использовали растворы с концентрацией 0.1, 0.5 и 1 моль/л при времени обработки ими 1, 5, 15 и 30 мин. Для каждого из образцов был получен большой массив экспериментальных данных по их исследованию методами СЭМ, РСМА и ИК-фурье-спектроскопии ДО, а также изучены электрокаталитические свойства в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области. В частности, было показано, что для растворов с концентрацией ≤ 0.5 моль/л на поверхности за отменное время взаимодействия не образуются сплошные слои продуктов реакции гальванического замещения, поэтому подобные образцы не испытывали в качестве электрокатализаторов. Было также установлено, что для образца, полученного при обработке никеля в 1 М растворе CuCl_2 в течение 1 мин, на поверхности образуется слой электрокатализатора, который в РВВ характеризуется значением перенапряжения 206 мВ. Увеличение времени обработки до 5 мин приводит к снижению значения перенапряжения, а дальнейшее увеличение времени до 30 мин, наоборот, к возрастанию этих значений до ≥ 200 мВ. По-видимому, подобный эффект возрастания значений перенапряжения связан с увеличением сопротивления в слое электрокатализатора. С учетом этого в качестве объектов исследования были выбраны образцы, полученные при обработке никеля в течение 5 мин в 1 М растворе соли меди, и именно для них были выполнены более подробные структурно-химические исследования, изложенные в настоящей статье.

Как следует из результатов исследования методом СЭМ, после обработки никеля в растворе CuCl_2 на его поверхности формируются кристаллы размером в несколько микрон с планарной геометрией (рис. 1а). После взаимодействия таких кристаллов с раствором KOH их форма и размеры существенно изменяются и образуются новые нанокристаллы, часть из которых объединяется в дугообразные массивы, и некоторые из них формируют на поверхности открытые микрокапсулы диаметром 10–30 мкм со стенками толщиной 1–2 мкм (рис. 1б). Как следует из детального исследования этих нанокристаллов методом СЭМ, их размер составляет 50–500 нм (на рисунке не показано). После прогрева при 250°C указанные нанокристаллы переходят в совокупность 1D-нанокристаллов с морфологией наностержней (рис. 1в, 1г), при этом отмеченные размеры микрокапсул не изменяются. Исследование последних нанокристаллов методами ПЭМ светлого поля и высокого разрешения (рис. 2а, 2б), а

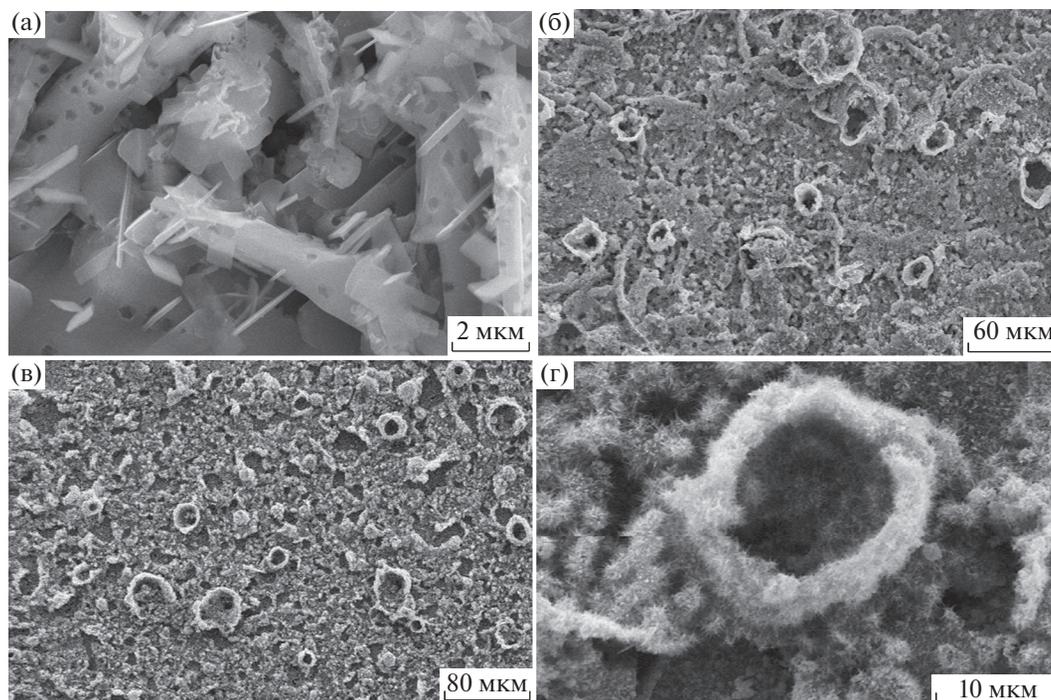


Рис. 1. Электронные микрофотографии соединений, образующихся на поверхности никеля на различных стадиях его обработки, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: а – после взаимодействия с 1 М раствором CuCl_2 , б – после обработки образца в 1 М растворе KOH , в и г – после прогрева образца б при температуре 250°C .

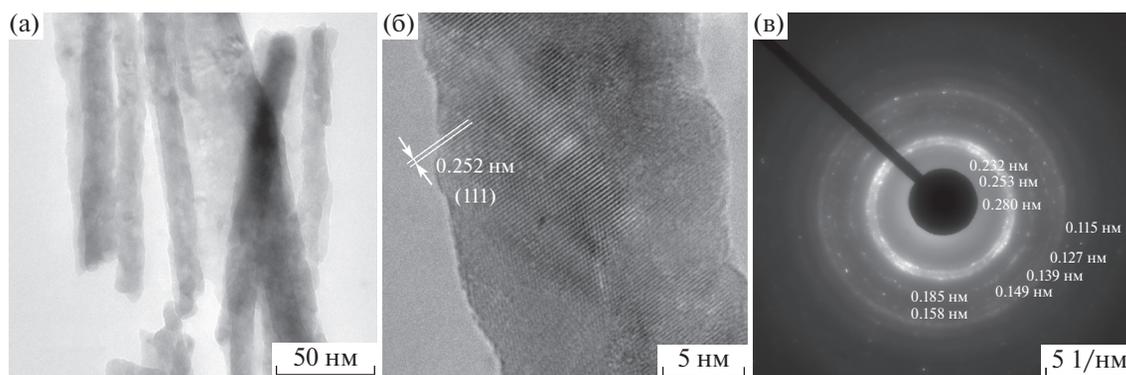


Рис. 2. Электронные микрофотографии, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме светлого поля (а) и высокого разрешения (б), нанопроволок оксида меди, синтезированных путем последовательных обработок никеля в растворах CuCl_2 , KOH и при 250°C ; в – изображение дифракционной картины электронов, полученное методом электрографии для образца, прогретого при 250°C .

также дифракции электронов (рис. 2в) показало, что они имеют диаметр около 10–15 нм и каждый из них является поликристаллом с размером каждого из кристаллитов 5–10 нм. Интерпретация картины дифракции электронов позволяет отнести (в соответствии с [23]) наблюдаемые межплоскостные расстояния (0.280, 0.253, 0.232, 0.185, 0.158, 0.149, 0.139, 0.127 и 0.116 нм) к оксиду меди CuO с моноклинной кристаллической структурой и пр. гр. $C2/c$.

Состав соединений на каждой стадии обработки был определен методом РСМА (рис. 3а, 3б) и установлено, что в полученном после обработки раствором соли слое присутствуют атомы меди, хлора и кислорода. Для первых двух элементов было определено соотношение их концентраций, равное 1 : 1. Содержание в слое атомов кислорода количественно не определяли, поскольку очевидно, что кислород присутствует на поверхности образца как в составе оксида меди, так и в составе слоя оксида никеля на поверхности никеля, кото-

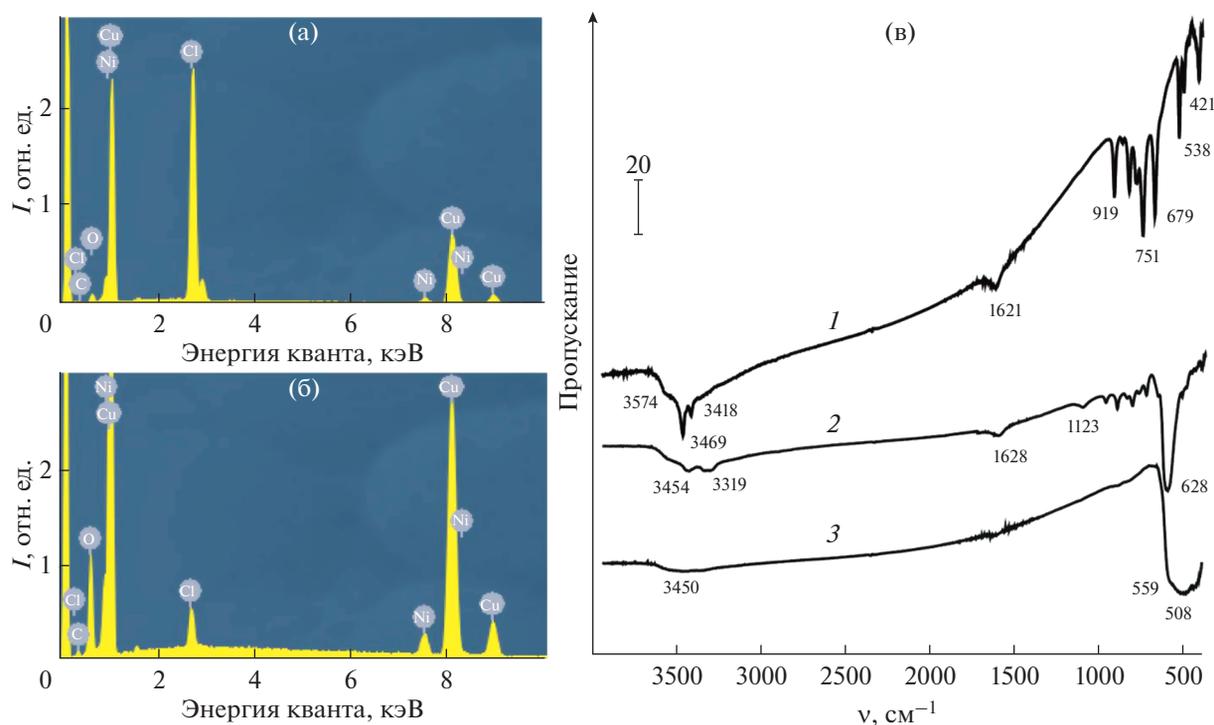


Рис. 3. Энергодисперсионные рентгеновские спектры соединений, образующихся на поверхности никеля после обработки раствором CuCl_2 (а) и последующей обработки раствором KOH (б), и ИК-фурье-спектры диффузного отражения (в) образцов на стадиях обработки раствором CuCl_2 (1) и последующей обработки раствором KOH (2) и при температуре 250°C (3).

рый возникает при контакте образца с атмосферой, а также в составе молекул адсорбированной воды. После гидролиза в растворе KOH содержание хлора в слое резко понижается и составляет не более 3%. Это содержание практически сохраняется после прогрева образца при температуре 250°C .

При таких обработках существенные изменения наблюдаются и в ИК-фурье-спектрах ДО образцов (рис. 3в). Так, в спектре образца, полученного после обработки никеля в растворе CuCl_2 (рис. 3в, кривая 1), наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями $\text{O}-\text{H}$ в молекулах воды и в составе групп $\text{Cu}-\text{OH}$ с максимумами при 3574 , 3469 и 3418 cm^{-1} , полоса поглощения деформационных колебаний $\text{O}-\text{H}$ -групп при 1621 cm^{-1} и полосы поглощения с максимумами при 919 , 751 , 679 , 538 и 421 cm^{-1} в области валентных колебаний связей $\text{Cu}-\text{O}$. Согласно [24], этот спектр указывает на образование на поверхности основного хлорида меди(II). После обработки образца в растворе KOH спектр существенно изменяется (рис. 3в, кривая 2). В нем присутствуют полосы поглощения с максимумами при 3454 и 3319 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ -групп, полосы при 1629 cm^{-1} , отвечающие деформационным колебаниям $\text{O}-$

H -групп, и полосы с максимумами при 1123 и 628 cm^{-1} , которые, согласно [25], можно отнести к поперечным фононам $\text{Cu}-\text{O}$ в составе $\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Об образовании данного оксида можно судить также по изменению окраски образца, которая после его обработки в растворе щелочи изменяется от серо-зеленоватой до оранжевой. После прогрева образца при 250°C его цвет становится черным, и в спектре ДО остается широкая полоса поглощения с максимумом валентных колебаний адсорбированных молекул воды при 3450 cm^{-1} и широкая полоса с максимумом при 508 cm^{-1} , имеющая выраженные плечи поглощения при 559 и 445 cm^{-1} (рис. 3в, кривая 3). Согласно [26, 27], поглощение в данной области может быть отнесено к CuO .

При объяснении наблюдаемых результатов прежде всего следует отметить, что при взаимодействии никеля с раствором CuCl_2 на поверхности, как неоднократно было показано [21, 22], происходит реакция гальванического замещения $\text{Ni}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}^0$. Образующиеся при этом атомы Cu^0 вступают в окислительно-восстановительную реакцию с избытком катионов меди(II) раствора и формируют на поверхности нанокристаллы CuCl . Данные кристаллы, однако, нельзя

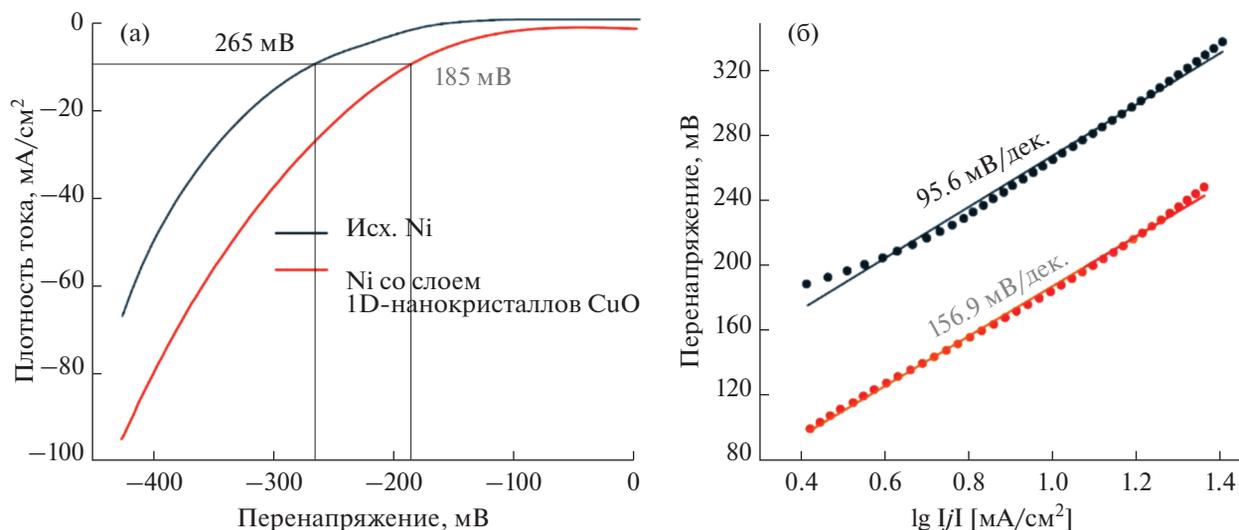


Рис. 4. Поляризационные кривые (а) и значения наклона Тафеля (б) для электрода на основе никелевой фольги, содержащего на поверхности слой 1D-нанокристаллов оксида меди.

обнаружить методом ИК-фурье-спектроскопии в выбранных условиях эксперимента, поскольку они, согласно [28], имеют наиболее интенсивные полосы поглощения с максимумами в области $150\text{--}300\text{ см}^{-1}$, т.е. за пределами области работы используемого спектрометра. А наблюдаемые в спектре (рис. 3в, кривая 1) полосы относятся, как уже отмечалось, к основному хлориду меди(II), который появляется на поверхности кристаллов CuCl при промывке образца водой на стадии удаления избытка реагента и при хранении его на воздухе. Затем после обработки данных кристаллов в растворе щелочи наблюдается частичное растворение основного хлорида меди и гидролиз связей Cu(I)–Cl с образованием гидратированного оксида меди(I) $\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Важно, что в результате подобной реакции происходит изменение планарной формы кристаллов, часть из которых приобретает характерную дугообразную форму и образует в процессе самоорганизации стенки своеобразных открытых микрокапсул. Нельзя не отметить, что подобный эффект изменения планарной геометрии кристаллов ранее отмечен в целом ряде работ, в частности [29, 30], на примере образования наносвитков силикатов металлов и в работах [31–33] на примере образования микротрубок из пленок оксидов, фторидов и сульфидов металлов, полученных на границе раздела раствор соли металла–воздух. Последующая термическая обработка $\text{Cu}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ приводит к удалению молекул воды и окислению катионов меди, при этом наблюдается трансформация бо-

лее крупных кристаллов в 1D-нанокристаллы CuO .

Изучение электрокаталитических свойств слоя таких нанокристаллов на поверхности никеля показало, что они проявляют высокую активность в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области и характеризуются значением перенапряжения в этой реакции 185 мВ (рис. 4). Важно, что это значение на 80 мВ меньше, чем значение перенапряжения в такой реакции для образца исходного никеля, и меньше значения 215 мВ, полученного в работе [34] для микротрубок CuO , синтезированных по методике темплайт-синтеза, а также меньше значений 200 и 202 мВ, приведенных в работах [35, 36] для электрокаталитаторов на основе наноразмерных кристаллов оксида меди, полученных на поверхности пеноникеля путем электрохимического осаждения. По нашему мнению, данный эффект понижения перенапряжения обусловлен как высокой удельной поверхностью, так и особой морфологией полученного слоя оксида меди, содержащего открытые микрокапсулы со стенками из 1D-нанокристаллов, на поверхности которых наблюдается формирование микропузырьков водорода при меньшей концентрации растворенного водорода. Эти результаты, на наш взгляд, являются важным экспериментальным доказательством возможности создания эффективных электродов для электролиза воды на основе не только дорогостоящего пеноникеля, но и использованных в наших экспериментах пластин легкодоступного блочного никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Последовательное проведение на поверхности никеля реакций гальванического замещения атомов никеля в растворе CuCl_2 и гидролиза образующихся соединений с последующей их термической обработкой приводит к формированию на ней уникального 3D-массива 1D-нанокристаллов оксида меди. Данные нанокристаллы проявляют активные электрокаталитические свойства в реакции выделения водорода в щелочной области. Можно с уверенностью утверждать, что подобные образцы могут стать основой для создания новых наноконструктивных материалов и найти применение в качестве электродных материалов и других электрохимических устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсному центру “Нанотехнологии” Санкт-Петербургского государственного университета за выполненные исследования экспериментальных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-19-00370-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rajput A., Kundu A., Chakraborty B. // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8. № 10. P. 1698. <https://doi.org/10.1002/celec.202100307>
2. Stepniowski W., Misiolek W. // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 6. P. 379. <https://doi.org/10.3390/nano8060379>
3. Filipič G., Cvelbar U. // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. № 19. P. 194001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/19/194001>
4. Fritz-Popovski G., Sosada-Ludwikowska F., Köck A. et al. // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 807. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37172-8>
5. Gong S., Wu X., Zhang J. et al. // *CrystEngComm*. 2018. V. 20. № 22. P. 3096. <https://doi.org/10.1039/C8CE00203G>
6. Ding S., Tian Y., Jiu J. et al. // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 4. P. 2109. <https://doi.org/10.1039/C7RA12738C>
7. Zhou L., He Y., Jia C. et al. // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. № 9. P. 273. <https://doi.org/10.3390/nano7090273>
8. He G., Wang L. // *Ionics*. 2018. V. 24. № 10. P. 3167. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2513-7>
9. Li A., Song H., Wan W. et al. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 132. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.123>
10. Lu C., Wang J., Czioska S. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 46. P. 25875. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08365>
11. Nkhaili L., Narjis A., Agdad A. et al. // *Adv. Condens. Matter Phys.* 2020. V. 2020. P. 5470817. <https://doi.org/10.1155/2020/5470817>
12. Das P., Rajbhar M.K., Elliman R.G. et al. // *Nanotechnology*. 2019. V. 30. № 36. P. 365304. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab2018>
13. Liu Y., Jin Z., Tian X. et al. // *Electrochim. Acta*. 2019. V. 318. P. 695. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.06.067>
14. Lv Y., Shi B., Su X. et al. // *Mater. Lett.* 2018. V. 212. P. 122. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.120>
15. Abd-Elnaiem A.M., Abdel-Rahim M.A., Abdel-Latif A.Y. et al. // *Materials*. 2021. V. 14. № 17. P. 5030. <https://doi.org/10.3390/ma14175030>
16. Yuan W., Wu Y., Wang X. et al. // *J. Nanoparticle Res.* 2020. V. 22. № 5. P. 125. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04859-x>
17. Anantharaj S., Sugime H., Chen B. et al. // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 364. P. 137170. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137170>
18. He X., He R., Lan Q. et al. // *J. Nanomater.* 2016. V. 2016. P. 2127980. <https://doi.org/10.1155/2016/2127980>
19. Jafari A., Terohid S., Kokabi A. et al. // *J. Chem. Res.* 2020. V. 44. № 7–8. P. 471. <https://doi.org/10.1177/1747519819899068>
20. Sun J., Jia Y., Jing Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. № 1. P. 36. <https://doi.org/10.1134/S0036023608010063>
21. Yin Z., Chen F. // *J. Power Sources*. 2014. V. 265. P. 273. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.123>
22. Yuan L., Gao C., Zeng C. et al. // *Nano*. 2017. V. 12. № 10. P. 1750125. <https://doi.org/10.1142/S1793292017501259>
23. Brese N.E., O’Keeffe M., Ramakrishna B.L. et al. // *J. Solid State Chem.* 1990. V. 89. № 1. P. 184. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90310-T](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90310-T)
24. Cudennec Y., Riou A., GeHrault Y. et al. // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 151. P. 308. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8659>
25. Ho W., Tay Q., Qi H. et al. // *Molecules*. 2017. V. 22. P. 677. <https://doi.org/10.3390/molecules22040677>
26. Narang S.N., Kartha V.B., Pate N.D. // *Physica C*. 204. 1992. P. 8.
27. Jansanthea P., Saovakon C., Chomkitichai W. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 5. P. 667. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050089>
28. Plumelle P., Talwar D.N., Vandevyver M. // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 20. № 10. P. 4199. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.4199>

29. *Krasilin A.A., Gusarov V.V.* // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017. V. 8. P. 620.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-5-620-627>
30. *Красилин А.А., Гусаров В.В.* // *Журн. общей химии*. 2015. Т. 85. № 10. С. 1605. [*Krasilin A.A., Gusarov V.V.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. № 10. P. 2238.
<https://doi.org/10.1134/S1070363215100047>
31. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovov A.A. et al.* // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2020. V. 30 № 3. P. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.05.001>
32. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A.* // *J. Fluor. Chem.* 2015. V. 180. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.09.002>
33. *Tolstoy V.P., Gulina L.B.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. № 9. P. 1635.
<https://doi.org/10.1134/S1070363213090016>
34. *Dmitriev D.S., Martinson K.D., Popkov V.I.* // *Mater. Lett.* 2021. V. 305. P. 130808.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130808>
35. *Lotfi N., Farahani T.S., Yaghoubinezhad Y. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 26. P. 13296.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.208>
36. *Lotfi N., Shahrabi T., Yaghoubinezhad Y. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 848. P. 113350.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113350>